

## SHORT COMMUNICATIONS

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-Editor; they will be published as speedily as possible.

Acta Cryst. (1976). B32, 2726

**Die Kristallstruktur von Germaniumdiselenid.** Von G. DITTMAR und HERBERT SCHÄFER, *Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, 61 Darmstadt, Hochschulstr. 4, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 17. März 1976; angenommen am 28. April 1976)

GeSe<sub>2</sub> is isotypic with H.T.-GeS<sub>2</sub>. The space group is  $P2_1/c$  with  $a=7.016$  (5),  $b=16.796$  (8),  $c=11.831$  (5) Å,  $\beta=90.65$  (5)°;  $Z=16$ . The final  $R$  value is 9.5%. The Ge-Se distances equal the sum (2.36 Å) of Pauling's tetrahedral radii.

## Einführung

Während vom Germaniumdisulfid bisher drei Modifikationen strukturell aufgeklärt sind (Zachariasen, 1936; Prewitt & Young, 1965; Dittmar & Schäfer, 1975, 1976) finden sich in der Literatur noch keine ähnlich gesicherten Angaben über das GeSe<sub>2</sub>. Diese Verbindung wurde zuerst von Ivanov-Emin (1940) beschrieben, der aus den erhaltenen Pulveraufnahmen auf eine Isotypie zum L.T.-GeS<sub>2</sub> schloss. Von Ch'ün-Hua, Pashinkin & Novoselova (1962) wurden aus den Elementen bei 1000°C gelbe Platten des Diselenids dargestellt. Die Röntgenaufnahmen dieser Substanz waren aber von geringer Qualität. Die Indizierung auf der Basis von Achsen ähnlich denen von Ivanov-Emin führte zu den Raumgruppen  $Pm\bar{m}n$  bzw.  $Pmn2_1$ . Dazu wurde vor allem auf Grund des blättrigen Habitus eine deformierte CdI<sub>2</sub>-Struktur vorgeschlagen. Bargeat, Le Roux & Brenac (1975) konnten das GeSe<sub>2</sub> nach verschiedenen Darstellungsmethoden gut kristallin erhalten. Wegen der extremen Spaltbarkeit und der leichten plastischen Deformierbarkeit der Kristalle gelang aber auch diesen Autoren keine eindeutige röntgenographische Charakterisierung. Aus der Indizierung der Pulverdiagramme schlossen sie auf ein orthorhombisches oder pseudoorthorhombisches Kristallsystem. Nach der Strukturauflösung des H.T.-GeS<sub>2</sub> (Dittmar & Schäfer, 1975), dessen physikalische Eigenschaften denen des GeSe<sub>2</sub> gleichen, vermuteten wir in dieser Verbindung eine ähnliche Tetraederschichtanordnung, zumal auch aus kristallchemischen Gründen eine Oktaederumgebung des Germaniums durch Selenatome sehr unwahrscheinlich ist.

## Darstellung

Nach Ch'ün-Hua, Pashinkin & Novoselova (1962) wurden in einer evakuierten Quarzampulle stöchiometrische Mengen der Elemente bei 1000°C umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde einem Temperaturgefälle von 550 auf 450°C ausgesetzt, ohne dass ein Transportmittel zugegeben wurde. Nach zwei Tagen hatten sich an der kälteren Zone gut ausgebildete, gelbe, blättrige Kristalle abgeschieden, die für eine Kristallstrukturbestimmung geeignet waren. Aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen ergaben sich die kristallographischen Daten der Tabelle 1, die sehr gut mit den von Bargeat, Le Roux & Brenac (1975) angegebenen Werten übereinstimmen.

## Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Atomlagen wurde ein plättchenförmiger Kristall an einem automatischen Stoe Stadi-Zweikreis-Diffraktometer (Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) vermessen. Die Reflexintensitäten wurden in

Tabelle 1. Kristallographische Daten des GeSe<sub>2</sub>

Raumgruppe: $P2_1/c$	
Elementarzelle	
$V = 1394,0$ Å <sup>3</sup>	$Z = 16$
$a = 7,016$ (3) Å	$M = 230,52$
$b = 16,796$ (8)	$D_x = 4,39$ g cm <sup>-3</sup>
$c = 11,831$ (5)	$D_m = 4,37$
$\beta = 90,65$ (5)°	$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 310,35$ cm <sup>-1</sup>

Tabelle 2. Atomparameter von GeSe<sub>2</sub>

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als

$$\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23}) \times 10^{-4}].$$

	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ge(1)	0,3442 (3)	0,1537 (1)	0,2209 (2)	258 (10)	132 (7)	255 (9)	-3 (6)	12 (7)	-33 (6)
Ge(2)	0,1717 (3)	0,1494 (1)	0,7773 (1)	144 (9)	171 (7)	241 (9)	9 (6)	14 (6)	-20 (6)
Ge(3)	0,8414 (3)	0,0008 (1)	0,7017 (2)	265 (10)	152 (7)	243 (9)	-2 (6)	20 (7)	-47 (7)
Ge(4)	0,6752 (3)	0,3090 (1)	0,2734 (2)	164 (9)	189 (8)	224 (9)	0 (6)	2 (6)	-22 (6)
Se(1)	0,6757 (3)	0,1770 (1)	0,2095 (2)	261 (11)	174 (8)	527 (13)	-88 (8)	29 (8)	8 (7)
Se(2)	0,2778 (3)	0,0357 (1)	0,1191 (2)	430 (12)	170 (7)	214 (8)	-28 (6)	36 (8)	-63 (7)
Se(3)	0,2305 (3)	0,1156 (1)	0,4002 (2)	473 (12)	217 (8)	190 (8)	-43 (6)	24 (8)	-76 (8)
Se(4)	0,1647 (3)	0,2559 (1)	0,1326 (1)	405 (11)	207 (8)	205 (8)	-18 (6)	-25 (7)	43 (7)
Se(5)	0,4278 (3)	0,3302 (1)	0,4028 (2)	188 (10)	429 (10)	205 (9)	-39 (7)	-2 (6)	-4 (7)
Se(6)	0,9199 (3)	0,3373 (1)	0,4048 (1)	182 (9)	365 (9)	207 (8)	0 (7)	-11 (6)	7 (7)
Se(7)	0,6751 (3)	0,3926 (1)	0,1145 (2)	423 (12)	240 (8)	213 (9)	18 (6)	-44 (8)	-54 (8)
Se(8)	0,1738 (3)	0,4779 (1)	0,1939 (2)	288 (11)	153 (7)	497 (12)	43 (7)	72 (8)	-2 (7)

der üblichen Weise für Weissenberggeometrie korrigiert. Reflexe, deren Intensitäten nach Abzug des Untergrunds negativ waren, wurden eliminiert. Es verblieben innerhalb

eines Winkelbereichs von  $2\theta \leq 60^\circ$  3330 unabhängige Reflexe. Der starken Absorption wurde durch eine Polyederkorrektur Rechnung getragen, nachdem der Kristall hierzu an einem optischen Zweikreisdiffraktometer vermessen und seine Flächen indiziert worden waren (Fig. 1).

Die Lösung der Struktur ging von den Atomparametern des H.T.-GeS<sub>2</sub> aus, die sich nach der Methode der kleinsten Quadrate direkt verfeinern ließen [Atomformfaktoren nach Cromer & Waber (1965)]. Unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome ergab sich ein endgültiger *R*-Wert von 9,5% (Gewicht  $w=1$  für alle Reflexe). Die erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle 2 aufgeführt. Eine mit diesen Atomlagen gerechnete Differenzfouriersynthese wies keine Maxima mehr auf. Alle Rechnungen wurden mit Hilfe der IBM 370/168-Version des Sheldrick-Programm-Systems durchgeführt (Sheldrick, 1975).\*

### Diskussion

In Übereinstimmung mit kristallchemischen Überlegungen liegt in der hier untersuchten Modifikation des GeSe<sub>2</sub> nicht die vermutete deformierte CdJ<sub>2</sub>-Struktur vor, sondern ein Tetraederschichtverband, wie er auch in der H.T.-GeS<sub>2</sub>-

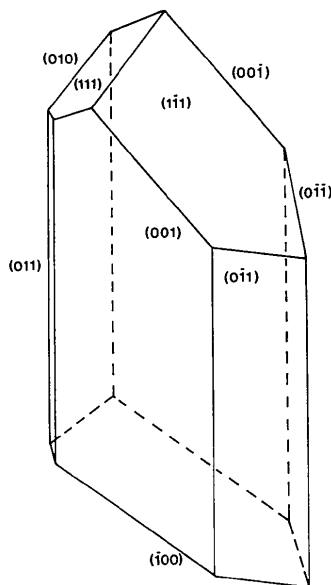


Fig. 1. Ausgebildete Flächen am GeSe<sub>2</sub>-Kristall.

Tabelle 3. Atomabstände ( $\pm 0,005 \text{ \AA}$ ) und Winkel ( $\pm 0,1^\circ$ ) im GeSe<sub>2</sub>

Bindungsabstände		Ge-Ge-Abstände					
Ge(1)-Se(1)	2,364	Ge(3)-Se(7)	2,367	Ge(1)-Ge(3)	3,049		
Ge(1)-Se(2)	2,363	Ge(3)-Se(3)	2,349	Ge(1)-Ge(4)	3,543		
Ge(1)-Se(3)	2,363	Ge(3)-Se(2)	2,369	Ge(3)-Ge(4)	3,508		
Ge(1)-Se(4)	2,365	Ge(3)-Se(8)	2,362	Ge(3)-Ge(2)	3,515		
Ge(2)-Se(4)	2,337	Ge(4)-Se(7)	2,346	Ge(1)-Ge(2)	3,587		
Ge(2)-Se(5)	2,347	Ge(4)-Se(6)	2,351	Ge(2)-Ge(4)	3,552		
Ge(2)-Se(6)	2,347	Ge(4)-Se(5)	2,354	Ge(2)-Ge(4)	3,602		
Ge(2)-Se(8)	2,355	Ge(4)-Se(1)	2,342				
Bindungswinkel am Ge		Bindungswinkel am Se					
Se(1)-Ge(1)-Se(2)	107,4	Se(7)-Ge(3)-Se(3)	107,7	Ge(1)-Se(2)-Ge(3)	80,2		
Se(1)-Ge(1)-Se(3)	116,0	Se(7)-Ge(3)-Se(2)	114,1	Ge(1)-Se(3)-Ge(3)	80,6		
Se(1)-Ge(1)-Se(4)	112,0	Se(7)-Ge(3)-Se(8)	110,7	Ge(1)-Se(1)-Ge(4)	97,7		
Se(2)-Ge(1)-Se(3)	99,4	Se(3)-Ge(3)-Se(2)	99,7	Ge(3)-Se(7)-Ge(4)	96,2		
Se(2)-Ge(1)-Se(4)	106,4	Se(3)-Ge(3)-Se(8)	108,2	Ge(3)-Se(8)-Ge(2)	96,3		
Se(3)-Ge(1)-Se(4)	114,2	Se(2)-Ge(3)-Se(8)	114,1	Ge(1)-Se(4)-Ge(2)	99,4		
Se(4)-Ge(2)-Se(5)	112,0	Se(7)-Ge(4)-Se(6)	113,7	Ge(2)-Se(6)-Ge(4)	98,3		
Se(4)-Ge(2)-Se(6)	113,4	Se(7)-Ge(4)-Se(5)	115,9	Ge(2)-Se(5)-Ge(4)	100,1		
Se(4)-Ge(2)-Se(8)	108,1	Se(7)-Ge(4)-Se(1)	107,9				
Se(5)-Ge(2)-Se(6)	99,0	Se(6)-Ge(4)-Se(5)	94,5				
Se(5)-Ge(2)-Se(8)	113,0	Se(6)-Ge(4)-Se(1)	113,6				
Se(6)-Ge(2)-Se(8)	111,4	Se(5)-Ge(4)-Se(1)	110,9				
Se-Se-Abstände im Tetraeder		Se-Se-Abstände zwischen den Schichten					
Se(1)-Se(2)	3,808	Se(7)-Se(3)	3,808	Se(4)-Se(6)	3,913	Se(7)-Se(5)	3,985
Se(1)-Se(3)	3,989	Se(7)-Se(2)	3,974	Se(4)-Se(5)	3,879	Se(7)-Se(6)	3,934
Se(1)-Se(4)	3,919	Se(7)-Se(8)	3,921	Se(4)-Se(8)	3,799	Se(7)-Se(1)	3,792
Se(2)-Se(3)	3,605	Se(3)-Se(2)	3,605	Se(6)-Se(5)	3,566	Se(5)-Se(6)	3,454
Se(2)-Se(4)	3,786	Se(3)-Se(8)	3,816	Se(6)-Se(8)	3,883	Se(5)-Se(1)	3,869
Se(3)-Se(4)	3,969	Se(2)-Se(8)	3,984	Se(5)-Se(8)	3,916	Se(6)-Se(1)	3,929
Se-Se-Abstände innerhalb der Schicht		Se-Se-Abstände innerhalb der Schicht					
Se(1)-Se(8)	3,685	Se(7)-Se(8)	3,886	Se(2)-Se(5)	3,576	Se(3)-Se(8)	3,838
Se(2)-Se(6)	3,619	Se(2)-Se(5)	3,576	Se(2)-Se(6)	4,157	Se(1)-Se(5)	4,026
Se(1)-Se(4)	3,798	Se(3)-Se(8)	3,838	Se(4)-Se(3)	3,530	Se(3)-Se(7)	3,999
Se(3)-Se(5)	3,861	Se(6)-Se(8)	3,883	Se(4)-Se(5)	3,606		

\* Die Liste der Strukturfaktoren ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31842: 21 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Modifikation gefunden wurde (Dittmar & Schäfer, 1975). Die Schichten bestehen aus  $\text{GeSe}_4$ -Zweiereinfachketten (Liebau, 1962), die über kantenverknüpfte Doppeltetraeder zweidimensional vernetzt sind. In Tabelle 3 sind die Abstände und Winkel zusammengestellt. Sie entsprechen weitgehend denen des isotypen Sulfids. Die gefundenen Ge-Se-Abstände von im Mittel  $2,356 \text{ \AA}$  stimmen mit der Summe der Tetraederradien nach Pauling für diese Elemente ( $2,36 \text{ \AA}$ ) überein.

#### Literatur

BURGEAT, J. P., LE ROUX, G. & BRENAC, A. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 325–327.  
 CH'ÜN-HUA, L., PASHINKIN, A. S. & NOVOSELOVA, A. V. (1962). *Russ. Inorg. Chem.* **7** (9), 1117–1119.

CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 DITTMAR, G. & SCHÄFER, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2060–2064.  
 DITTMAR, G. & SCHÄFER, H. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1188–1192.  
 IVANOV-EMIN, B. N. (1940). *Zh. Obshch. Khim.* **10**, 1813–1818.  
 LIEBAU, F. (1962). *Naturwissenschaften*, **49**, 481–491.  
 PREWITT, C. T. & YOUNG, H. S. (1965). *Science*, **149**, 535–538.  
 SHELDRIK, G. (1975). Cambridge, *SHELX-76-Instructions* (private Mitteilung).  
 ZACHARIASEN, W. H. (1936). *J. Chem. Phys.* **4**, 618–619.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 2728

**On the room-temperature structure of  $\text{Cs}_2\text{LiCr}(\text{CN})_6$ .** By M. R. CHOWDHURY,\* *Materials Physics Division, AERE Harwell, Oxon OX11 0RA, England*

(Received 31 March 1976; accepted 21 April 1976)

Neutron powder diffraction data rules out the space group  $P4_22_12$  for the room-temperature structure of  $\text{Cs}_2\text{LiCr}(\text{CN})_6$ , suggested by Ryan & Swanson [*Inorg. Chem.* (1974), **13**, 1681–1684]. Successful refinement of the structure has been achieved in a different space group, namely  $P4/mnc$ .

Since Wolberg (1969) synthesized cobalt dicaesium lithium hexacyanide,  $\text{Cs}_2\text{LiCo}(\text{CN})_6$ , and reported that the compound crystallizes in the highly symmetric cubic space group  $Fm\bar{3}m$ , considerable interest has been focused on the structure of the series  $\text{Cs}_2\text{LiM}(\text{CN})_6$  ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ). One of the objectives of these structural investigations has been the accurate determination of the M–C and C–N bond lengths in an isostructural series, which could then be used to formulate M<sup>III</sup>–CN bonding theories (see, for example, Swanson & Ryan, 1973; Ryan & Swanson, 1974). On the basis of an X-ray single-crystal study, Swanson & Ryan (1973) reported that at room temperature the Mn and the Fe compounds are isostructural with Wolberg's structure, in which the transition metal and the lithium atoms occupy octahedral sites while the Cs atoms occupy tetrahedral sites; the Cr compound, on the other hand, was found to have a tetragonal structure at room temperature. From the observed systematic absences they suggested the space group  $P4_22_12$  for the structure. In a later publication (Ryan & Swanson, 1974) the authors reported confirmation of the tetragonal cell [ $a = 7.600$  (3) and  $c = 10.778$  (3)  $\text{Å}$ ;  $Z = 2$ ] and the space group. But they did not succeed in refining the structure in their chosen space group  $P4_22_12$ . The compound is known to undergo a phase transition at  $\sim 350 \text{ K}$  becoming isostructural with the room-temperature phase of Mn, Fe and Co compounds. In this note we report that neutron powder diffraction data, collected on the PANDA diffractometer at AERE Harwell, completely rule out the possibility of the space group  $P4_22_12$  for the room-temperature structure of the Cr compound. Detailed analysis of the neutron powder data will

be reported in another paper (Chowdhury, Wedgwood, Chadwick & Wilde, 1977), where we show that the room-temperature tetragonal structure is related to the high-temperature cubic phase by rotations of the  $\text{Cr}(\text{CN})_6$  octahedra about the tetragonal  $c$  axis.

The systematic absences consistent with the space group  $P4_22_12$  are  $00l: l = 2n + 1$  and  $h00: h = 2n + 1$ . Our neutron powder profile does not exhibit any of the reflexions of these forbidden groups; in addition, no positive evidence of reflexions of the type  $0kl: k + l = 2n + 1$  and  $hhl: l = 2n + 1$  can be found in the observed profile. It should, however, be pointed out that one cannot be absolutely certain about the systematic absences in a powder profile because of the occurrence of overlapping peaks – especially at high angles.

It can reasonably be expected that the atomic arrangements in the room-temperature phase would be closely related to the corresponding ones in the high-temperature cubic phase. One is thus led to opt for the following setting for the positional coordinates with  $P4_22_12$  as the space group (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1952):

Cr	0, 0, 0;	Li	0, 0, $\frac{1}{2}$ ;	Cs	0, $\frac{1}{2}$ , $z$
C(1)	0, 0, $z$ ;	C(2)	$x, x, 0$ ;	C(3)	$x, -x, 0$
N(1)	0, 0, $z$ ;	N(2)	$x, x, 0$ ;	N(3)	$x, -x, 0$ .

One can immediately see that in this setting the  $\text{Cr}(\text{CN})_6$  octahedron is allowed to distort only along the three octahedral axes (*i.e.* along  $[001]$ ,  $[110]$  and  $[\bar{1}10]$ , which in terms of the high-temperature cubic cell correspond to  $[001]$ ,  $[100]$  and  $[010]$  respectively); it does not permit any rotation or tilt of the octahedron with respect to its cubic phase position.

Since it is known that the structure is tetragonal (Ryan &

\* On attachment from J. J. Thomson Physical Laboratory, University of Reading.