

SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1978). A34, 143–156.

Acta Cryst. (1978). B34, 1322–1323

Verfeinerung der Struktur von Germanium(II)-sulfid, GeS

VON G. BISSERT UND K.-F. HESSE

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Kiel, D 2300 Kiel 1, Olshausenstrasse 40–60, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 27. Juni 1977; angenommen am 29. November 1977)

Abstract. GeS, orthorhombic, $a_o = 10.470$ (2), $b_o = 4.297$ (1), $c_o = 3.641$ (1) Å, $V = 163.81$ Å³, $D_x = 4.242$ g cm⁻³, $Z = 4$. Space group *Pnam* (No. 62). The crystal structure of GeS has been previously studied by Zachariasen [*Phys. Rev.* (1932), 40, 917–922]. The results presented here are based on a more extensive set of X-ray data (234 independent F_o 's). The layered structure is developed parallel to the (100) plane. Ge–S distances are $(3 \times) 2.441$ (2) and $(2 \times) 3.270$ (2) Å in the layers and $(1 \times) 3.278$ (3) Å between the layers.

Einleitung. Die Kristallstruktur von GeS wurde von Zachariasen (1932) bestimmt. Zur Verfeinerung dieser Struktur wurden Einkristalle durch Transportreaktion aus den Elementen bei 615 und 500°C nach der von Nitsche (1967) beschriebenen Methode gezüchtet. Die erhaltenen Kristalle sind in *c*-Richtung gestreckt und

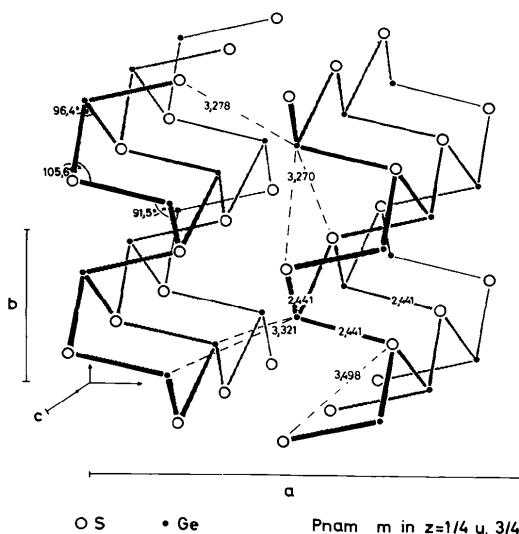


Fig. 1. Dreidimensionale Darstellung der Kristallstruktur von GeS. Atomabstände in Å mit mittleren Fehlern von $2-3 \times 10^{-3}$ Å. Bindungswinkel in Grad (Standardabweichung 0,1°).

fasern schon bei geringer Druckanwendung in dieser Richtung auf. Von einem Einkristall der Grösse $0,05 \times 0,07 \times 0,45$ mm wurden Röntgenbeugungsintensitäten mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,7107$ Å) an einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer der Firma Philips (PW 1100) nach der θ - 2θ -Methode gemessen und die Gitterkonstanten verfeinert (Hornstra & Vossers, 1973/74). Erfasst wurden alle Beugungsintensitäten im Bereich $\theta < 30^\circ$ für *hkl* und $\bar{h}\bar{k}l$. Es wurde eine Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrektur ($\mu = 203,2$ cm⁻¹) vorgenommen, wobei die Absorptionskoeffizienten aus der Kristallform nach dem Verfahren von Gauss mit $4 \times 4 \times 4$ Integrationsstützpunkten berechnet wurden (Busing & Levy, 1957). Durch Mittelung von Reflex und Gegenreflex konnten 264 unabhängige Reflexe erhalten werden, wovon 30 kleiner als $3\sigma(F_o)$ waren. σ is der Fehler auf Grund der Zählstatistik (Stout & Jensen, 1968). Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren und der Bewichtung $w = 1/\sigma^2$ konvergierte für die 234 Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(F_o)$ bei einem unbewichteten *R*-Wert von $R = 0,039$, und einem bewichteten von $R_w = 0,047$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - S_q|F_c|)^2]^{1/2} / (\sum wF_o^2)^{1/2}$, $S_q = \text{Angleichungsfaktor}$). Wenn die Reflexe mit $|F_o| < 3\sigma$ in die Verfeinerung mit einbezogen wurden, so ergaben sich für unbewichteten und bewichteten *R*-Wert 0,048 beziehungsweise

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für GeS ($\times 10^4$), in Klammern Standardabweichungen

Ge und S besetzen die spezielle Punktlage 4(c) der Raumgruppe *Pnam* $\pm(x, y, \frac{1}{4}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4})$. Für die anisotropen Temperaturfaktoren gilt dementsprechend

$$T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12})].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}
Ge	6220 (1)	6270 (3)	17 (1)	103 (6)	107 (8)	-13 (2)
S	8491 (2)	4989 (8)	15 (2)	96 (12)	140 (18)	1 (5)

0,050.* Auf eine Extinktionskorrektur wurde verzichtet, da bei einer Verfeinerung ohne die drei stärksten Reflexe 400, 002 und 402 die Lageparameter innerhalb der Fehlergrenzen blieben und nur der R -Wert von 0,039 auf 0,029 sank, während die Temperaturfaktoren geringfügig anstiegen. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren der Verfeinerung mit allen Reflexen ($F_o > 3\sigma$) sind Tabelle 1 zu entnehmen. Abstände und Winkel sind in Fig. 1 eingetragen.

Diskussion. Das zunehmende Interesse, das Germanium(II)-sulfid bei physikalisch-technischen Untersuchungen findet (Schulz, 1975; Gregora, Velický & Závětová, 1976; Hulliger, 1977), liess es wünschenswert erscheinen, die Struktur mit den inzwischen verbesserten Untersuchungsmethoden zu verfeinern.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, verlaufen in der GeS-Elementarzelle zwei GeS-Schichten parallel zu (100). Sie gehen gemäss der Raumgruppe $Pnam$ durch die Gleitspiegelebene a symmetrisch auseinander hervor. Im Vergleich zur NaCl-Struktur, aus der Zachariassen (1932) die GeS-Struktur herleitete, sind die Schichten stark gewellt wie in den isotypen IV-VI-Strukturen GeSe, SnS und SnSe (Dutta & Jeffrey, 1965). Die Oktaederkoordination der Kationen des NaCl-Typs ist beim GeS zu einer 3+3-Koordination verzerrt, wobei die drei längeren Ge-S-Abstände höchstens noch als sehr schwache Ge-S-Bindungen betrachtet werden können.

* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33234: 4 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Auf die anisotropen Temperaturfaktoren würde sich eine Extinktionskorrektur auswirken. Deshalb kann nur mit Vorbehalt gesagt werden, dass die thermischen Schwingungen des Schwefelatoms innerhalb der Fehlergrenzen isotrop sind. Die mittleren Schwingungsamplituden betragen 0,097 (7), 0,095 (6) und 0,098 (6) Å. Dagegen ist die Schwingung von Germanium deutlich anisotrop mit den mittleren Schwingungsamplituden von 0,112 (3) Å \parallel [001] und 0,081 (4) bzw. 0,085 (3) Å in der (001)-Ebene.

Wir danken Herrn Professor Dr Liebau für hilfreiche Diskussionen, Frau I. Pallas für die Bereitstellung und Anpassung von Rechenprogrammen, dem Rechenzentrum der Universität Kiel für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und Frau S. Melzer für die Durchführung technischer Arbeiten.

Literatur

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.
 DUTTA, S. N. & JEFFREY, G. A. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1363–1366.
 GREGORA, I., VELICKÝ, B. & ZÁVĚTOVÁ, M. (1976). *J. Phys. Chem. Solids*, **37**, 785–794.
 HORNSTRA, J. & VOSSERS, H. (1973/74). *Philips Tech. Rundsch.* **33**, **3**, 65–78.
 HULLIGER, F. (1977). *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*, pp. 87–95. Dordrecht and Boston: Reidel.
 NITSCHKE, R. (1967). *Fortschr. Mineral.* **44**, 231–287.
 SCHULZ, H. (1975). Persönliche Mitteilung. Max-Planck-Institut für Festkörperphysik, Stuttgart.
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-Ray Structure Determination*, p. 457. New York: Macmillan.
 ZACHARIASEN, W. H. (1932). *Phys. Rev.* **40**, 917–922.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1323–1326

Scandium Hydrogenselenite

BY JUSSI VALKONEN AND MARKKU LESKELÄ

Department of Chemistry, Helsinki University of Technology, Otaniemi, SF-02150 Espoo 15, Finland

(Received 2 November 1977; accepted 27 November 1977)

Abstract. $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$, monoclinic, Cc (No. 9), $a = 11.130$ (2), $b = 9.506$ (4), $c = 7.598$ (2) Å, $\beta = 97.59$ (2)°, $V = 796.97$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.58$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 145.3$ cm⁻¹, $R = 0.031$ for 1109 reflections. The structure consists of octahedrally coordinated Sc atoms linked together by SeO_3 groups.

Introduction. $\text{Sc}(\text{HSeO}_3)_3$ was first prepared by Nilson (1880). Its powder diffraction data and thermal behaviour were recently recorded by Znamenskaya & Komissarova (1973). The present structure analysis is part of a systematic investigation of rare-earth sulphates, selenates and selenites in our laboratory.