

Die Kristallstruktur des $\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{S}_4\text{Br}$

VON KONSTANTIN MARIOLACOS UND VLADIMÍR KUPČÍK

Mineralogisch-Kristallogr. Institut der Universität, D 3400 Göttingen-Weende, V.M. Goldschmidt-Str. 1, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 14. August 1974; angenommen am 18. Februar 1975)

Abstract. Orthorhombic, $P2_12_12_1$ (No. 19), $a_0 = 20.929$ (8), $b_0 = 10.440$ (5), $c_0 = 4.015$ (4) Å, $Z = 4$, $d_{\text{cal}} = 6.19$ g cm $^{-3}$. A statistical splitting for one Cu atom was found. The structure consists of $(\text{Bi}_2\text{S}_4)_\infty^{2-}$ and $(\text{Bi}_2\text{Br})_\infty^{2-}$ chains which run along the c axis. The Bi(1) and Bi(2) polyhedra are connected through Br atoms. $\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{S}_4\text{Br}$ was synthesized by the chemical transport method and is isotopic with $\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{S}_4\text{Cl}$.

Einleitung. Die Kristalle wurden nach der Methode des chemischen Transports hergestellt, wobei ein Verfahren von Rabenau & Rau (1969) angewandt worden ist. Als Ausgangsmaterial diente ein Gemisch (~ 150 mgr) aus Bi_2S_3 , Cu_2S , PbS im Mol-Verhältnis 1:1:2, als Transportmittel eine 0,1N HBr-Lösung und als Transportraum eine 14 cm lange Quarzampulle mit einem Innendurchmesser von 0,7 cm. Der Füllungsgrad betrug etwa 15%. Die abgeschmolzene Ampulle wurde in eine Stahlbombe eingeführt und das ganze System in einen Ofen gesetzt, der ein Temperaturgefälle zwischen den beiden Ampullenenden von etwa 15°C gewährleistete. Die mittlere Temperatur betrug $420 \pm 10^\circ\text{C}$. Nach einer Reaktionszeit von 12 Tagen wurde die Ampulle an der Luft abgekühlt und geöffnet. In der heissen Zone haben sich prismatische Kristalle von $\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{S}_4\text{Br}$ gebildet. Für die Strukturanalyse wurde ein Kristall mit den ungefähren Dimensionen $30 \times 20 \times 150 \mu$ verwendet. Die Daten wurden an einem automatischen vier-Kreis-Diffraktometer (STADI-4 der Fa. Stoe) mit Mo-Strahlung (Graphit Monochromator) gesammelt, womit auch die Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert wurden. Aufgrund der systematischen Aus-

lösungen ($h00$, $h = 2n + 1$; $0k0$, $k = 2n + 1$; $00l$, $l = 2n + 1$) liess sich die Raumgruppe $P2_12_12_1$ eindeutig bestimmen. Im Bereich $3^\circ < 2\theta < 65^\circ$ wurden insgesamt 1854 unabhängige Reflexe gesammelt, wobei ausser den üblichen Korrekturen eine Absorptionskorrektur ($\mu_{\text{Mo}} = 510$ cm $^{-1}$) vorgenommen wurde. 52 Reflexe mit einer Intensität kleiner als $2\sigma(I)$ sind als unbeobachtet behandelt worden. Es wurden individuelle Gewichte, $1/\sigma^2(F_o)$, verwendet, wobei die $\sigma(F_o)$ nach der Zählstatistik ermittelt wurden. Streuvermögen für neutrale Atome sind den *International Tables for X-Ray Crystallography* (1968) entnommen. Da das $\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{S}_4\text{Br}$ isotyp dem $\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{S}_4\text{Cl}$ (Lewis & Kupčik, 1974) ist, wurden die Atomkoordinaten des letzten als Ausgang für die Verfeinerung bei der vorliegenden Arbeit zugrunde gelegt. Atomparameter und Temperaturfaktoren sind mit Hilfe des Full-Matrix Least-Squares Programms *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) verfeinert worden. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 zusammengefasst. Der Zuverlässigkeitsfaktor $R = \sum\{|F_o| - |F_c|\} / \sum|F_o|$ beträgt 7,9% für alle Reflexe und 7,7% für nur die beobachteten. Während der Verfeinerung zeigte das Cu(1) Atom einen relativ hohen isotropen Temperaturfaktor ($> 5 \text{ \AA}^2$), die β_{33} Komponente des anisotropen Temperaturfaktors war sehr hoch ($\langle \bar{u}^2 \rangle = 0,46 \text{ \AA}^2$) und die thermische Schwingung liess sich nicht durch ein Ellipsoid, sondern durch ein Hyperboloid beschreiben. Diese Tatsachen haben uns dazu bewogen, eine Aufspaltung dieses Atoms in zwei Atomlagen vorzunehmen, die eine Besetzungsdichte von jeweils 0,5 haben und annähernd statistisch besetzt sind. Dadurch verbesserte sich der Zuverlässigkeitsfaktor zwar nur unwesentlich (0,1%), aber dafür ver-

Tabelle 1. Atomparameter, Temperaturfaktoren β_{ij} ($\times 10^5$), $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$, Besetzungsdichte

Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die jeweils letzten Dezimalstellen.

	x	y	z	N	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Bi(1)	0,19731 (4)	0,86016 (8)	0,33908 (24)	1,0	83 (1)	321 (6)	2328 (46)	-9 (2)	-6 (7)	-19 (16)
Bi(2)	0,12588 (3)	0,43409 (8)	0,26429 (23)	1,0	73 (1)	329 (6)	2206 (44)	-10 (2)	10 (7)	-8 (16)
Cu(1A)	0,04807 (33)	0,99051 (89)	0,30773 (274)	0,5	116 (13)	629 (74)	5175 (656)	35 (23)	-195 (77)	488 (200)
Cu(1B)	0,03789 (35)	0,01478 (91)	0,43496 (290)	0,5	132 (14)	634 (76)	5039 (606)	50 (25)	-134 (78)	-80 (200)
Cu(2)	0,03592 (15)	0,72319 (37)	0,77996 (112)	1,0	109 (6)	587 (31)	3345 (230)	9 (11)	-18 (33)	-56 (85)
Cu(3)	0,12673 (18)	0,12501 (36)	0,83350 (132)	1,0	202 (8)	324 (26)	5499 (303)	80 (12)	-439 (45)	-163 (87)
S(1)	0,07066 (21)	0,30524 (51)	0,75983 (172)	1,0	48 (7)	255 (37)	2427 (307)	-11 (13)	-73 (45)	25 (114)
S(2)	0,20394 (22)	0,11364 (52)	0,26777 (172)	1,0	67 (8)	270 (37)	2029 (306)	9 (14)	-82 (44)	-19 (108)
S(3)	0,10181 (22)	0,90880 (54)	0,75327 (186)	1,0	53 (8)	264 (36)	3193 (358)	-16 (13)	32 (48)	-79 (125)
S(4)	0,04061 (24)	0,61064 (52)	0,27821 (173)	1,0	89 (9)	243 (38)	2529 (355)	30 (15)	-5 (51)	-94 (115)
Br	0,19983 (9)	0,61103 (21)	0,76417 (75)	1,0	68 (3)	258 (15)	2643 (135)	-10 (6)	-33 (20)	62 (45)

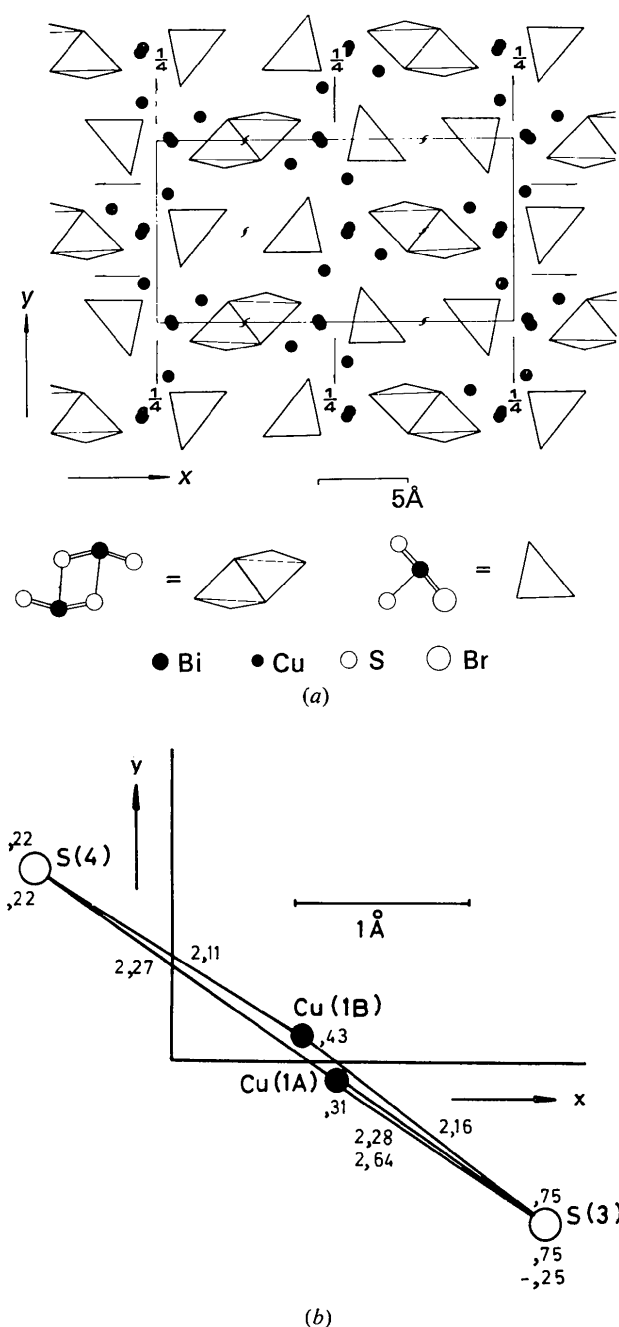


Fig. 1. (a) Schematische Darstellung der Struktur; Projektions-ebene (001). Die Aufspaltung des Cu(1) Atoms ist angedeutet. (b) Verdeutlichung der Aufspaltung von Cu(1); Die Darstellung ist massstabgerecht, die z-Koordinaten und die interatomaren Abstände sind angeführt.

hielten sich die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren der so entstandenen zwei Cu(1) Atome wie die der übrigen, wie die Tabelle 2 zeigt. Die Tabelle 3 gibt die beobachteten und berechneten Strukturfa-

toren wieder. Interatomare Abstände und Bindungswinkel enthält die Tabelle 4.*

Diskussion. Da das $\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{S}_4\text{Cl}$ interessante Koordinationsaspekte vor allem bei einem Cu Atom aufwies, wurde der Versuch unternommen, das Br Analogon herzustellen und dessen Struktur zu klären, um dadurch das Verhalten des entsprechenden Cu nachzuprüfen und den Einfluss des Halogenwechsels auf die Bi Koordination zu untersuchen. In der Fig. 1 ist die Struktur dargestellt. Das Bi(1) hat $(3+3+1)$ Nachbarn und sein Koordinationspolyeder kann als trigonales Antiprisma bezeichnet werden, das eine zusätzliche schwache Bindung zum Br Atom aufweist. Das Bi(2) ist von $(1+2+2)$ Atomen fast quadratisch pyramidal umgeben. Das Cu(1A) ist von seinen $(2+1)$ Nachbarn verzerrt trigonal planar koordiniert, während das Cu(1B) mit seinen zwei Schwefeln eine fast lineare Koordination bildet. Um das Cu(2) entsteht ein fast regelmässiges Tetraeder, während das Cu(3) mit seinen $(1+2+1)$ Nachbarn eine verzerrte trigonale Pyramide bildet. Um das Bi(1) bzw. Bi(2) Atom bilden sich $(\text{Bi}_2\text{S}_4)^{2-}$ bzw. $(\text{BiS}_2\text{Br})_2^{2-}$ Ketten, die parallel zu z-Richtung verlaufen. Die so gebildeten unendlichen Ketten verknüpfen sich derart, dass $(\text{Bi}_4\text{S}_8\text{Br}_2)_\infty^{6-}$ Ketten entstehen, deren Verknüpfung untereinander durch die Cu Polyeder erfolgt.

Abschliessend lässt sich sagen, dass das eigenartige Verhalten des Cu(1) Atoms, das bei der Strukturbestimmung von $\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{S}_4\text{Cl}$ festgestellt worden ist, durch die vorliegende Arbeit bestätigt wurde, und dass der Halogenwechsel keine wesentliche Änderung des Strukturaufbaues hervorgerufen hat.

Die Rechnungen wurden auf einem UNIVAC 1108 Computer in der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung in Göttingen durchgeführt. Der DFG danken wir für die Bereitstellung einiger Geräte. Ferner gilt unser Dank der Werkstatt der Mineralogischen Anstalten und insbesondere Herrn Baumbach für die Konstruktion und Herstellung der Züchtungsanlage.

* Tabellen 2, 3, 4 sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30951: 9 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III, 2. Aufl., Tabelle 3.3.1. Birmingham: Kynoch Press.
- LEWIS, J. JR & KUŘČIK, V. (1974). *Acta Cryst.* B30, 848–852.
- RABENAU, A. & RAU, H. (1969). *Philips Tech. Rev.* 30, 89.