

CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.
 DOUGILL, M. W. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 5471.
 HAZEKAMP, R., MICHELSEN, T. & VOS, A. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 539.

MCGEACHIN, H. MCD. & TROMANS, F. R. (1961). *J. Chem. Soc.* p. 4777.
 WIEGERS, G. A. & VOS, A. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 562.
 WILSON, A. & CARROL, D. F. (1960). *J. Chem. Soc.* p. 2548.

Acta Cryst. (1963). **16**, 153

Kristallstruktur von $ZnSnAs_2$. Von H. PFISTER, *Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen, Deutschland*
 (Eingegangen am 24. Juli 1962)

Über die Struktur von $ZnSnAs_2$ ist bereits von Folberth & Pfister (1960) berichtet worden. Neuerdings haben wir an weiteren Proben Röntgenuntersuchungen durchgeführt, die auch auf höhere Temperaturen ausgedehnt wurden. Dabei zeigte sich, dass bei etwa 635 °C. eine Strukturumwandlung erfolgt* und dass entgegen früheren Annahmen erst oberhalb dieser Temperatur eine ungeordnete Zinkblendestruktur vorliegt, bei der das Kationen-Teilgitter statistisch mit Zn- und Sn-Atomen besetzt ist. Unterhalb dieser Umwandlungstemperatur findet man zwar dieselben Reflexe wie bei der Hochtemperatur-Modifikation, es treten aber ausserdem noch einige sehr schwache Linien auf. Das Reflexdiagramm der Tieftemperaturmodifikation lässt sich einer Chalkopyritstruktur ($E1_1$ -Typ) mit dem speziellen Achsenverhältnis $c/a=2$ und einer Gitterkonstanten $a=5,851+$

0,001 Å zuordnen. Bei diesem Achsenverhältnis sind alle stärkeren Reflexe sowohl nach ihrer Lage als auch praktisch nach ihrer Intensität mit den Linien eines Zinkblendegitters identisch, es treten aber darüber hinaus noch die beobachteten sehr schwachen Reflexe auf.

Der Parameter x , der die Atomlage des Sn-Atoms bestimmt, lässt sich aus den Atomradien der Zn-, Sn- und As-Atome berechnen. Es ergibt sich ein Wert $x=0,237$.

In Tabelle 1 sind die beobachteten Reflexintensitäten von $ZnSnAs_2$ und die für den Parameterwert $x=0,237$ und $x=0,25$ berechneten Reflexintensitäten der Chalkopyritstruktur mit $c/a=2$ einander gegenübergestellt. Die Reflexintensitäten wurden mit einem Zählrohr-Goniometer gemessen. Die Berechnung erfolgte nach der üblichen Intensitätsformel für Pulveraufnahmen. Die Grösse des Parameters x macht sich nur in den Intensitäten der Reflexe mit $l=2n-1$ empfindlich bemerkbar. Für $x=0,237$ besteht im Rahmen der Messgenauigkeit Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Intensitäten. Die mittlere Abweichung bei den Reflexen mit $l=2n-1$, die sehr schwach sind, ist hierbei 10%, während für $x=0,25$ die mittlere Abweichung etwa 50% beträgt.

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur, bei der die geordnete Chalkopyritstruktur in eine ungeordnete Zinkblendestruktur übergeht, wurden mit einer Unicam-Kammer Hochtemperaturaufnahmen angefertigt, und es wurde das Verschwinden der schwachen Linien verfolgt. Die Eichung der Proben temperatur in der Kammer wurde mit Hilfe der Gitterkonstantenänderung von Ag-Proben durchgeführt. Dabei ergab sich eine Umwandlungstemperatur von 635 ± 10 °C. Die im Zinkblendegitter kristallisierende Hochtemperaturmodifikation hat bei 640 °C. eine Gitterkonstante $a=5,880$ Å. An einer auf Zimmertemperatur abgeschreckten Probe wurde ein Wert $a=5,851 \pm 0,001$ Å ermittelt, der identisch ist mit dem a -Wert der Tieftemperaturmodifikation.

Für die Überlassung von Proben bin ich Herrn R. Maier sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Y. Uzel danke ich für die Auswertung der Röntgen-Aufnahmen.

Literatur

FOLBERTH, O. G. & PFISTER, H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 199.

Tabelle 1. Vergleich der beobachteten Reflexintensitäten der Tieftemperaturmodifikation von $ZnSnAs_2$ mit den für die Parameterwerte $x=0,237$ und $x=0,25$ berechneten Intensitäten

hkl	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	
		$x=0,237$	$x=0,25$
101	3,3	4,0	5,9
112	100	100	100
103	3,2	2,7	1,9
200/004	1,4	1,1	1,1
211	3,9	3,1	2,1
213/105	2,3	2,0	2,0
220/204	73	71,4	71,7
301	1,1	1,0	0,5
312/116	46	42,4	42,6
303/215	—	0,7	1,0
224	—	0,4	0,3
321/107	—	0,4	0,8
323/305	1,1	1,0	0,6
400/008	11	10,8	11,0
411/217	1,0	0,9	0,6
332/316	16	16,1	16,4
325/413	—	1,1	0,6
420/404/208	—	0,5	0,3
109/307	—	0,3	0,2
415	—	0,4	0,2
424/228	20	21,5	22,0

* Eine Strukturumwandlung bei dieser Temperatur ist erstmals von Herrn R. Maier in unserem Laboratorium mit Hilfe der thermischen Analyse gefunden worden.