

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 325

**Neue ternäre halbleitende Phosphide  $MgGeP_2$ ,  $CuSi_2P_3$  und  $CuGe_2P_3$ .** Von O. G. FOLBERTH und H. PFISTER, *Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke A. G., Erlangen, Deutschland*

(Eingegangen am 20 Juli 1960 und wiedereingereicht am 15 September 1960)

Vor einigen Jahren wurde erstmals über Verbindungen der Art  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  berichtet (Folberth & Pfister, 1956; Goodman, 1957). Diese Verbindungen kristallisieren grösstenteils im tetragonalen Chalkopyrit-Gitter ( $E1_1$ -Typ) (Pfister, 1958). Es konnte nun eine weitere, bisher noch nicht bekannte Verbindung dieser Art hergestellt werden, nämlich  $MgGeP_2$ . Diese Verbindung nimmt bezüglich der Kristallstruktur eine entsprechende Sonderstellung ein wie die Verbindung  $ZnSnAs_2$ , über die kürzlich berichtet wurde (Folberth & Pfister, 1960). Sie kristallisiert in einem Zinkblendegitter, in dem die Mg- und die Ge-Atome im Kationen-Teilgitter statistisch verteilt sind. Die Bestimmung der Gitterkonstanten ergab den Wert  $a = 5,65_2$  Å. Diese Gitterkonstante stimmt bis auf 2% mit dem Wert überein, der sich — bei einer statistischen Besetzung des einen flächenzentrierten Teilgitters mit Mg- und Ge-Atomen — aus den kovalenten Tetraederradien (Pauling & Huggins, 1934) errechnen lässt. Die relativen Reflexintensitäten von  $MgGeP_2$  sind mit einem Zählrohr-Interferenzgoniometer gemessen worden. Sie stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den berechneten Werten dieser 'ungeordneten Zinkblendestruktur' überein.

Für die Verbindungen  $CdGeP_2$  und  $ZnSiAs_2$  mit Chalkopyritstruktur (Goodman, 1957) sind die Gitterkonstanten bestimmt worden. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 1 zusammen mit den Gitterkonstanten der übrigen bisher bekannten  $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen angegeben.

Das Auftreten der Zinkblendestruktur bei  $MgGeP_2$  lässt sich ebensowenig wie bei  $ZnSnAs_2$  auf Grund der kovalenten Atomradienverhältnisse verstehen. Es ist vielmehr zu bedenken, dass die Verbindungen mit Zinkblendestruktur — bzw. ähnlichen Tetraederstrukturen — weit ionogener sind als bisher meist angenommen wurde (Folberth, 1960). Um diese Bindungsverhältnisse zu berücksichtigen empfiehlt es sich, neben der rein kovalenten Bindung auch die rein ionogene Bindung in die Diskussion einzubeziehen. In Tabelle 1 sind die Radienverhältnisse  $r_A/r_B$  der  $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen wiedergegeben, und zwar sind die Quotienten der kovalenten Tetraeder-Radien (Pauling & Huggins, 1934)  $(r_A/r_B)_{cov}$

denen der Ionenradien (Pauling, 1960)  $(r_A/r_B)_{ion}$  gegenübergestellt. In der letzten Spalte ist die Differenz  $(r_A/r_B)_{ion} - (r_A/r_B)_{cov}$  aufgetragen. Das Verhältnis der Ionenradien ist bei allen Verbindungen grösser als das Verhältnis der kovalenten Atomradien. Dies bringt zum Ausdruck, dass die Polarisation der  $A^{II}-C^V$ -Valenzen jeweils grösser ist als diejenige der  $B^{IV}-C^V$ -Valenzen. Für die beiden im Zinkblendegitter kristallisierenden Verbindungen  $ZnSnAs_2$  und  $MgGeP_2$  ist die Differenz der Radienverhältnisse und damit der Unterschied in der Polarisation der beiden auftretenden Valenzen am geringsten. Dadurch wird, wie bereits früher erörtert (Folberth & Pfister, 1960), das Auftreten der 'ungeordneten Zinkblendestruktur' gegenüber der Chalkopyritstruktur begünstigt.\* Trotz des intermediären Bindungscharakters dieser Verbindungen ergeben sich die Abstände nächster Nachbarn, bzw. die Gitterkonstanten nach wie vor in guter Näherung aus den kovalenten Atomradien (Folberth, 1960). Dementsprechend nimmt auch die tetragonale Verzerrung der in Tabelle 1 angeführten Verbindungen des Chalkopyrit-Typs im wesentlichen mit wachsendem Verhältnis der kovalenten Atomradien  $(r_A/r_B)_{cov}$  zu.

Eine entsprechende ungeordnete Zinkblendestruktur, wie sie bei  $MgGeP_2$  auftritt, wurde auch bei den Verbindungen  $CuGe_2P_3$  und  $CuSi_2P_3$  gefunden. Diese beiden Verbindungen gehören zu einer u. W. bisher noch nicht als existent nachgewiesenen neuen Gruppe von Halbleitern der allgemeinen Art  $A^I B_2^{IV} C_3^V$ . Man kann sie sich durch Quersubstitution (Goodman, 1958) aus den  $A^{II} B^{IV}$ -Verbindungen derart abgeleitet denken, dass jeweils drei  $A^{III}$ -Atome durch ein  $A^I$ -Atom und zwei  $B^{IV}$ -Atome ersetzt werden. Die Zahl der Valenzelektronen pro Atom bleibt dabei im Mittel erhalten, so dass bei diesen ternären Verbindungen nach der erweiterten Grimm-Sommerfeldschen Regel (Folberth & Pfister, 1956) eine Kristallstruktur mit Tetraederkoordination zu erwarten ist.

Für die Gitterkonstante von  $CuGe_2P_3$  wurde  $a = 5,37_5$  Å, für die von  $CuSi_2P_3$   $a = 5,25$  Å gefunden. Aus den kovalenten Tetraeder-Radien (Pauling & Huggins, 1934) ergeben sich unter Zugrundelegung einer ungeordneten Zinkblendestruktur mit einem Kationen-Teilgitter, das statistisch zu einem Drittel mit Cu- und zu zwei Dritteln mit Ge- bzw. Si-Atomen besetzt ist, Gitterkonstantenwerte, die bis auf etwa 2% mit den gemessenen Gitterkonstanten übereinstimmen.

\* Für  $ZnSnAs_2$  konnte dieses Verhalten bereits mit Hilfe der kovalenten Näherung (Folberth, 1958) verständlich gemacht werden (Folberth & Pfister, 1960).

Tabelle 1. *Strukturparameter der  $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen*

	Struktur-Typ	$a$	$c/a$	$(r_A/r_B)_{ion}$	$(r_A/r_B)_{cov}$	$(r_A/r_B)_{ion} - (r_A/r_B)_{cov}$
$ZnSnAs_2$	Zinkblende	$5,85_1$	—	1,04	0,94	0,10
$MgGeP_2$	Zinkblende	$5,65_2$	—	1,23	1,15	0,08
$ZnGeP_2$	Chalkopyrit	5,46	1,97	1,40	1,07	0,33
$ZnGeAs_2$	Chalkopyrit	5,67	1,96 <sub>7</sub>	1,40	1,07	0,33
$CdSnAs_2$	Chalkopyrit	$6,09_2$	1,95 <sub>7</sub>	1,37	1,06	0,31
$ZnSiAs_2$	Chalkopyrit	$5,60_8$	1,94 <sub>2</sub>	1,81	1,12	0,69
$ZnSiP_2$	Chalkopyrit	$5,39_8$	1,93 <sub>4</sub>	1,81	1,12	0,69
$CdGeAs_2$	Chalkopyrit	$5,94_2$	1,88 <sub>9</sub>	1,83	1,21	0,62
$CdGeP_2$	Chalkopyrit	$5,73_8$	1,87 <sub>8</sub>	1,83	1,21	0,62

Während bei den meisten  $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen der geordnete Zustand, also das Chalkopyrit-Gitter auftritt, ist bei den  $A^{II}B_3^{IV}C_3^V$ -Verbindungen mit einem Atomverhältnis  $A^{II}:B^{IV}$  von 1:2 ein Ordnungszustand im Kationen-Teilgitter weniger wahrscheinlich. Dies dürfte ein Grund dafür sein, dass nur einige wenige der theoretisch denkbaren  $A^{II}B_2^{IV}C_3^V$ -Verbindungen existieren, jeweils mit ungeordneter Zinkblendestruktur.

Die Verbindungen  $MgGeP_2$ ,  $CuSi_2P_3$  und  $CuGe_2P_3$ , über die hier berichtet wurde, sind durch Zusammenschmelzen der Komponenten in abgeschlossenen Quarzampullen hergestellt worden. Sie haben durchweg Halbleiter-Charakter, worüber im einzelnen später berichtet werden wird.

Wir danken Frau Dr. Giesecke für die Herstellung und Auswertung der Röntgenaufnahmen.

*Acta Cryst.* (1961). **14**, 326

**Crystallographic data of various lower polypeptides.** By YOSHIO SASADA, KIYOE TANAKA, YORIKO OGAWA and MASAO KAKUDO, *Institute for Protein Research, Osaka University, Kita-ku, Osaka, Japan*

(Received 17 September 1960)

In order to obtain some information of fundamental spatial configuration of amino acid residues in crystalline part of collagen, the simplest crystalline substrate of collagenase with very high degree of substrate specificity, benzyloxycarbonyl-glycyl-L-prolyl-L-leucyl-glycyl-L-proline, has been taken up (Nagai & Noda, 1959; Nagai, Sakakibara, Noda & Akabori, 1960; Sakakibara & Nagai, 1960). X-ray examination showed that this crystal has at least three modifications (Sasada & Kakudo, 1960).

Related polypeptides with smaller size were also systematically synthesized to compare features of molecular structure (Sakakibara & Nagai, 1960), and X-ray investigation has been made on the crystallographic data of these compounds; i.e. benzyloxycarbonyl-glycyl-L-prolyl-L-leucyl-glycine (I), benzyloxycarbonyl-glycyl-L-prolyl-L-leucine (II), benzyloxycarbonyl-glycyl-L-proline (III) and benzyloxycarbonyl-glycine (IV). The lattice constants and space groups were obtained from oscillation and Weissenberg photographs. Accurate measurements were made by proportional counting technique using single crystal orienter of G.E. XRD-6, the determinations being made on the basis of one crystal setting for each species. The errors of these data are estimated to be within  $\pm 0.02$  Å in linear parameters.

## Literatur

- FOLBERTH, O. G. (1958). *Z. f. Naturforsch.* **13a**, 856.  
 FOLBERTH, O. G. (1960). *Z. f. Naturforsch.* **15a**, 425.  
 FOLBERTH, O. G. & PFISTER, H. (1956). *Vortrag am Internat. Coll. über 'Halbleiter und Phosphore'*, S. 474. Braunschweig: Vieweg.  
 FOLBERTH, O. G. & PFISTER, H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 199.  
 GOODMAN, C. H. L. (1957). *Nature, Lond.* **179**, 828.  
 GOODMAN, C. H. L. (1958). *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 305.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 514. London: Oxford Univ. Press.  
 PAULING, L. & HUGGINS, M. L. (1934). *Z. Kristallogr.* **87**, 205.  
 PFISTER, H. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 221.

(I) crystallizes in needle from methanol solution, (II) in needle from methanol solution, (III) in rectangular platelet from ethyl acetate solution and (IV) in block from aqueous solution. Results are listed in Table 1.

It is observed that the one axis of the unit cell increases by about 5 Å when one amino acid residue is added, if the *c* axis of the dipeptide is halved for the sake of comparison to the cell containing four molecules. This suggests that the molecules in the crystal of each compound are of extended form.

We wish to express our thanks to Prof. S. Akabori and Dr S. Sakakibara of this Institute for continued encouragement and supplying the materials.

## References

- NAGAI, Y. & NODA, H. (1959). *Biochim. Biophys. Acta*, **34**, 298.  
 NAGAI, Y., SAKAKIBARA, S., NODA, H. & AKABORI, S. (1960). *Biochim. Biophys. Acta*, **37**, 567.  
 SAKAKIBARA, S. & NAGAI, Y. (1960). *Bull. Chem. Soc. Japan*. (In press.)  
 SASADA, Y. & KAKUDO, M. (1960). (Unpublished.)

Table 1. *Crystallographic data*

	I	II	III	IV
	$C_{23}H_{32}O_7N_4$	$C_{21}H_{29}O_6N_3$	$C_{15}H_{18}O_5N_2$	$C_{10}H_{11}O_4N$
<i>a</i> (Å)	13.62	10.22	9.50	11.56
<i>b</i> (Å)	27.58	22.18	—	10.33
<i>c</i> (Å)	6.58	9.66	35.16	9.22
$\beta$ (°)	—	—	—	103.8
$D_m$ (g.cm. <sup>-3</sup> )	1.30	1.28	1.30	1.33
$D_c$ (g.cm. <sup>-3</sup> )	1.28	1.27	1.28	1.30
Space group	$P2_12_12_1$	$P22_12_1$	$P4_12_12$	$P2_1/c$
<i>Z</i>	4	4	8	4