

## Die Kristallstruktur von $\text{TlFeSe}_2$ und $\text{TlFeS}_2$

(Synthetischer Raguinit)

Kurt Klepp<sup>a</sup> und Herbert Boller<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien

<sup>b</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien,  
Österreich

(Eingegangen 10. Oktober 1978. Angenommen 2. Februar 1979)

*The Crystal Structure of  $\text{TlFeSe}_2$  and  $\text{TlFeS}_2$  (Synthetic Raguinite)*

$\text{TlFeSe}_2$  is monoclinic, space group  $C2/m-C_{2h}^3$ ,  $a = 11.973 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.490 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.110 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 118.2^\circ$ ,  $Z = 4$ .

$\text{TlFeS}_2$  is isotypic with  $a = 11.636 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.304 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.799 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.7^\circ$ .

The crystal structure of  $\text{TlFeSe}_2$  has been determined from single crystal diffractometer data. Isotypy of the sulfide has been confirmed from powder diffraction data. The crystal structure containing infinite linear chains of edge-sharing  $\text{FeX}_4$ -tetrahedra, and its relationship to the thio- and selenoferrates of the alkali metals are discussed. The mineral raguinite is very probably isotypic to synthetic  $\text{TlFeS}_2$ .

(Keywords: Chalcogenides; Crystal structure; Raguinite,  $\text{TlFeS}_2$ ,  $\text{TlFeSe}_2$ )

### Einleitung

Die bisher über  $\text{TlFeS}_2$  und  $\text{TlFeSe}_2$  veröffentlichten Arbeiten stehen zueinander in Widerspruch.  $\text{TlFeS}_2$  wurde erstmals von Laurent et al. als Mineral (Raguinit) beschrieben<sup>1</sup>, dessen Pulverdiagramm später<sup>2</sup> unter Zugrundelegung einer orthorhombischen Elementarzelle indiziert wurde. Wandji und Kom<sup>3</sup> konnten  $\text{TlFeS}_2$  und das entsprechende Selenid auf synthetischem Wege aus der Schmelze erhalten. Diese Autoren geben aber auf Grund von Einkristallaufnahmen für die beiden Verbindungen monokline Elementarzellen an. Unabhängig davon wurde wenig später ein Strukturvorschlag für  $\text{TlFeS}_2$  mit einer gänzlich anderen, tetragonalen Zelle veröffentlicht<sup>4</sup>.

Nachdem wir gezeigt hatten<sup>5</sup>, daß dieser tetragonalen Phase die Zusammensetzung  $\text{TlFe}_2\text{S}_2$  zukommt, stellte sich die Frage nach der

Struktur des  $\text{TlFeS}_2$ , dessen Existenz auf Grund röntgenographisch-phasenanalytischer Untersuchungen gesichert war. Die Ermittlung der Zellabmessungen und Zellsymmetrie sowie die Bestimmung der Kristallstruktur wurden durch den ausgesprochen faserförmigen Habitus der Verbindungen außerordentlich erschwert, doch war auf Grund der Morphologie zu erwarten, daß im  $\text{TlFeS}_2$  und dem entsprechenden Selenid ein mit den Alkalithioferraten verwandter Strukturtyp vorliegt. Eine Bestimmung der Kristallstruktur schien daher im Hinblick auf die Kristallchemie dieser interessanten Verbindungsgruppe besonders wünschenswert.

## Experimentelles

### *Ausgangsmaterialien*

Thallium; in Stangen, 99,99%, Alfa Ventron Inc. Eisen; Pulver, 99,9%, Th. A. Edison Inc. Selen; Pulver 99,999%, ASARCO. Schwefel; sublimiert, Merck.

### *Darstellung*

Thallium wurde in Form seiner binären Verbindungen  $\text{TlS}$  bzw.  $\text{TlSe}$  eingesetzt, welche zuvor aus den Elementen hergestellt worden waren.

Zur Darstellung der Proben wurden entsprechende Mengen der Ausgangsmaterialien gut durchgemischt und unter Hochvakuum in Quarzglasampullen abgeschmolzen. Die Proben wurden langsam auf  $900^\circ\text{C}$  erhitzt, mehrere Tage bei dieser Temperatur belassen und danach über einen Zeitraum von zwei Wochen kontinuierlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Auf diese Weise wurden die Proben in Form metallisch glänzender Reguli erhalten. Beim  $\text{TlFeS}_2$  besitzt der Metallglanz einen markanten Violetstich, der an das Kaliumthioferrat erinnert. Obwohl die Reguli einen grobkristallinen Aufbau besaßen, ließen sich aus ihnen infolge der großen mechanischen Deformierbarkeit der Kristallite und wegen ihrer starken Tendenz zu zerfasern, keine brauchbaren Einkristalle isolieren. Daraufhin wurde versucht, durch Variation der Zusammensetzung in den Bereich der Primärkristallbildung zu gelangen. Tatsächlich entstanden beim langsamen Abkühlen aus chalkogeneren Schmelzen an deren Oberfläche große kompakte Kristallnadeln, doch waren diese mit dem Untergrund so fest verwachsen, daß sie beim Versuch der Isolierung zwangsläufig verbogen wurden. Da es sich zeigte, daß aus Schmelzen keine brauchbaren Kristalle isoliert werden konnten, wurde versucht, durch längeres Tempern unterhalb des Schmelzpunktes (bei  $550^\circ\text{C}$ ) Einkristalle herzustellen, wobei Chlor bzw. Jod als Mineralisatoren zugesetzt wurden. Dies führte schließlich bei  $\text{TlFeSe}_2$  zum Erfolg. Hier wurden einige Kriställchen an das kältere Ende der Ampulle transportiert. (Bedingungen: 15 mg  $\text{I}_2$ , 2 g Probe, freies Volumen in der Ampulle etwa 1 ml,  $T_1 = 550^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 540^\circ\text{C}$ , Versuchsdauer eine Woche.) Die so erhaltenen Kristalle zeigten auf *Weißberg*-aufnahmen scharfe Reflexe, deren Intensitäten wegen der geringen Kristallabmessungen durch Absorption nur unwesentlich beeinträchtigt waren.

Bei  $\text{TlFeS}_2$  gelang es hingegen nicht, Einkristalle, die diese Anforderungen erfüllten, herzustellen.

*Röntgenographische Untersuchungen*

Drehkristall- und *Weißberg*-Aufnahmen von  $\text{TlFeS}_2$  und  $\text{TlFeSe}_2$  ergaben monokline Elementarzellen, bei denen die *b*-Achse in Richtung der Faserachse verläuft. Als einzige Auslöschungen wurden solche für  $hkl: h + k \neq 2n$  beobachtet. Dementsprechend kommen für diese Verbindungen die Raumgruppen  $C2/m$ ,  $C2$  oder  $Cm$  in Frage. Mit Hilfe der aus den Einkristallaufnahmen ermittelten Zellabmessungen konnten die Pulverdiagramme (*Debye-Scherrer*-Kamera, Durchmesser 57,3 mm,  $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung) durchgehend indiziert werden. Die Proben sind demnach bei der stöchiometrischen Zusammensetzung röntgenographisch homogen.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten von  $\text{TlFeS}_2$  und  $\text{TlFeSe}_2$* 

	$\text{TlFeS}_2$	$\text{TlFeSe}_2$
	Raumgruppe $C2/m-C_{2h}^3$	
	$Z = 4$	
<i>a</i>	11,636 (28) Å	11,9730 (15) Å
<i>b</i>	5,304 (02) Å	5,4900 (05) Å
<i>c</i>	6,799 (27) Å	7,1105 (15) Å
$\beta$	116,71 (21)°	118,165 (10)°
$D_x$	5,75 g/cm <sup>3</sup>	6,74 g/cm <sup>3</sup>
$D_m$	5,69 g/cm <sup>3</sup>	6,71 g/cm <sup>3</sup>

Die Dichten der Verbindungen wurden pyknometrisch unter Verwendung wasserfreien Toluols als Sperrflüssigkeit bestimmt. Bei Berücksichtigung der Zellabmessungen ergibt sich für beide Verbindungen ein Zellinhalt von vier Formeleinheiten.

Die Gitterparameter von  $\text{TlFeS}_2$  wurden auf Grund einer Pulverdiffraktometeraufnahme bestimmt und verfeinert (Tab. 1).

Zur Ermittlung der Reflexdaten von  $\text{TlFeSe}_2$  diente ein Kristall mit den Abmessungen  $40 \times 50 \times 70 \mu\text{m}$ . Die Bestimmung genauer Gitterkonstanten (Tab. 1) und die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Vierkreisdiffraktometer Philips PW 1100 mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator). Im Bereich  $2^\circ < \Theta < 28^\circ$  ( $\sim$  Kupferbereich) wurde ein vollständiger Datensatz (548 symmetrieunabhängige Reflexe) im  $\Theta - 2\Theta$  Scan mit einer variablen Scanweite (Scanweite in  $^\circ$ :  $0,7 + 0,3 \text{ tg } \Theta$ ) vermessen. 161 Reflexe mit  $I < 3 \sigma(I)$  wurden als nicht beobachtet gewertet. Die Intensitäten wurden neben der üblichen Untergrund-, Polarisations- und *Lorentz*-korrektur auch einer Absorptionskorrektur unterzogen, wobei die Kristallform durch eine Kugel angenähert wurde ( $\mu R = 1,7$ ).

*Bestimmung der Kristallstruktur*

Die morphologische Ähnlichkeit des  $\text{TlFeSe}_2$  mit den Alkalithioferaten ließ für jenes einen Aufbau durch analoge Baugruppen, kantenverknüpfte  $\text{FeX}_4$ -Tetraeder, erwarten. Habitus und Zellmetrik legten darüber hinaus nahe, daß die Tetraederketten in Richtung der kristallographischen *b*-Achse verlaufen sollten. Diese Annahmen konnten durch die Interpretation einer dreidimen-

Tabelle 2.  $\text{TlFeS}_2$ : Vergleich der beobachteten Intensitäten mit den unter Zugrundelegung der Atomparameter von  $\text{TlFeSe}_2$  berechneten Intensitäten. (CrK $\alpha$ -Strahlung, Debye-Scherrer-Kamera  $r = 28,65$  mm, Agfa-Röntgenfilm Struc-turix D 10). Die mit  $(+)$  bezeichneten  $d$ - und Intensitätswerte beziehen sich auf die Auswertung eines Pulverdiagramms des Raguinits<sup>2</sup>

$h$	$k$	$l$	$\Theta_c$	$I_o$	$I_c$	$d$	$d^{(+)}$	$I_o^{(+)}$
0	0	1	10,87	ss	12	6,074	6,03	5
2	0	—1	12,49	—	3	5,296	5,26	5
2	0	0	12,73	ss	7	5,197	5,22	
1	1	0	14,03	s	27	4,725	4,70	20
1	1	—1	15,97	sst	100	4,164	4,17	60
							3,82	5
1	1	1	19,65	s <sup>+</sup>	15	3,407		
2	0	—2	19,92	m	49	3,361	3,35	60
2	0	1	20,40	m	42	3,286		
3	1	—1	21,59	s	20	3,112	3,09	10
0	0	2	22,16	—	1	3,037	—	—
4	0	—1	23,20	sst	40	2,908	2,89	100
3	1	0	23,26		93	2,901		
1	1	—2	23,87	st	74	2,831	2,83	20
0	2	0	25,59	st	22	2,652	2,64	40
4	0	—2	25,63		18	2,648		
0	2	1	28,12	s <sup>+</sup>	23	2,431	—	—
2	2	—1	28,88	m	7	2,371	—	—
2	2	0	29,00		20	2,362	2,34	30
1	1	2	29,23	m	22	2,346		
3	1	1	29,84	s <sup>—</sup>	8	2,302	—	—
2	0	—3	30,44	sss	2	2,261	—	—
2	0	2	31,02	s <sup>—</sup>	6	2,223	—	—
4	0	—3	32,60	ss	2	2,126	—	—
2	2	—2	33,40	s	3	2,082	2,07	10
4	0	1	33,50		1	2,075		
5	1	—2	33,56		7	2,072		
3	1	—3	33,70	s	8	2,064		
2	2	1	33,71		3	2,064		
0	0	3	34,46	m <sup>—</sup>	11	2,024	2,02	10
0	2	2	34,99	ss	4	1,997	—	—
4	2	—1	35,77	ss	4	1,960	—	—
5	1	0	36,29	s	8	1,936	—	—
6	0	—2	36,59	sss	2	1,922	—	—
4	2	—2	37,68	m	29	1,874	1,87	5
4	2	0	38,11	sss	3	1,856	—	—
5	1	—3	38,65	s	9	1,834	—	—
3	1	2	39,83	sss	1	1,788	—	—
6	0	—3	40,45	s <sup>—</sup>	3	1,765	1,77	5
1	3	0	41,08	—	1	1,743	—	—
1	1	3	41,26	s	3	1,737	1,73	10
6	0	0	41,39		10	1,732		
2	2	—3	41,74	s	10	1,721		

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$h$	$k$	$l$	$\Theta_c$	$I_o$	$I_c$	$d$	$d^{(+)}$	$I_o^{(+)}$
1	3	-1	42,06	m	5	1,710	—	—
2	2	2	42,25		15	1,704	1,71	5
4	0	-4	42,96	s	3	1,681	—	—
2	0	-4	43,18		5	1,674	—	—
5	1	1	43,81	ss	3	1,655	—	—
2	0	3	43,90		1	1,652	—	—
4	0	2	44,20	s <sup>+</sup>	8	1,643	—	—
1	3	1	44,20		1	1,643	—	—
4	2	1	44,49	s	6	1,635	—	—
3	1	-4	45,05	s <sup>-</sup>	6	1,619	—	—
0	2	3	45,38	—	2	1,609	—	—
3	3	-1	45,49	—	2	1,603	—	—
7	1	-2	46,28	s	10	1,585	—	—
3	3	0	46,66	s	11	1,575	1,58	10
1	3	-2	47,11	s	9	1,564	—	—
5	1	-4	47,62	s <sup>+</sup>	6	1,551	—	—
7	1	-1	47,67		5	1,550	1,55	10
6	2	-1	47,71		5	1,549	—	—
1	1	-4	48,05	sss	3	1,540	—	—
6	0	-4	48,32	—	1	1,534	—	—
0	0	4	48,97	sss	2	1,518	—	—
7	1	-3	48,99		2	1,518	—	—
1	3	2	51,44	s	5	1,465	—	—
8	0	-2	51,98	m	2	1,454	—	—
3	3	1	51,98		2	1,454	1,45	5
6	2	0	52,16		4	1,450	—	—
7	1	0	53,23	—	0	1,430	—	—
3	1	3	53,38	s	5	1,427	—	—
8	0	-3	53,66	—	1	1,422	—	—
2	2	-4	54,02	—	1	1,416	—	—
8	0	-1	54,53	—	1	1,406	—	—
4	2	2	55,10	ss	3	1,397	—	—
5	3	-2	55,47	s	2	1,390	—	—
5	1	2	55,51		4	1,390	1,38	5
3	3	-3	55,60		3	1,388	—	—

sionalen *Pattersonsynthese* erhärtet werden. Unter Zugrundelegung der aus der *Pattersonsynthese* ermittelten Parameter der Thallium- und Selenatome wurde eine *Differenzfouriersynthese* gerechnet und daraus die Lage der Eisenatome ermittelt.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte nach der *Full-Matrix-Least-Squares*-Methode. Als Raumgruppe wurde die höchstsymmetrische, also  $C2/m$ , zugrundegelegt. Bereits nach wenigen Zyklen wurde ein  $R_F$ -Wert von 0,07 erreicht [Wichtung der Reflexe entsprechend den Werten für  $1/\sigma^2(F_o)$ ]. Unter Konstanthaltung der ermittelten Temperaturfaktoren wurden dann die Besetzungszahlen der einzelnen Atomlagen freigegeben; es konnte jedoch keine signifikante Unterbesetzung festgestellt werden. Unter Berücksichtigung der

Tabelle 3. Atomparameter und Temperaturfaktoren für  $\text{TlFeSe}_2$ \*

Atom	Position	Besetzung	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Tl	4i	1,0	1752 (1)	0	6314 (2)	298 (12)	525 (17)	436 (12)	—	25 (08)	—
Se(1)	4i	1,0	5357 (3)	0	2899 (5)	344 (19)	311 (19)	168 (19)	—	101 (13)	—
Se(2)	4i	1,0	1783 (3)	0	907 (6)	181 (17)	250 (18)	353 (18)	—	67 (13)	—
Fe	4g	1,0	0	2493 (9)	0	208 (20)	212 (21)	196 (20)	—	44 (16)	—

\* Atomparameter und Temperaturfaktoren sind mit  $10^4$  multipliziert. Die Temperaturfaktoren sind definiert gemäß  $T = \exp$

$$\left( -2\pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i a_j h_i h_j U_{ij} \right).$$

Korrektur für isotrope Extinktion ergab sich schließlich ein  $R$ -Wert von 5,8% für 387 Reflexe mit  $I_o \geq 3\sigma(I)$ . Für alle 548 Reflexe betrug der  $R$ -Wert 8,2%.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte mit dem Programmsystem X-RAY-72<sup>6</sup>. Für alle Atome wurden *Hartree-Fock*-Streufaktoren nach *Cromer* und *Mann*<sup>7</sup> verwendet\*.

Für  $\text{TlFeS}_2$  wurde unter Zugrundelegung der für das Selenid erhaltenen Parameter ein Pulverdiagramm berechnet. Eine Gegenüberstellung mit den tatsächlich beobachteten Pulverintensitäten ist in Tab. 2 wiedergegeben.

### Strukturbeschreibung und Diskussion

Atomparameter und Temperaturfaktoren für  $\text{TlFeSe}_2$  sind in Tab. 3, die wichtigsten interatomaren Abstände in Tab. 4 zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die (010)-Ebene.

Die Selenatome bilden lineare, in  $b$ -Richtung verlaufende Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern aus. Diese beinahe regulären Tetraeder (Kantenlängen zwischen 3,78 und 3,86 Å) sind durch Eisenatome zentriert. Die Eisen—Selenabstände liegen um 2,35 Å und entsprechen somit recht gut der Summe der kovalenten Radien<sup>8</sup>:

$$(r_{\text{Fe}} + r_{\text{Se}})_{\text{kov}} = 1,26 \text{ \AA} + 1,16 \text{ \AA} = 2,42 \text{ \AA}.$$

Die einzelnen Tetraederketten sind durch Thalliumatome voneinander getrennt, welche eine ziemlich unregelmäßige Koordination durch neun Selenatome aufweisen. Sechs davon befinden sich in Abständen (3,25 Å bis 3,52 Å), die gut durch die Summe der Ionenradien<sup>8</sup> —  $r_{\text{Tl}^+} + r_{\text{Se}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA} + 1,98 \text{ \AA} = 3,38 \text{ \AA}$  — wiedergegeben werden. Die Abstände der restlichen Selenatome hingegen liegen im Mittel bei 3,9 Å. Es kann daher von einer 6 + 3-Koordination gesprochen werden, wobei besonders zu berücksichtigen ist, daß die vier kürzesten (3,25 Å bis 3,35 Å) Tl—Se-Abstände in einer Hälfte der Koordinationssphäre liegen. Zur Verdeutlichung sind die Thallium—Selen-Abstände in Abb. 1 eingezeichnet.

Das Prinzip der Kantenverknüpfung ermöglicht es den Eisenatomen, einander innerhalb der Ketten recht nahe zu kommen. Die Fe—Fe-Abstände betragen beim  $\text{TlFeSe}_2$  2,74 bzw. 2,75 Å, sind also nur um 9% größer als im elementaren Eisen und lassen starke Wechselwirkung zwischen den Eisenatomen erwarten. Noch kleinere Fe—Fe-Abstände werden im  $\text{TlFeS}_2$  beobachtet. Sie betragen im Mittel 2,65 Å gegenüber 2,70 Å bei den bisher bekannten Thioferraten der Alkali-metalle.

$\text{TlFeS}_2$  und  $\text{TlFeSe}_2$  kristallisieren in einem neuen Strukturtyp, der,

\* Eine Liste der  $|F_o|$ - und  $|F_c|$ -Werte kann auf Anfrage von den Autoren zur Verfügung gestellt werden.

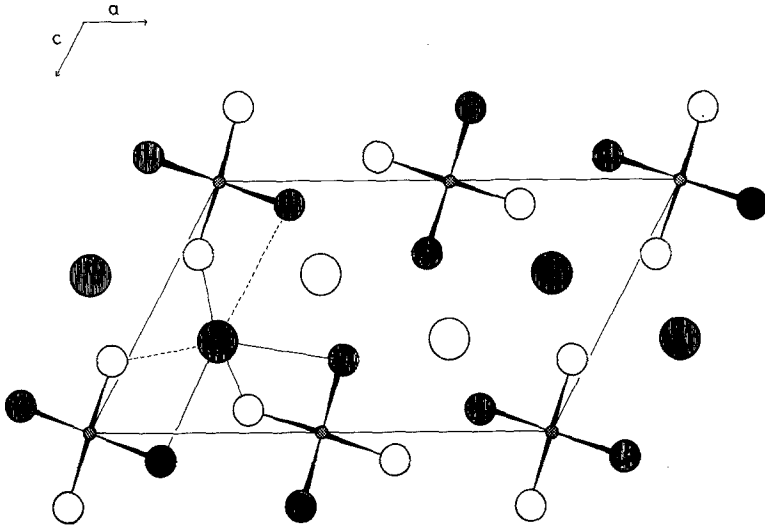


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von  $\text{TlFeSe}_2$  auf die (010)-Ebene. Die Schichten mit  $y = 0$  bzw.  $y = 1/2$  sind durch schraffierte bzw. leere Kreise symbolisiert. Große Kreise stellen die Thalliumatome, mittelgroße die Selenatome dar. Die Eisenatome mit  $z = 1/4$  sind durch punktierte Kreise wiedergegeben. Die Tl—Se-Abstände sind durch Linien (voll: 3,23—3,52 Å, strichliert: 3,86 und 3,94 Å) hervorgehoben

Tabelle 4. Wichtige interatomare Abstände in  $\text{TlFeSe}_2$  (in Å)

Tl—Se(1)	1 × 3,235 (5)
Tl—Se(2)	1 × 3,249 (5)
Tl—Se(2)	2 × 3,353 (2)
Tl—Se(1)	2 × 3,520 (2)
Tl—Se(2)	1 × 3,864 (5)
Tl—Se(1)	2 × 3,945 (4)
Fe—Se(2)	2 × 2,355 (4)
Fe—Se(1)	2 × 2,344 (4)
Fe—Fe	1 × 2,753 (7)
Fe—Fe	1 × 2,737 (7)
Tl—Fe	2 × 3,776 (2)
Se(1)—Se(1)	1 × 3,476 (6)
Se(2)—Se(2)	2 × 3,774 (4)
Se(1)—Se(1)	1 × 3,795 (5)
Se(1)—Se(2)	1 × 3,821 (5)
Se(2)—Se(2)	1 × 3,833 (5)
Se(1)—Se(2)	2 × 3,839 (5)
Se(1)—Se(2)	2 × 3,857 (3)



wie bereits oben aus morphologischen Gründen vermutet wurde, durch das gemeinsame Strukturelement der  $\text{FeS}_2$ -Tetraederketten den Thioferraten der Alkali- und Erdalkalimetalle sehr nahe steht. Besonders eng ist die Verwandtschaft zum  $\text{CsFeS}_2$ -Typ<sup>9-11</sup>.

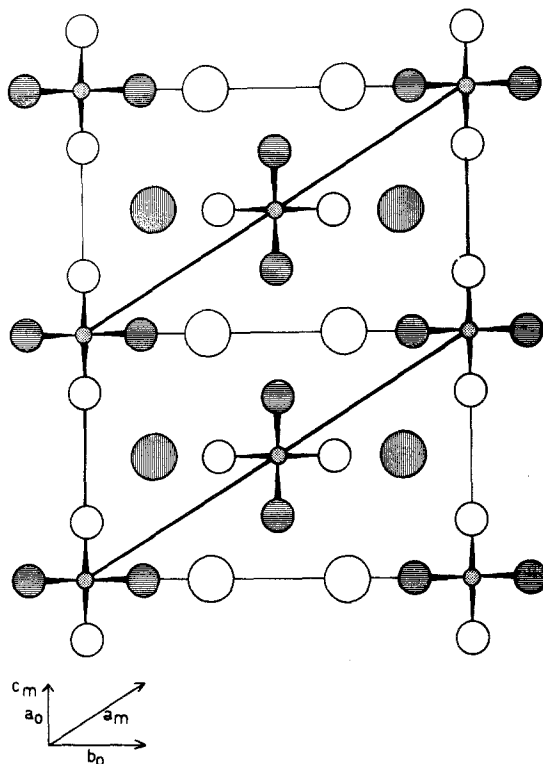


Abb. 2. Projektion der  $\text{CsFeS}_2$ -Struktur in Richtung der kristallographischen  $c$ -Achse. Es sind zwei Elementarzellen mit gemeinsamer  $b$ -Achse eingezeichnet. Fett herausgehoben sind die Umrisse der monoklinen Zelle. Cäsiumatome sind durch große, Chalkogenatome durch mittlere und Eisenatome durch kleine Kreise dargestellt. Atome in  $y = 0$  sind durch schraffierte, solche mit  $y = 1/2$  sind durch leere Kreise symbolisiert. Punktierte Kreise stellen Atome mit  $y = 1/4$  dar

Dies wird in Abb. 2 veranschaulicht, welche eine Projektion von zwei Elementarzellen der  $\text{CsFeS}_2$ -Struktur in Richtung der Kettenachse darstellt. In diese Projektion sind die Umrisse einer monoklinen Zelle eingezeichnet, die, wie der Vergleich mit Abb. 1 zeigt, bezüglich der Anordnung der Strukturelemente der Zelle des  $\text{TlFeSe}_2$  weitgehend

entspricht. Zwischen den Achsen der Thallium- und denen der Cäsium-eisenchalkogenide lassen sich folgende Beziehungen aufstellen:

$$a_m = b_o$$

$$c_m = \sqrt{a_o^2 + b_o^2}$$

(m = monoklin, o = orthorhombisch)

Ein entscheidender Unterschied zwischen den beiden Strukturen liegt in der Koordination der Kationen. Während sich das Cäsium in einer um zwei Atome erweiterten trigonal-prismatischen Umgebung befindet, ist die Koordination des Thalliums sehr einseitig, wie dies gelegentlich bei Kationen mit einem freien Elektronenpaar beobachtet wird. Damit hängt sicher zusammen, daß die FeS(e)<sub>2</sub>-Ketten aus der Lage, die sie im CsFeS<sub>2</sub>-Typ einnehmen, etwas herausgedreht sind. Daraus folgt zugleich eine engere Packung vor allem in Richtung der a-Achse, wie man an dem deutlich höheren c/a-Verhältnis von TlFeSe<sub>2</sub> gegenüber der entsprechenden monoklinen Zelle des CsFeSe<sub>2</sub> erkennen kann.

Es ist bemerkenswert, daß der freie Parameter der Eisenatome im TlFeSe<sub>2</sub> sehr nahe bei 0.25 liegt, so daß im Gegensatz zu CsFeS<sub>2</sub> keine ausgeprägte Fe—Fe-Paarbildung nachzuweisen ist.

Die von *Wandji* und *Kom*<sup>3</sup> angegebenen Elementarzellen von TlFeS<sub>2</sub> und TlFeSe<sub>2</sub> sind mit den hier beschriebenen metrisch eng verwandt. Sie folgen aus diesen zwanglos, wenn man die Zentrierung wegläßt. Da die Darstellung der Verbindungen in beiden Arbeiten weitgehend identisch ist, ist es wahrscheinlich, daß es sich um dieselben Kristallarten handelt.

Das von *Johan et al.*<sup>2</sup> angegebene und orthorhombisch indizierte Pulverdiagramm des Raguinit, das auch in die ASTM-Kartei aufgenommen wurde, stimmt mit dem in dieser Arbeit vorliegenden weitgehend überein (Tab. 2). Ein Vergleich mit dem zuvor von *Laurent et al.*<sup>1</sup> publizierten Pulverdiagramm des Raguinit zeigt, daß jene Autoren die meisten Reflexe, die mit der orthorhombischen Zelle nicht indiziert werden konnten, auf Verunreinigungen (hauptsächlich von Pyrit) zurückführten und demnach nicht in das Pulverdiagramm aufnahmen. Tatsächlich ist die Übereinstimmung des Pulverdiagramms von TlFeS<sub>2</sub> mit dem ursprünglich für Raguinit angegebenen<sup>1</sup> Diagramm so weitgehend, daß daraus auf die chemische und kristallographische Identität der beiden Verbindungen geschlossen werden kann.

### Dank

An dieser Stelle möchten wir Herrn Prof. Dr. *K. Komarek* für die Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Unser besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. *H. Völlenkle* vom Institut für Mineralogie und Strukturchemie der Technischen Universität Wien für seine freundliche Unterstützung bei den Messungen am automatischen Einkristalldiffraktometer (Projekt Nr. 2178 des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung).

Alle Berechnungen wurden an den Rechenanlagen CYBER 73 und CYBER 74 des interuniversitären Rechenzentrums Wien durchgeführt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Y. Laurent, P. Picot und R. Pierrot*, Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **92**, 38 (1969).
- <sup>2</sup> *Z. Johan, P. Picot und R. Pierrot*, Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **93**, 545 (1970).
- <sup>3</sup> *R. Wandji und J. K. Kom*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **275 C**, 813 (1972).
- <sup>4</sup> *A. Kutoglu*, Naturwissenschaften **61**, 125 (1974).
- <sup>5</sup> *K. Klepp und H. Boller*, Mh. Chem. **109**, 1049 (1978).
- <sup>6</sup> *J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson und S. R. Hall*, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
- <sup>7</sup> *D. T. Cromer und J. B. Mann*, Acta Cryst. **A 24**, 321 (1968).
- <sup>8</sup> *L. Pauling*, The Nature of Chemical Bond. Ithaca: Cornell University Press. 1940.
- <sup>9</sup> *W. Bronger*, Z. anorg. allg. Chem. **359**, 225 (1968).
- <sup>10</sup> *W. Bronger*, Naturwissenschaften **53**, 525 (1966).
- <sup>11</sup> *W. Bronger*, Naturwissenschaften **52**, 158 (1965).