

Zinkblende- und Wurtzitüberstrukturen bei ternären Chalkogeniden der Zusammensetzung $1_24_6_3$

Von

Erwin Parthé* und Jorge Garin

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, Genf,
Schweiz, und School of Metallurgy and Materials Science, University of
Pennsylvania, Philadelphia, USA

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Januar 1971)

Zinkblende and Wurtzite Superstructures with Ternary Chalcogenides of Composition $1_24_6_3$

Earlier literature data on the structure of Cu_2GeSe_3 and the low temperature modification of Cu_2GeS_3 could not be corroborated. Both compounds crystallize in an orthorhombic superstructure of zincblende with 2 formula units per cell (space group $\text{Imm}2$). The point positions for Cu_2GeSe_3 were obtained from single crystal intensity data collected on an automatic diffractometer. An orthorhombic superstructure of wurtzite was found with the high temperature modification of Cu_2SiS_3 (space group $\text{Cmc}2_1$ with 4 formula units per cell). The two new structures belong to the normal tetrahedral structures. According to the tetrahedral structure rules these structures might occur not only with $1_24_6_3$ but with $1_4_25_3$ compounds as well.

Frühere Literaturangaben über die Struktur von Cu_2GeSe_3 und der Tieftemperaturmodifikation von Cu_2GeS_3 wurden als unrichtig befunden. Beide Verbindungen kristallisieren in einer orthorhombischen Zinkblendeüberstruktur mit 2 Formeleinheiten pro Zelle (Raumgruppe $\text{Imm}2$). Die Punktpositionen für Cu_2GeSe_3 wurden erhalten unter Verwendung von Einkristallintensitäten, die auf einem automatischen Diffraktometer gemessen wurden. Eine orthorhombische Wurtzitüberstruktur wurde bei der Hochtemperaturmodifikation von Cu_2SiS_3 aufgefunden (Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ mit 4 Formeleinheiten pro Zelle). Die beiden neuen Strukturen gehören zu den normal tetraedrischen Strukturen und könnten entsprechend den Tetraederstrukturregeln nicht nur bei $1_24_6_3$ -, sondern auch bei $1_4_25_3$ -Verbindungen auftreten.

* Herrn Prof. Dr. Hans Nowotny gewidmet.

Einleitung

Die Zusammensetzung und die strukturellen Merkmale von tetraedrischen Strukturen können richtig erfaßt und interpretiert werden an Hand von zwei mathematischen Formeln, wovon eine einem kovalenten, die andere einem ionischen Bindungsmechanismus entspricht¹.

Die erste Gleichung ist die Tetraederstrukturregel, die, unter der Annahme, daß alle Atome sp^3 -hybridisierte Orbitale bilden, zu einer einfachen Beziehung zwischen der durchschnittlichen Zahl der nicht-

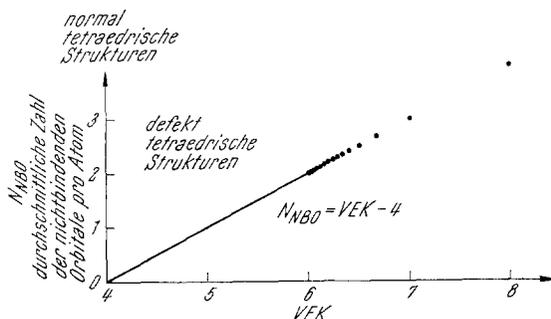


Abb. 1. Graphische Darstellung der Tetraederstrukturregel

bindenden Orbitale pro Atom N_{NBO} und der Valenzelektronenkonzentration führt:

$$N_{NBO} = VEK - 4, \quad (1)$$

wobei VEK , die gesamte Valenzelektronenkonzentration, das Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen zur Gesamtanzahl der Atome bedeutet.

Gl. (1) ist in Abb. 1 graphisch dargestellt. Tetraedrische Strukturen können sich nicht bilden, wenn $VEK < 4$. Mit $VEK = 4$ gibt es keine nichtbindenden Orbitale und die auftretenden Strukturen sind sogenannte normal tetraedrische Strukturen. Defekte tetraedrische Strukturen treten mit $VEK > 4$ auf. Sie haben eine festgelegte Zahl von nichtbindenden Orbitalen, die von der Valenzelektronenkonzentration abhängt. Die Gerade in Abb. 1 ist stetig zwischen $4 \leq VEK \leq 6$. Sobald $VEK > 6$, können sich nur nicht-zyklische Molekularstrukturen ausbilden, und auch nur bei ganz bestimmten VEK -Werten. Im einzelnen dürfen nur VEK -Werte gemäß $VEK = 6 + \frac{2}{N}$ vorkommen, wobei N die Anzahl der Atome im Molekül bedeutet.

¹ E. Parthé, „Cristallochimie des Structures Tétraédriques“, Paris: Gordon et Breach. 1971.

Der ionische Bindungszustand wird durch die allgemeine Gleichung für Valenzverbindungen erfaßt, bei der die durchschnittliche Zahl der Anion—Anion- oder Kation—Kation-Bindungen mit der partiellen Valenzelektronenkonzentration in Verbindung gesetzt wird:

$$\frac{m}{n} \cdot KK - AA = (VEK)_A - 8, \quad (2)$$

wobei $(VEK)_A$, die partielle Valenzelektronenkonzentration in bezug auf das Anion, das Verhältnis der Zahl der Valenzelektronen zur Zahl

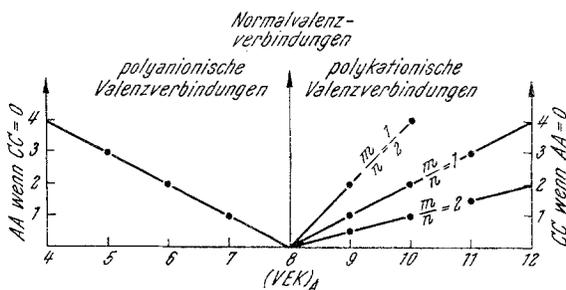


Abb. 2. Die allgemeine Gleichung für Valenzverbindungen und einige einfache Lösungen

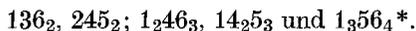
der Anionen; AA , die durchschnittliche Zahl der Anion—Anion-Bindungen pro Anion; KK , die durchschnittliche Zahl der Kation—Kation-Bindungen pro Kation und/oder die Zahl der Elektronen, die unbeteiligt am Kation verbleiben und m und n chemische Kompositionsparameter entsprechend einer Verbindung $K_m A_n$ bedeuten.

Einfache Lösungen von Gl. (2) sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Polyanionische Valenzverbindungen treten mit $(VEK)_A < 8$ auf, wobei im einfachsten Fall $KK = 0$ ist, jedoch immer Anion—Anion-Bindungen anzutreffen sind ($AA > 0$). Mit $(VEK)_A = 8$ gibt es Normalvalenzverbindungen, wobei fast immer sowohl KK als auch AA verschwinden. Im Fall der polykationischen Valenzverbindungen mit $(VEK)_A > 8$ mögen wir der Einfachheit halber $AA = 0$ ansetzen. KK nimmt dann positive Werte an, die jedoch von der Zusammensetzung $\left(\frac{m}{n}\right)$ abhängen.

Im Rahmen eines größeren Programms zur Aufklärung von tetraedrischen Strukturen haben wir uns für ternäre normal tetraedrische Strukturen interessiert, die bei Normalvalenzverbindungen auftreten. Gemäß den oben gemachten Angaben müssen die Zusammensetzungen solcher Verbindungen gleichzeitig zwei Bedingungen erfüllen:

$$VEK = 4 \text{ und } (VEK)_A = 8.$$

Haben die Verbindungen zwei verschiedene Kationen, dann gibt es nur fünf verschiedene Lösungen, die den folgenden Zusammensetzungen entsprechen:



Verbindungen mit diesen Zusammensetzungen sollten Zinkblende- oder Wurtzit-Überstrukturen aufweisen. Solche Strukturen sind für 136_2 - und 245_2 -Verbindungen (Chalkopyrit und BeSiN_2 -Typ) sowie 1_356_4 -Verbindungen (Famatinit und Enargit), jedoch nicht für 1_246_3 - und 14_25_3 -Verbindungen bekannt.

1_246_3 -Verbindungen wurden bereits früher von *Palatnik, Komnik, Koshkin* und *Belova*², *Rivet, Flahaut* und *Laruelle*³ und *Hahn, Kligen, Ness* und *Schulze*⁴ hergestellt. Es wurden auch Zinkblende- oder Wurtzit-ähnliche Beugungsdiagramme angegeben. Die berichteten tetragonalen und monoklinen Einheitszellen für die vermutlichen Überstrukturen erschienen uns jedoch nicht akzeptabel, zumal in diesen Zellen keine ganzzahligen Vielfache der Formeleinheit untergebracht werden können. Aus diesem Grunde begannen wir mit dem experimentellen Studium der Kristallstrukturen dieser Verbindungen.

Probenherstellung

Alle ternären Proben wurden aus stöchiometrischen Elementmischungen durch Erhitzen (35 Tage) in dicken evakuierten Quarzröhren hergestellt. Um Explosionen zu vermeiden, wurde anfänglich die Temp. sehr langsam erhöht (100° pro Tag). Die chemische Reaktion war nach zweiwöchigem Glühen bei 900° C beendet. Um jedoch eine Ordnung der Cu- und Ge-Atome zu gewährleisten, wurden die Proben anschließend bei 500° C eine Woche nachgeglüht. Mittels dieses Verfahrens war es möglich, nicht nur Cu_2GeSe_3 - und Cu_2GeS_3 -Pulver, sondern auch Einkristallplättchen von 0.02 mm Dicke zu erhalten. Die Cu_2SiS_3 -Proben wurden bei 900° C abgeschreckt.

Strukturstudien an Zinkblende-Überstrukturen

In Übereinstimmung mit Angaben von *Rivet, Flahaut* und *Laruelle*³ fanden wir, daß die starken Linien im Pulverdiagramm von Cu_2GeS_3 (Tiefemperaturmodifikation) und Cu_2GeSe_3 mit einer tetragonal deformierten Zinkblendezelle indiziert werden können.

* Die großen Ziffern zeigen den Valenzelektronenbeitrag der einzelnen Elemente, während die Tiefzahlen gewöhnliche stöchiometrische Kompositionsparameter sind.

² *L. S. Palatnik, Yu. F. Komnik, V. M. Koshkin* und *E. K. Belova*, Sov. Phys. Dokl. **6**, 241 (1961).

³ *J. Rivet, J. Flahaut* und *P. Laruelle*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. [Paris] **257**, 161 (1963).

⁴ *H. Hahn, W. Kligen, P. Ness* und *H. Schulze*, Naturwissensch. **53**, 18 (1966).

$$\text{Cu}_2\text{GeS}_3 : a_z = 5.32_6 \text{ \AA}; c_z = 5.21_9 \text{ \AA}; c/a = 0.98$$

$$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 : a_z = 5.59_5 \text{ \AA}; c_z = 5.48_2 \text{ \AA}; c/a = 0.98$$

In Berücksichtigung der schwachen Überstrukturlinien gaben *Hahn, Klingen, Ness* und *Schulze*⁴ tetragonale Zellen von doppeltem Volumen an

$$\text{Cu}_2\text{GeS}_3 : a_t = 5.32 \text{ \AA}; c_t = 10.41 \text{ \AA}; c/a = 1.95_7$$

$$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 : a_t = 5.59_0 \text{ \AA}; c_t = 10.97 \text{ \AA}; c/a = 1.96_{22}$$

Da diese Zellen 2.66 Formeleinheiten enthalten, können sie nicht richtig sein.

Weissenberg- (100 Stdn. Belichtungszeit!) und Präzessionsaufnahmen (50 Stdn. Belichtungszeit!) von einem Cu_2GeSe_3 -Einkristall führten uns zu einer orthorhombischen Zinkblendeüberzelle mit $a_0 = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{2} a_z$, $b_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} a_z$ und $c_0 = c_z$ und 2 Formeleinheiten pro Zelle. Die entsprechenden numerischen Werte für Cu_2GeSe_3 und das isotype Cu_2GeS_3 sind:

$$\text{Cu}_2\text{GeS}_3 : a = 11.321,$$

$$b = 3.766,$$

$$c = 5.21$$

$$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 : a = 11.860 \pm 0.003, b = 3.960 \pm 0.001, c = 5.485 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

Die für Cu_2GeSe_3 angegebenen Gitterkonstanten sind mit dem Least-squares-Programm von *Mueller, Heaton* und *Miller*⁵ und *Gvildys*⁶ verfeinert worden.

Die Auslöschungen für hkl mit $h + k + l = 2n + 1$ führen zu folgenden möglichen Raumgruppen: $\text{Immm}(\text{D}_{2h}^{25})$, $\text{Imm}2(\text{C}_{2v}^{20})$, $\text{I}222(\text{D}_2^8)$ und $\text{I}2_12_12_1(\text{D}_2^9)$. Da die Struktur von Cu_2GeSe_3 eine Überstruktur der nicht zentrosymmetrischen Zinkblende sein muß, kommen lediglich die drei letzten nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen in Betracht. Eine

Tabelle 1. Die verfeinerten Punktpositionen für Cu_2GeSe_3 mit ihren Standardabweichungen

	Raumgruppe $\text{Imm}2(\text{C}_{2v}^{20})$		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
4 Cu in 4 (c)	0.170 (0.0008)	0	0.251 (0.002)
2 Ge in 2 (b)	0	0.5	0.755 (0.003)
4 Se in 4 (c)	0.334 (0.0006)	0	0.001 (0.002)
2 Se in 2 (a)	0	0	0

⁵ M. H. Mueller, L. Heaton und K. T. Miller, *Acta Cryst.* **13**, 828 (1960).

⁶ J. Gvildys, Argonne National Laboratory Program Library B 106 (1965).

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren für Cu_2GeSe_3
 Von links nach rechts enthalten die Kolonnen jeweils die Werte h , $|F_{\text{beob.}}|$ und $|F_{\text{ber.}}|$

$h00$	$h01$	$h02$	$h03$	$h14$	$h06$
2	1	0	1	1	0
4	3	2	3	3	2
6	5	4	5	5	4
8	7	6	7	7	4
10	9	6	9	9	4
12	11	8	11	9	4
14	13	8	11	9	4
16	15	12	8	7	37
18	17	10	8	7	37
20	19	12	8	7	37
22	21	12	8	7	37
24	23	12	8	7	37
26	25	12	8	7	37
28	27	12	8	7	37
30	29	12	8	7	37
32	31	12	8	7	37
34	33	12	8	7	37
36	35	12	8	7	37
38	37	12	8	7	37
40	39	12	8	7	37
42	41	12	8	7	37
44	43	12	8	7	37
46	45	12	8	7	37
48	47	12	8	7	37
50	49	12	8	7	37
52	51	12	8	7	37
54	53	12	8	7	37
56	55	12	8	7	37
58	57	12	8	7	37
60	59	12	8	7	37
62	61	12	8	7	37
64	63	12	8	7	37
66	65	12	8	7	37
68	67	12	8	7	37
70	69	12	8	7	37
72	71	12	8	7	37
74	73	12	8	7	37
76	75	12	8	7	37
78	77	12	8	7	37
80	79	12	8	7	37
82	81	12	8	7	37
84	83	12	8	7	37
86	85	12	8	7	37
88	87	12	8	7	37
90	89	12	8	7	37
92	91	12	8	7	37
94	93	12	8	7	37
96	95	12	8	7	37
98	97	12	8	7	37
100	99	12	8	7	37
102	101	12	8	7	37
104	103	12	8	7	37
106	105	12	8	7	37
108	107	12	8	7	37
110	109	12	8	7	37
112	111	12	8	7	37
114	113	12	8	7	37
116	115	12	8	7	37
118	117	12	8	7	37
120	119	12	8	7	37
122	121	12	8	7	37
124	123	12	8	7	37
126	125	12	8	7	37
128	127	12	8	7	37
130	129	12	8	7	37
132	131	12	8	7	37
134	133	12	8	7	37
136	135	12	8	7	37
138	137	12	8	7	37
140	139	12	8	7	37
142	141	12	8	7	37
144	143	12	8	7	37
146	145	12	8	7	37
148	147	12	8	7	37
150	149	12	8	7	37
152	151	12	8	7	37
154	153	12	8	7	37
156	155	12	8	7	37
158	157	12	8	7	37
160	159	12	8	7	37
162	161	12	8	7	37
164	163	12	8	7	37
166	165	12	8	7	37
168	167	12	8	7	37
170	169	12	8	7	37
172	171	12	8	7	37
174	173	12	8	7	37
176	175	12	8	7	37
178	177	12	8	7	37
180	179	12	8	7	37
182	181	12	8	7	37
184	183	12	8	7	37
186	185	12	8	7	37
188	187	12	8	7	37
190	189	12	8	7	37
192	191	12	8	7	37
194	193	12	8	7	37
196	195	12	8	7	37
198	197	12	8	7	37
200	199	12	8	7	37
202	201	12	8	7	37
204	203	12	8	7	37
206	205	12	8	7	37
208	207	12	8	7	37
210	209	12	8	7	37
212	211	12	8	7	37
214	213	12	8	7	37
216	215	12	8	7	37
218	217	12	8	7	37
220	219	12	8	7	37
222	221	12	8	7	37
224	223	12	8	7	37
226	225	12	8	7	37
228	227	12	8	7	37
230	229	12	8	7	37
232	231	12	8	7	37
234	233	12	8	7	37
236	235	12	8	7	37
238	237	12	8	7	37
240	239	12	8	7	37
242	241	12	8	7	37
244	243	12	8	7	37
246	245	12	8	7	37
248	247	12	8	7	37
250	249	12	8	7	37
252	251	12	8	7	37
254	253	12	8	7	37
256	255	12	8	7	37
258	257	12	8	7	37
260	259	12	8	7	37
262	261	12	8	7	37
264	263	12	8	7	37
266	265	12	8	7	37
268	267	12	8	7	37
270	269	12	8	7	37
272	271	12	8	7	37
274	273	12	8	7	37
276	275	12	8	7	37
278	277	12	8	7	37
280	279	12	8	7	37
282	281	12	8	7	37
284	283	12	8	7	37
286	285	12	8	7	37
288	287	12	8	7	37
290	289	12	8	7	37
292	291	12	8	7	37
294	293	12	8	7	37
296	295	12	8	7	37
298	297	12	8	7	37
300	299	12	8	7	37
302	301	12	8	7	37
304	303	12	8	7	37
306	305	12	8	7	37
308	307	12	8	7	37
310	309	12	8	7	37
312	311	12	8	7	37
314	313	12	8	7	37
316	315	12	8	7	37
318	317	12	8	7	37
320	319	12	8	7	37
322	321	12	8	7	37
324	323	12	8	7	37
326	325	12	8	7	37
328	327	12	8	7	37
330	329	12	8	7	37
332	331	12	8	7	37
334	333	12	8	7	37
336	335	12	8	7	37
338	337	12	8	7	37
340	339	12	8	7	37
342	341	12	8	7	37
344	343	12	8	7	37
346	345	12	8	7	37
348	347	12	8	7	37
350	349	12	8	7	37
352	351	12	8	7	37
354	353	12	8	7	37
356	355	12	8	7	37
358	357	12	8	7	37
360	359	12	8	7	37
362	361	12	8	7	37
364	363	12	8	7	37
366	365	12	8	7	37
368	367	12	8	7	37
370	369	12	8	7	37
372	371	12	8	7	37
374	373	12	8	7	37
376	375	12	8	7	37
378	377	12	8	7	37
380	379	12	8	7	37
382	381	12	8	7	37
384	383	12	8	7	37
386	385	12	8	7	37
388	387	12	8	7	37
390	389	12	8	7	37
392	391	12	8	7	37
394	393	12	8	7	37
396	395	12	8	7	37
398	397	12	8	7	37
400	399	12	8	7	37
402	401	12	8	7	37
404	403	12	8	7	37
406	405	12	8	7	37
408	407	12	8	7	37
410	409	12	8	7	37
412	411	12	8	7	37
414	413	12	8	7	37
416	415	12	8	7	37
418	417	12	8	7	37
420	419	12	8	7	37
422	421	12	8	7	37
424	423	12	8	7	37
426	425	12	8	7	37
428	427	12	8	7	37
430	429	12	8	7	37
432	431	12	8	7	37
434	433	12	8	7	37
436	435	12	8	7	37
438	437	12	8	7	37
440	439	12	8	7	37
442	441	12	8	7	37
444	443	12	8	7	37
446	445	12	8	7	37
448	447	12	8	7	37
450	449	12	8	7	37
452	451	12	8	7	37
454	453	12	8	7	37
456	455	12	8	7	37
458	457	12	8	7	37
460	459	12	8	7	37
462	461	12	8	7	37
464	463	12	8	7	37
466	465	12	8	7	37
468	467	12	8	7	37
470	469	12	8	7	37
472	471	12	8	7	37
474	473	12	8	7	37
476	475	12	8	7	37
478	477	12	8	7	37
480	479	12	8	7	37
482	481	12	8	7	37
484	483	12	8	7	37
486	485	12	8	7	37
488	487	12	8	7	37
490	489	12	8	7	37
492	491	12	8	7	37
494	493	12	8	7	37
496	495	12	8	7	37
498	497	12	8	7	37
500	499	12	8	7	37
502	501	12	8	7	37
504	503	12	8	7	37
506	505	12	8	7	37
508	507	12	8	7	37
510	509	12	8	7	37
512	511	12	8	7	37
514	513	12	8	7	37
516	515	12	8	7	37

weitgehende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten konnte erreicht werden unter Annahme der Raumgruppe $\text{Imm}2(\text{C}_{2v}^{20})$ mit 4 Cu in 4 (c): $x \sim 1/6$, $z \sim 1/4$; 2 Ge in 2 (b): $z \sim 3/4$; 4 Se in 4 (c): $x \sim 1/3$, $z \sim 0$ und 2 Se in 2 (a): $z = 0$.

Um die Struktur zu verfeinern, wurde der Cu_2GeSe_3 -Einkristall mit der 301-Richtung parallel zur φ -Achse eines computerkontrollierten automatischen Picker-Vierkreisdiffraktometers montiert. Insgesamt wurden 141 Reflexe vermessen ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung), 81 davon waren Überstrukturreflexe. Da die Intensität der Überstrukturreflexe ungewöhnlich klein ist, wurde während der Intensitätsmessung die kleinste auf der Maschine mögliche Abfahrgeschwindigkeit gewählt, d. h. $1/8^\circ$ pro Minute. Im Durchschnitt benötigte eine Messung 13 Minuten. Die Daten wurden für Untergrund, Lorentz-Polarisation und Absorption korrigiert. Die Absorptionskorrektur war hier entscheidend für eine erfolgreiche Verfeinerung, da $\mu = 436.54 \text{ cm}^{-1}$ und der Kristall plattenförmig war ($0.085 \cdot 0.04 \cdot 0.02 \text{ mm}$). Zur Berechnung der Absorptionsfaktoren benützten wir das Programm von *Meulenaer* und *Tompa*⁷.

Zuerst wurden nur die Überstrukturreflexe für die Verfeinerung benützt, wobei wir einen Gewichtungsfaktor zwischen 0 und 1 proportional zum Wert des Strukturformfaktors annahmen. Der beste R -Wert für diese 81 schwachen Überstrukturlinien war 0.12. Die erhaltenen numerischen Werte für die Punktpositionen wurden sodann als Ausgangsdaten für eine zweite Verfeinerung benützt, bei der auch die Unterstrukturreflexe mit Einheitsgewicht verwendet wurden. Der R -Wert sank darauf auf 0.068 ab. Eine weitere Verbesserung konnte erzielt werden nach Berücksichtigung des realen Teiles der anomalen Dispersion. Die für die Intensität der Überstrukturreflexe wichtige Differenz $f_{\text{Ge}} - f_{\text{Cu}}$ ändert sich hierbei unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung um 25%. Die verwendeten Streufaktoren wurden aus den Internationalen Tabellen für Röntgenkristallographie, Vol. III, 1962, entnommen. Der endgültige R -Wert ist 0.066. Die verfeinerten Punktpositionen und ihre Standardabweichungen sind in Tab. 1 angegeben. Die Strukturformfaktoren, die für die Verfeinerung verwendet wurden, sind in Tab. 2 zusammengestellt. In Tab. 3 ist eine Intensitätsrechnung für ein Pulverdiagramm von Cu_2GeSe_3 angeführt, die mit dem Rechenprogramm von *Yvon*, *Jeitschko* und *Parthé*⁸ erhalten wurde. Der Intensitätsvergleich erfolgt mit einer Pulveraufnahme, die 50 Std. belichtet wurde, um die Überstrukturlinien sichtbar zu machen.

⁷ *J. de Meulenaer* und *H. Tompa*, *Acta Cryst.* **19**, 1014 (1965).

⁸ *K. Yvon*, *W. Jeitschko* und *E. Parthé*, „A Fortran IV Program for the Intensity Calculation of Powder Patterns. 1969 Version“. Report of the Laboratory for Research on the Structure of Matter, Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A. (1969).

Tabelle 3. Pulverintensitätsvergleich für Cu_2GeSe_3
(überbelichteter Film, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit $\lambda = 1.5417_8 \text{ \AA}$)

hkl	hkl tetragonale Zinkblende Unterzelle	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
200	—	16.9	—	< 1	—
101	—	24.0	23.7	5	vvvw
110	—	42.1	—	3	—
011}	111	57.6}	57.7	986}	vvvst
301}		57.8}		1000}	
400	—	67.6	67.9	2	vvvw
211	—	74.5	—	< 1	—
310	200	75.9	75.6	16	vw
002	002	79.0	78.8	7	vvw
202	—	95.9	—	< 1	—
112	—	121.1	120.6	1	vvw
411	—	125.2	123.8	2	vvw
501	—	125.4	125.6	< 1	vvw
510	—	143.5	—	0	—
402	—	146.6	145.8	1	vvw
020}	220	151.6}	151.7	224}	vvst
600}		152.1}		221}	
312	202	154.9	154.7	861	vvst
220	—	168.5	167.0	< 1	vvvw
121	—	175.6	174.9	1	vw
103	—	182.0	—	< 1	—
321}	311	209.4}	209.2	261}	vvst
611}		209.7}		257}	
013}	113	215.7}	215.4	127}	vvst
303}		215.8}		119}	
420	—	219.2	—	< 1	—
512	—	222.5	—	< 1	—
701	—	226.8	—	1	—
022}	222	230.6}	230.2	5}	vw
602}		231.1}		5}	
213	—	232.6	—	< 1	—
710	—	244.9	—	1	—
222	—	247.5	247.1	< 1	vvvw
800	—	270.4	—	0	—
521	—	277.0	—	< 1	—
413	—	283.3}	283.3	1}	vvvw
503	—	283.4}		< 1}	
422	—	298.2	—	1	—
620	400	303.7	303.7	126	st
004	004	316.0	314.8	59	st
712	—	323.9	—	1	—
811	—	328.0	—	0	—
204	—	332.9	—	< 1	—
123	—	333.6	—	< 1	—

Die orthorhombische Cu_2GeSe_3 -Struktur ist eine neue Überstruktur des Zinkblendetypes. Cu- und Ge-Atome nehmen genau festgelegte Plätze ein, was eine Verringerung der Symmetrie sowie die größere Überstrukturzelle bedingt. Die geometrische Beziehung zur Zinkblende kann

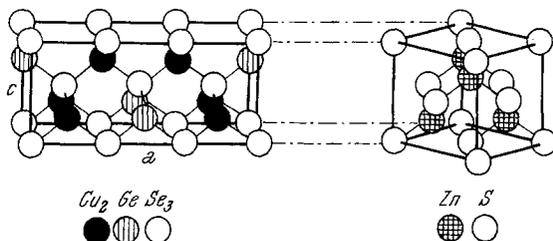


Abb. 3. Der geometrische Zusammenhang zwischen der Cu_2GeSe_3 - und der Zinkblendstruktur

in Abb. 3 ersehen werden. Die Ordnung der Cu- und Ge-Atome stimmt nicht überein mit *Paulings* elektrostatischer Valenzregel⁹, aber eine einfache Überlegung zeigt, daß eine normal tetraedrische Struktur mit dieser Zusammensetzung *Paulings* Regel (in der üblichen Formulierung) grundsätzlich nicht erfüllen kann. Die interatomaren Abstände und Winkel in Cu_2GeSe_3 sind in Tab. 4 angegeben. Die Abweichungen von den idealen Werten sind sehr klein.

Tabelle 4. Interatomare Abstände und Winkel im Cu_2GeSe_3

Se (a) — Cu	2.441 Å	Se (a) — Cu — Se (c)	108.0°
Cu — Se (c)	2.409	Cu — Se (c) — Ge	109.8°
Se (c) — Ge	2.418	Se (c) — Ge — Se (a)	108.9°
Ge — Se (a)	2.396		

Tabelle 5. Die verfeinerten Punktpositionen für Cu_2SiS_3 mit ihren Standardabweichungen

Raumgruppe $\text{Cmc}2_1(\text{C}_{2v}^{12})$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
8 Cu in 8 (b)	0.162 (0.0006)	0.839 (0.001)	0.009 (0.0007)
4 Si in 4 (a)	0	0.332 (0.003)	0
8 S in 8 (b)	0.158 (0.0008)	0.814 (0.001)	0.391 (0.0009)
4 S in 4 (a)	0	0.345 (0.002)	0.379 (0.001)

⁹ *L. Pauling*, „The Nature of the Chemical Bond“, 3. Aufl., S. 547. Ithaca: Cornell University Press. 1960.

Strukturstudie an einer Wurtzitüberstruktur

Gemäß den Angaben von *Rivet, Flahaut* und *Laruelle*³ soll die Hochtemperaturmodifikation von Cu_2SiS_3 mit einer nicht näher bestimmten hexagonalen Wurtzitüberstruktur kristallisieren. Die für die Überstrukturzelle angeführten hexagonalen Gitterkonstanten stehen hierbei in Beziehung mit den Wurtzit-Unterelementkonstanten gemäß

$$\text{Cu}_2\text{SiS}_3 : a_h = a_w \sqrt{3} = \sqrt{3} \cdot 3.684 \text{ \AA}; c_h = c_w = 6.044 \text{ \AA}.$$

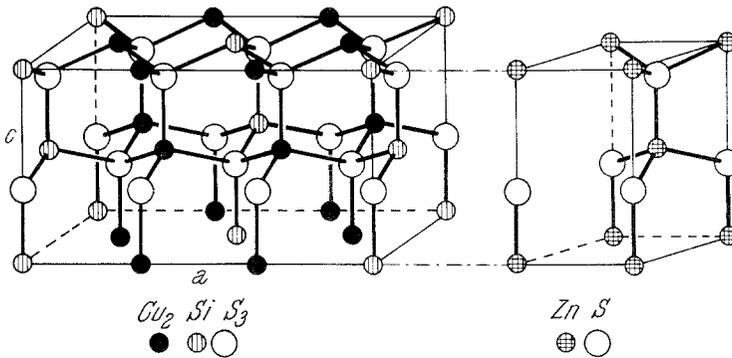


Abb. 4. Der geometrische Zusammenhang zwischen der Struktur der Hochtemperaturmodifikation von Cu_2SiS_3 und der Wurtzitstruktur

Eigene Untersuchungen führen zu einer Bestätigung der Wurtzitunterzelle, jedoch zeigen Einkristalluntersuchungen eindeutig, daß die Überzelle orthorhombisch ist mit $a_0 = 3 a_w$, $b_0 = \sqrt{3} a_w$, $c_0 = c_w$ und den numerischen Werten:

$$\text{Cu}_2\text{SiS}_3 : a = 10.981 \pm 0.003, b = 6.416 \pm 0.002, c = 6.046 \pm 0.002 \text{ \AA}.$$

Die Auslöschungen für hkl mit $h + k = 2n$ und für $h0l$ mit $l = 2n$ führen zu folgenden Raumgruppen: Cmcm (D_{2h}^{17}), $\text{Cmc}2_1$ (C_{2v}^{12}) und $\text{C}2\text{cm}$ (C_{2v}^{16}), von denen die erste, weil zentrosymmetrisch, sofort ausscheidet. Gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten konnte erzielt werden unter Annahme der Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ (C_{2v}^{12}) und folgender Atombelegung: 8 Cu in 8 (b): $x \sim 1/6$, $y \sim 5/6$, $z \sim 0$; 4 Si in 4 (a): $y \sim 1/3$, $z = 0$; 8 S in 8 (b): $x \sim 1/6$, $y \sim 5/6$, $z \sim 3/8$ und 4 S in 4 (a): $y \sim 1/3$, $z \sim 3/8$. Eine Verfeinerung der Punktpositionen unter Verwendung der auf dem automatischen Diffraktometer gemessenen Einkristallintensitäten führte zu den in Tab. 5 angegebenen Werten. Der endgültige R -Wert ist 0.068.

In Abb. 4 ist der geometrische Zusammenhang zwischen der Cu_2SiS_3 -Struktur und der Wurtzitstruktur dargestellt.

Entsprechend den Tetraederstrukturregeln könnten die neuen Strukturtypen auch bei 14_25_3 -Verbindungen auftreten, für die bisher nur ungeordnete Zinkblendestrukturen angenommen wurden¹⁰. Die Tetraederstrukturregeln machen es wohl plausibel, weshalb bei 1_246_3 - und 14_25_3 -Verbindungen normal tetraedrische Strukturen auftreten, jedoch der genaue Grund, warum z. B. einmal eine Wurtzit-, ein anderes Mal eine Zinkblende-verwandte Struktur auftritt, entzieht sich noch unserer Kenntnis.

¹⁰ O. G. Folberth und H. Pfister, *Acta Cryst.* **14**, 325 (1961).