

Über die kubischen Hochtemperaturmodifikationen der Sulfide, Selenide und Telluride des Silbers und des einwertigen Kupfers¹⁾.

Von

Paul Rahlfs,

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 10. 35.)

Es wurden die Hochtemperaturmodifikationen von Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te , $Cu_{1,8}S$ und Cu_2Se , bei denen Ionenleitung festgestellt ist, strukturell untersucht. α - Ag_2S und α - Ag_2Se besitzen kubisch-körperzentrierte Gitter mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. α - Ag_2Te , α - $Cu_{1,8}S$ und α - Cu_2Se sind kubisch flächenzentriert mit 4 Molekülen in der Zelle. Für das Auftreten des kubischen Kupfersulfids ist ein Kupferunterschuss notwendig, $Cu_{1,8}S$ ist nur eine ungefähre Angabe der Konzentration, bei der das kubische Diagramm rein auftritt.

Die Strukturen von α - Ag_2S und α - Ag_2Se sind einander recht ähnlich. Das Gitter wird weitgehend bestimmt durch die etwas aufgeweitete kubisch-körperzentrierte Packung der Anionen. Auf die grossen Lücken dieser Anordnung (12 pro Zelle) sind dann die Ag statistisch verteilt. Beim α - Ag_2S ist die Verteilung gleichmässig über alle Lücken. Entsprechend einer etwas dichteren Anionenpackung werden beim α - Ag_2Se die grösseren Lücken stärker als die kleineren besetzt.

Zu einer zweiten Gruppe lassen sich die Strukturen von α - Ag_2Te und α - Cu_2Se zusammenfassen. α - $Cu_{1,8}S$ scheint auch hierher zu gehören, doch gelang keine restlose Klärung der Struktur. Charakteristisch ist für die Vertreter dieser Gruppe, dass nicht alle Kationen statistisch über eine grosse Anzahl von Lücken verteilt sind. 4 Kationen pro Zelle sitzen in der Punktlage $4d$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$, flächenzentriert), so dass sich zusammen mit den Anionen eine Zinkblendestruktur ergibt. Der Rest der Kationen ist dagegen statistisch über zahlreiche Lücken verteilt. Beim α - Ag_2Te tritt, entsprechend einer etwas dichteren Anordnung der Atome, Bevorzugung der grösseren Lücken ein, während beim α - Cu_2Se kein Einfluss der Lückengrösse zu erkennen ist.

Ein Vergleich der Radienverhältnisse soll noch zeigen, dass diese für das Auftreten des Strukturtyps, entweder körper- oder flächenzentriert, allem Anschein nach verantwortlich zu machen sind.

	α - Ag_2S	α - Ag_2Se	α - Ag_2Te	α - $Cu_{1,8}S$	α - Cu_2Se
$R_{\text{Kation}}:R_{\text{Anion}}$	0.685	0.637	0.57	0.522	0.485

Zwischen 0.637 und 0.57 findet also der Umschlag körperzentriert-flächenzentriert statt. So erklärt sich auch ganz zwanglos, warum z. B. $Cu_{1,8}S$ im Gegensatz zum Ag_2S flächenzentriert ist. Es ist leicht verständlich, dass für grössere Werte des

¹⁾ Von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen genehmigte Dissertation.

Radienverhältnisses die körperzentrierte Struktur auftritt. In einer kubisch-körperzentrierten Kugelpackung sind die Lücken grösser als in einer kubisch-flächenzentrierten Packung, verhältnismässig grosse Kationen werden darum zu der körperzentrierten Struktur führen.

Die hier untersuchten Verbindungen bilden ein neues Glied in einer Reihe von Strukturen, denen gemeinsam ist, dass die geometrisch gleichwertigen Punkte einer Punktlage nicht vollständig mit Atomen besetzt sind. Die Möglichkeit dieses statistisch ungeordneten Auftretens von Lücken ist zuerst von F. LAYES¹⁾ im Jahre 1930 angegeben worden. LAYES machte schon damals sehr wahrscheinlich, dass der beim Magnetkies (und auch $FeSe$) meist beobachtete Schwefel- (bzw. Selen-) Überschuss nicht zusätzlich in einem FeS (bzw. $FeSe$)-Gitter untergebracht ist, sondern auf Eisenunterschuss durch Lückenbildung im FeS (bzw. $FeSe$)-Gitter zurückzuführen ist. Die experimentelle Bestätigung erfolgte 1933 durch G. HÄGG und Mitarbeiter²⁾. Weiter gehören hierher die Strukturen des $\gamma\text{-}Fe_2O_3$, γ' (und γ'') Al_2O_3 , $\alpha\text{-}Ag_2HgI_4$ ³⁾. Das erste Beispiel einer Struktur, bei der ein Teil der Partikel statistisch auf eine Menge von Plätzen verteilt ist, welche die Anzahl der Partikel bei weitem übertrifft, bildet das von L. W. STRICK⁴⁾ bestimmte $\alpha\text{-}AgI$. Hier sind auch die oben untersuchten Strukturen einzuordnen.

Das Fehlen eines festen Gitters für die Kationen bzw. einen Teil von ihnen ist für die neu bestimmten Strukturen charakteristisch. Es steht in bester Übereinstimmung mit der an ihnen beobachteten elektrolytischen Leitfähigkeit und Selbstdiffusion.

Von den Sulfiden, Seleniden und Telluriden des einwertigen Kupfers und des Silbers sind Hochtemperaturmodifikationen bekannt, die sich durch ein besonderes Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit auszeichnen. Sie sind Ionenleiter, ob mit oder ohne gleichzeitige Elektronenleitung, spielt vom strukturellen Standpunkt aus keine

¹⁾ Laves, F., Die Bauzusammenhänge innerhalb der Kristallstrukturen, 1. und 2. Teil. Z. Kristallogr. **73** (1930) 202 und 275. Siehe besonders die S. 263 und 206 und 207. ²⁾ Hägg, G. und SREKSDORFF, I., Die Kristallstruktur von Troilit und Magnetkies. Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 444. Hägg, G. und KINDSTRÖM, A. L., Röntgenuntersuchung am System Eisen-Selen. Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 453. ³⁾ Hägg, G., Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxydes, $\gamma\text{-}Fe_2O_3$. Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95. Hägg, G. und SÖDERHOLM, G., Die Kristallstrukturen von $Mg\text{-}Al$ -Spinellen mit Al_2O_3 -Überschuss und von $\gamma\text{-}Al_2O_3$. Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 88. VERWEY, E. J. W., The Crystal Structure of $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ and $\gamma\text{-}Al_2O_3$. Z. Kristallogr. **91** (1935) 65. KETELMAK, J. A. A., Die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikationen von Ag_2HgI_4 und Cu_2HgI_4 . Z. Kristallogr. **87** (1934) 436. Siehe auch die beiden Aufsätze: Hägg, G., Solid Solutions with a Varying Number of Atoms in the Unit Cell. Z. Kristallogr. **91** (1935) 114. VERWEY, E. J. W., Incomplete Atomic Arrangement in Crystals. J. chem. Physics **3** (1935) 586. ⁴⁾ Es sei auf eine demnächst in der Z. Kristallogr. erscheinende Arbeit von L. W. STRICK hingewiesen, in der die verschiedenen Möglichkeiten einer „statistischen Verteilung“ besprochen und systematisch geordnet werden.

Rolle. Nach P. GORU¹⁾ sind alle diese Hochtemperaturmodifikationen kubisch. Es wurden, soweit möglich, an ihnen Strukturbestimmungen durchgeführt. Dabei wurde besonders auch die Möglichkeit einer statistischen Verteilung der Kationen über eine grössere Anzahl von Lücken, wie sie LÉSERAT W. STROCK²⁾ für das im elektrischen Verhalten ähnliche α - Ag_2S gefunden hat, berücksichtigt.

Das Auftreten mehrerer Modifikationen macht diese Verbindungen zu „geologischen Thermometern“ geeignet. An der Kristalltracht oder an dem Auftreten von Streifungen, die auf die Umwandlung zurückzuführen sind, lässt sich entscheiden, ob die Substanz über oder unter dem Umwandlungspunkt entstanden ist. Grössere praktische Bedeutung besitzen für diesen Zweck wohl nur die beiden Sulfide wegen ihres häufigeren Vorkommens.

α - Ag_2S .

Silbersulfid ist in zwei Modifikationen bekannt, der Übergang der bei normaler Temperatur rhombischen Modifikation in die bei höherer Temperatur beständige kubische (α - Ag_2S) erfolgt bei 179° C³⁾. In der Natur kommt Ag_2S überwiegend als „Argentit“ vor, es ist eine Pseudomorphose der rhombischen Modifikation nach der kubischen Hochtemperaturmodifikation, was auf eine Entstehung bei Temperaturen deutet, die über dem Umwandlungspunkt liegen. Bei rhombischer Ausbildung heisst das Silbersulfid „Akanthit“.

Ansätze, die Struktur der kubischen Modifikation zu bestimmen, sind von R. C. EMMONS, C. H. STOCKWELL und R. H. B. JONES⁴⁾ sowie von J. PALACIOS und R. SALVIA⁵⁾ gemacht worden. Sie erhielten übereinstimmend nach dem DERYE-SCHERRER-Verfahren Diagramme mit wenigen Linien, die sich kubisch, aber ohne Zuhilfenahme der Dichte nicht eindeutig indizieren liessen. Die Berücksichtigung der Dichte führte auf ein körperzentriertes Gitter mit 2 Molekülen Ag_2S in der Elementarzelle. Doch kam man mit der Strukturbestimmung nicht weiter, da es keine der strengen Strukturtheorie genügende körperzentrierte Struktur mit 4 Ag in der Ele-

¹⁾ GORU, P., Chemische Kristallographie. 1. Teil. Leipzig 1906, S. 135ff.

²⁾ STROCK, L. W., Kristallstruktur des Hochtemperatur-Jodsilbers α - AgI , Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 441.

³⁾ Siehe z. B. SCHNEIDENHÖRN-RANDOM, Lehrbuch der Erzmikroskopie, 2. Bd. Berlin 1931, S. 265.

⁴⁾ EMMONS, R. C., STOCKWELL, C. H. und JONES, R. H. B., Amer. Mineral. 11 (1926) 326.

⁵⁾ PALACIOS, J. und SALVIA, R., An. Soc. Esp. Físic. Quím. 29 (1931) 269.

mentarzelle gibt¹⁾. Ein aus diesem Grunde von L. S. RAMSDELL²⁾ unternommener Versuch, die beobachteten Linien einem einfach kubischen oder flächenzentriert kubischen Gitter zuzuordnen, scheiterte an zu starken Widersprüchen zwischen der sich ergebenden Röntgengichte und der aus der Literatur bekannten Dichte.

Zur Strukturbestimmung dienten DEBYE-SCHERRER Aufnahme, die über dem Umwandlungspunkt bei 250° bis 270° C hergestellt wurden. Das Präparat (Ag_2S von Schering Kahlbaum) wurde in dünnwandige Kapillaren von Lithium-Borat-Glas der Firma Hauff & Buest, Berlin, eingeschmolzen. Die Angabe der Temperaturen erhebt keinen Anspruch auf übermässige Genauigkeit, sie wurden mit einem Thermoelement vor der Aufnahme am Ort des auftreffenden Strahles gemessen. Es sei noch erwähnt, dass die durch das schlechte Reflexionsvermögen der Verbindung bedingte lange Belichtungszeit die Allgemeinschwärzung des Films gegenüber der Linienschwärzung stark hervortreten liess, dies trat besonders bei den grösseren Glanzwinkeln in Erscheinung. Bei der Untersuchung des Ag_2S ergab sich die interessante Beobachtung, dass man bei Röntgenaufnahmen nur bis zu einer Temperatur von ungefähr 300° bis 350° C gehen darf, da sich bei höheren Temperaturen unter dem Einfluss der Röntgenstrahlung in grösseren Mengen Silber abscheidet; die gleiche Erscheinung wurde auch beim Ag_2Se und beim Ag_2Te beobachtet. Dass es sich in diesem Fall nicht einfach um eine thermische Dissoziation handelt, wird dadurch bewiesen, dass das Präparat an unbelichteten Stellen, die noch heisser als der belichtete Teil waren, unzersetzt geblieben war.

In Tabelle 1 sind die Daten einer Eichaufnahme mit MgO als Eichsubstanz zusammengestellt. Für die Gitterkonstante von MgO bei einer Temperatur von 250° C wurde der Wert $a = 4.228 \text{ \AA}$ benutzt, der sich aus dem bei Zimmertemperatur ($a = 4.208 \text{ \AA}$) durch Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung ergibt.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten benutzt und in die Tabelle aufgenommen wurden hier und auch fernerhin nur die genügend genau ausmessbaren Linien. Auf die Angabe der Intensitäten bei den Eichaufnahmen wurde hier und auch im folgenden verzichtet, da

¹⁾ Siehe EWALD, P. P. und HERMANN, C., Strukturbericht, S. 224f.

²⁾ RAMSDELL, L. S., The Crystal Structure of Silver Sulfide. Amer. Mineral. 12 (1927) 25.

Tabelle 1. Bestimmung der Gitterkonstanten von $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Film Nr. 2419, Eichstoff MgO ($a = 4.228 \text{ \AA}$ bei 250°C), 250°C , CuK_α -Strahlung, 18 mA, 35 kV, 19 $\frac{1}{2}$ Stunden, Stäbchendurchmesser 1.0 mm, Kameradurchmesser 97.23 mm.

	2ϑ	2ϑ korr.	$\sin^2\vartheta$	hkl		$(h^2 + k^2 + l^2) \cdot a$
1.	37.8	36.6	0.09859	2 0 0	MgO 2 0 0	4 · 0.02465
2.	43.6	42.7	0.13251			
3.	46.4	45.5	0.14977	2 1 1		
4.	53.9	53.1	0.19988	2 2 0	MgO 2 2 0	8 · 0.02498
5.	62.7	62.0	0.26501			
$q = 2^2/1a^2$, q Mittel			0.02490	0.00022	$a = 4.88 \pm 0.02 \text{ \AA}$.	

sehr schwache Linien, die auf Filmen ohne Eichsubstanz noch zu sehen waren, bei den Eichaufnahmen nicht mehr auftreten. Die beobachteten Intensitäten, ungeeichten Filmen entnommen, sind aus den Vergleichstabellen für die Intensitäten zu ersehen.

Die beobachteten Linien lassen sich kubisch mit den Werten 1, 2, 3, 4 für Σh^2 oder ganzen Vielfachen dieser Werte indizieren. Die Deutung als einfach kubisches Gitter ($a = 3.465 \text{ \AA}$) mit den Reflexen (100), (110), (111) und (200) lässt sich sofort ausschliessen, da ein solches mit einem Molekül Ag_2S in der Elementarzelle die Dichte $\rho = 9.83$ liefert, die völlig unvereinbar mit der in der Literatur¹⁾ angegebenen Dichte von 7.2 ist. Zu einer befriedigenden Übereinstimmung kommt man dagegen, wenn man q nur halb so gross wählt, die Reflexe sind dann die ersten vier Linien eines körperzentrierten Gitters. Zur Berechnung der Gitterkonstanten wurden nur die Linien (200), (211) und (220) benutzt, da (110) wegen der Primärschwärzung schlecht auszumessen ist. Aus der resultierenden Gitterkonstanten $a = 4.88 \text{ \AA}$ und der Dichte von 7.2 ergibt sich die Besetzungszahl von 2.05 ≈ 2 Molekülen für die Elementarzelle. Die Möglichkeit, die Reflexe flächenzentriert als (200), (220), (222) und (400) zu indizieren, fällt, wie schon erwähnt, wegen der mit den Beobachtungen unvereinbaren Röntgendichte fort. Eine Bestimmung der Dichte des Ag_2S über dem Umwandlungspunkt wurde bei den Schwierigkeiten einer Präzisionsmessung nicht unternommen, da kein grosser Dichtesprung bei der Umwandlung auftritt. Das gleiche gilt auch von den anderen untersuchten Verbindungen.

¹⁾ Siehe z. B. HÖRTOESCHMID, O. und SACHTLEBEN, R., Über das Atomgewicht des Schwefels, Z. anorg. allg. Chem. **195** (1931) 225, Anm. 2.

Es können also die Ergebnisse von R. C. EMMONS, C. H. STOCKWELL und R. H. B. JONES¹⁾ sowie von J. PALACIOS und R. SALVIA²⁾ bestätigt werden, welche die erhaltenen Reflexe als die Linien eines körperzentrierten Gitters deuteten. Ebenso muss die Richtigkeit des Einwandes³⁾ anerkannt werden, dass sich eine körperzentrierte Struktur mit 2 Molekülen Ag_2S in der Elementarzelle nicht angeben lässt. Die Untersuchungen L. W. STROCKs⁴⁾ über das kubische α - AgJ und die Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften von α - Ag_2S und von α - AgJ legten den Gedanken nahe, zur Deutung der Struktur die Annahme einer statistischen Verteilung der Ag über eine grössere Anzahl von Lücken zu machen. Da auch das α - AgJ kubisch körperzentriert ist, können die von STROCK gefundenen Punktlagen benutzt werden⁵⁾. Die Schwefelpartikel in der 2zähligen Punktlage $(000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ bilden eine aufgeweitete körperzentrierte Kugelpackung, auf deren Lücken die Ag irgendwie verteilt sind. Die genaue Anordnung der Ag soll jetzt näher bestimmt werden. Die Punktlagen, die dem Silber zur Verfügung stehen, sind folgende⁶⁾:

- I. $6e$ $(\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2};$ körperzentriert).
 II. $12h$ $(+\frac{1}{2}0\frac{1}{2}), -(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0), +(0\frac{1}{2}\frac{1}{2});$ körperzentriert).
 III. $24j$ $(u-\frac{1}{2})$ $(+ (u00), -(uu0), -(0uu), +(0uu), -(u0u),$
 $+(u0u);$ körperzentriert).

Sämtliche Anordnungen sind körperzentriert, dies ist wichtig, da sich bei dem weit überwiegenden Streuvermögen der 4 Ag gegenüber den 2 S schon eine kleinere Abweichung von einer rein körperzentrierten Verteilung der Ag durch das Auftreten neuer Linien bemerkbar machen würde. In Tabelle 2 sind die Intensitäten für die verschiedenen möglichen Kombinationen der drei angeführten Punktlagen bei gleichmässiger Verteilung der Ag auf die einzelnen Lücken zusammengestellt. Zur Berechnung der Intensitäten wurde die übliche Formel

$$J = S^2 \cdot H \cdot \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\sin^2 \varphi \cos \varphi}$$

¹⁾ EMMONS, R. C., STOCKWELL, C. H., and JONES, R. H. B., Amer. Mineral. **11** (1926) 326. ²⁾ PALACIOS, J. und SALVIA, R., An. Soc. Esp. Física Qím. **29** (1934) 269. ³⁾ Siehe EWALD, P. P. und HERMANN, C., Strukturbericht, **8**, 224f. ⁴⁾ STROCK, L. W., Kristallstruktur des Hochtemperatur-Jodsilbers α - AgJ . Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 441. ⁵⁾ Die Punktlage $12u(u-\frac{1}{2})$ ist allerdings zu der körperzentrierten Punktlage $24j(u-\frac{1}{2})$ zu erweitern. Dies gilt auch für das α - AgJ , wie STROCK in einer demnächst erscheinenden Mitteilung zeigen wird. ⁶⁾ Siehe WYCKOFF, R. W. G., The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space-Groups, Sec. Edit. Washington 1930.

verwendet, in der S der Strukturfaktor und H der Flächenhäufigkeitsfaktor ist. Die Werte für das Streuvermögen der Partikel wurden der Arbeit von R. W. JAMES und G. W. BRINDLEY¹⁾ entnommen.

Tabelle 2. Vergleich von beobachteten und berechneten Intensitäten für $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$.

hkl	Beob. Intensitäten	Berechnete Intensitäten							
		4 Ag in							
		6c	12h	24j	6c + 12h	6c + 24j	12h + 24j	6c + 12h + 24j	15 Ag: 12h 25 Ag: 24j + 6c
110	m	129	744	497	347	340	586	419	421
200	st	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
211	rst	061	2171	915	287	033	1279	546	634
220	s	671	113	056	086	206	002	071	038
310		026	148	002	049	009	026	024	032
222		221	715	020	017	070	036	001	007
321		027	1000	002	132	008	091	029	061
400		101	581	046	270	002	029	051	068
411									
330		014	083	107	039	182	480	214	139
420		311	311	050	311	005	001	034	048
332		008	286	120	379	034	174	071	083
422		275	044	025	036	086	001	031	017

Der Versuch, mit einer Punktlage mit möglichst wenig Lücken auszukommen, führt zu keinem befriedigenden Ergebnis, sowohl 6c wie 12h liefern keine Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten. Ein Vergleich der Abweichungen von den beobachteten Intensitäten zeigt jedoch, dass die Kombination 6c + 12h eine wesentliche Verbesserung erwarten lässt. In der Tat wird die Annäherung an die beobachteten Intensitäten recht gut, wenn auch noch einige Unstimmigkeiten vorhanden sind; so soll (310) fast so stark sein wie (220), während es nicht sichtbar ist, (211) ist im Verhältnis zu (200) zu schwach berechnet und schliesslich werden bei höheren Indices einige Reflexe, die nicht beobachtet sind, etwas zu stark berechnet. Diese verhältnismässig gute Übereinstimmung legte den Gedanken nahe, durch ein Abgehen von der gleichmässigen Verteilung der Ag über alle benutzten Lücken zu einem noch befriedigenderen Resultat kommen zu können, indem man 6c schwächer

¹⁾ JAMES, R. W. und BRINDLEY, G. W., Some Numerical Values of the Atomic Scattering Factor. Z. Kristallogr. 78 (1931) 470.

oder stärker im Verhältnis zu $12h$ besetzt. Auf diesem Wege lässt sich jedoch, wie die Durchrechnung ergibt, keine weitere Verbesserung erzielen. Es besteht also die Notwendigkeit, noch die Punktlage $24j$ ($u = \frac{2}{3}$) mit heranzuziehen. Die gleichmässige Verteilung der 4 Ag auf die 42 Lücken $6e + 12h + 24j$ liefert eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten, die Linien (200), (211), (220) und (310) werden in dem richtigen Verhältnis wiedergegeben, (400), (420) und (332) sind gegenüber der Anordnung $6e + 12h$ sehr wesentlich gedämpft. Als einziger Reflex erscheint (330) + (411), der nicht beobachtet wird, vielleicht etwas zu stark berechnet, doch sei hierzu bemerkt, dass mit steigendem Glanzwinkel der bei der Intensitätsrechnung nicht berücksichtigte intensitätsschwächende Temperatureinfluss und die Allgemeinschwärzung des Filmes zunehmen und ebenso wie der grosse Abstand von der letzten beobachteten Linie (220) keinen direkten Vergleich der Absolutintensitäten von (220) und (411) + (330) gestatten. In Tabelle 2 sind dann noch die Intensitäten, die sich für eine gleichmässige Verteilung der Ag auf die anderen möglichen Kombinationen von $6e$, $12h$ und $24j$ ergeben, zum Vergleich zusammengestellt, um die Eindeutigkeit der gefundenen Struktur zu zeigen. Weiter sind auch noch die Intensitäten, die sich unter Annahme der weiter unten angegebenen $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ -Struktur für $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ berechnen, angeführt, um die Verschiedenheit beider Strukturen zu zeigen. Schliesslich wurden noch Berechnungen durchgeführt, ob sich unter Annahme ungleichmässiger Verteilung auf die drei Punktlagen bei einem bestimmten Besetzungsverhältnis, das von dem für gleichmässige Verteilung sich ergebenden stark abweicht, eine einigermaßen befriedigende Wiedergabe der beobachteten Intensitäten erzielen lässt. Es liesse sich ja denken, dass die grösseren Lücken im Verhältnis zu den kleineren bevorzugt würden. Doch auch diese Möglichkeit kann an Hand der berechneten Intensitäten ausgeschlossen werden. Von einer Diskussion dieses Falles wird abgesehen, da zur Ausschliessung dieser Möglichkeit die Betrachtung der verschiedenen Grenzfälle der gleichmässigen Verteilung genügt.

Die Struktur des $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ lässt sich als ein körperzentriertes S^2 -Gitter beschreiben, auf dessen grössere Lücken die Ag -ungeordnet und gleichmässig verteilt sind. Das S^2 -Gitter ist aufgeweitet, da in einer körperzentrierten Kugelpackung von S^2 -Ionen die Lücken für die Ag^+ -Ionen zu klein sind. Der Vergleich mit der

Struktur des α - Ag_2I zeigt die ganz nahe strukturelle Verwandtschaft von α - Ag_2S und α - Ag_2I , die vollkommen dem ähnlichen elektrischen Verhalten beider Verbindungen entspricht.

α - Ag_2Se .

Die Isomorphie vieler Selenide mit den entsprechenden Sulfiden legte den Gedanken nahe, auch die Struktur des über 133° C¹⁾ bestehenden kubischen α - Ag_2Se zu untersuchen. Angaben über eventuell früher in dieser Richtung unternommene Versuche liessen sich in der Literatur nicht auffinden.

Zur Herstellung des Präparates wurde folgender Weg eingeschlagen²⁾: Über Silber, das auf etwa 400° C erhitzt war, wurde in langsamem Stickstoffstrom Seldampf geleitet. Das Silber war in kleinen Stückerhen von einem dickeren Silberblech mit einer gröbereren Feile abgefeilt und in ein Porzellanschiffchen gebracht, dessen Boden es eben bedeckte. 1 bis 2 cm vor diesem Schiffchen befand sich in dem waagerechten Quarzrohr, in dem die Selenierung vorgenommen wurde, ein entsprechendes Schiffchen mit dem zu verdampfenden Selen. Das benutzte Selen war ein sehr reines Präparat von Schering-Kahlbaum. Die beiden Schiffchen wurden mit zwei verschiedenen elektrischen Röhrenöfen geheizt, das Se wurde auf einer Temperatur von etwa 300° C und das Ag auf etwa 400° C gehalten. Zur Reinigung wurde der einer Bombe entnommene Stickstoff über rotglühendes Kupfer, durch Waschflaschen mit KOH und einen Trockenturm geleitet. Das Überleiten von Se-Dampf erfolgte solange, bis sich an dem kälteren Teil des Rohres hinter dem Schiffchen mit Ag in grösseren Mengen Se absetzte. Dann wurde noch eine Zeitlang das gebildete Ag_2Se auf der Temperatur von etwa 400° C gehalten, um eventuell oberflächlich auf dem Präparat niedergeschlagenes Se zu entfernen. Das erhaltene Produkt war gut kristallisiert, die Ag_2Se Kristalle waren auf dem Silber aufgewachsen, das vollständig zu Ag_2Se umgesetzt war. Der Mechanismus dieser Reaktion ist vor einiger Zeit von C. TUBANDT, H. REINHOLD und A. L. NEUMANN³⁾ beschrieben worden. Als Kristallform trat das Rhombendodekaeder auf.

1) SCHNEIDERRÜHN-RAMDÖHC, loc. cit., S. 272. 2) Siehe HÖNIGSCHMID, O. und KAPFENBERGER, W., Revision des Atomgewichtes des Selen. Synthese des Silberselenids. Z. anorg. allg. Chem. 212 (1933) 198. 3) TUBANDT, C., REINHOLD, H. und NEUMANN, A. L., Über Elektrizitätsleitung und Diffusion in festem Silbersulfid, -selenid und -tellurid und über den Mechanismus der Bildung dieser Verbindungen aus den Elementen. Z. Elektrochem. 39 (1933) 227.

Die Herstellung der für die Strukturbestimmung benötigten Pulveraufnahmen erfolgte nach der oben beschriebenen Methode. Die Aufnahmen, die bei 170° bis 190° C gemacht wurden, zeigen eindeutig die Linien eines körperzentriert-kubischen Gitters. Die Mehrdeutigkeit der Indizierung, die beim α - Ag_2S bei Nichtberücksichtigung der Dichte vorliegt, tritt hier nicht auf, da der Reflex mit $\Sigma h^2 = 14$, der bei dem halben oder dem doppelten q Werte auf $\Sigma h'^2 = 28$ und $\Sigma h''^2 = 7$ führt, die Eindeutigkeit sichert. Die Gitterkonstante berechnet sich bei Benutzung von MgO als Eichsubstanz ($a = 4.218 \text{ \AA}$ für 170° C) zu $4.983 \pm 0.016 \text{ \AA}$ (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3. Bestimmung der Gitterkonstanten von α - Ag_2Se , 170° C, Film Nr. 2431, Eichstoff MgO ($a = 4.218 \text{ \AA}$ bei 170° C). CoK_{α} -Strahlung, 18 mA, 35 kV 7 Stunden, $s = 1.0 \text{ mm}$.

	$2q$	$2q$ korr.	$\sin^2 q$	hkl		$(h^2 + k^2 + l^2) \cdot q$
1.	44.2	42.8	0.13312		MgO 2 0 0	
2.	45.9	44.4	0.14304	2 1 1		6 · 0.02384
3.	53.2	51.6	0.18953	2 2 0		8 · 0.02369
4.	63.8	62.1	0.26624		MgO 2 2 0	
5.	72.4	70.8	0.33522	3 2 1		14 · 0.02394
6.	80.0	78.4	0.39935		MgO 2 2 2	
	q Mittel		0.02385 ± 0.00016		$a = 4.983 \pm 0.016 \text{ \AA}$	

Aus der Dichte von 8.187^1) und der Gitterkonstanten von 4.983 \AA folgt eine Besetzung der Zelle mit $2.08 \approx 2$ Molekülen Ag_2Se . Es liegt also ein kubisch körperzentriertes Gitter mit 2 Molekülen in der Elementarzelle vor. Ein kurzer Vergleich mit dem α - Ag_2S zeigt grosse Ähnlichkeit in den Abmessungen und der Symmetrie der Elementarzellen.

Die Strukturbestimmung erfolgte in der gleichen Weise wie beim α - Ag_2S , da die gleichen Verhältnisse wie dort vorliegen. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Intensitätsrechnungen zusammengestellt, um eine leichte Diskussion der Resultate zu ermöglichen.

Die Durchsicht der Tabelle lehrt: die Anordnungen $6e$ und $12h$ für sich allein kommen nicht in Frage, wesentlich besser ist schon $6e + 12h$, bei dieser Anordnung ergibt sich als grösste Unstimmigkeit, dass der Reflex (330) | (411) viel zu schwach berechnet wird. Auch eine ungleichmässige Verteilung auf die beiden Punktlagen hilft nicht weiter, da $6e$ und $12h$ auch für sich allein verschwindende Intensitäten für (330) | (411) liefern. Als letzte verfügbare Punkt-

¹⁾ Siehe z. B. Burz, W., Baucheemie der festen Stoffe, Leipzig 1931, S. 98.

Tabelle 4.

Vergleich von beobachteten und berechneten Intensitäten für $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$.

hkl	Beob. Inten- sitäten	Berechnete Intensitäten							
		4 Ag in							
		6e	12h	24j	6e + 12h	6e + 24j	12h + 24j	6e + 12h + 24j	15 Ag: 12h 25 Ag: 24j + 6e
110	--	0'01	0'04	0'30	0'04	0'15	0'17	0'12	0'13
200	st	10'00	10'00	10'00	10'00	10'00	10'00	10'00	10'00
211	st	<0'01	2'00	11'99	8'34	5'43	14'68	9'46	9'68
220	sm	6'75	<0'01	1'74	2'66	3'05	0'79	1'95	1'38
310		<0'01	<0'01	0'57	<0'01	0'28	0'29	0'19	0'14
222		2'20	2'05	0'56	<0'01	0'98	<0'01	0'17	0'03
321	m	<0'01	9'88	0'69	3'90	0'32	2'56	1'66	2,04
400	s	1'00	3'90	<0'01	3'41	0'12	4'45	0'63	0'78
330	sm	<0'01	<0'01	10'54	0'01	4'71	4'69	3'01	2'15
+ 411									
420	s	2'99	2'92	<0'01	4'52	0'34	0'34	0'84	0'93
332	s	<0'01	2'65	1'50	1'04	0'68	1'85	1'18	1'21
422	—	2'51	<0'01	0'64	1'06	1'11	0'29	0'71	0'51
510	--	<0'01	<0'01	0'48	<0'01	0'22	0'22	0'15	0'10
+ 431									
521		<0'01	5'91	0'33	2'35	0'15	1'28	0'82	1'02
440		1'37	5'35	<0'01	4'69	0'15	0'60	0'86	1'07

lage muss also, ganz analog dem $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, 24j herangezogen werden. Noch andere Lücken kommen aus Raumerfüllungsgründen nicht in Betracht. Im grossen und ganzen wird bei gleichmässiger Verteilung auf 6e + 12h + 24j die Übereinstimmung von berechneten und beobachteten Intensitäten recht befriedigend. Der Reflex (330) + (411) wird jetzt sogar etwas zu stark berechnet, insbesondere im Vergleich mit (321). Um zu einem günstigeren Verhältnis dieser beiden Reflexe zu kommen, wurde von der gleichmässigen Verteilung der Ag über sämtliche Lücken abgegangen. Zur Entscheidung der Frage, welche Punktlage stärker als die anderen besetzt werden soll, erfolgte ein genauer Vergleich der Intensitätsbeiträge, welche die einzelnen Anordnungen 6e, 12h und 24j zu den Intensitäten der Anordnung 6e + 12h + 24j liefern. Da die anderen Reflexe genügend richtig wiedergegeben werden, konnte sich diese Betrachtung im allgemeinen auf die beiden Reflexe (321) und (411) + (330) beschränken. Bei (321) liefert 12h den Hauptanteil der Intensität, während bei (330) + (411) dies für 24j gilt. Zur Verstärkung von (321) müsste also 12h im Verhältnis zu 6e und 24j mehr besetzt sein, während zur Schwächung von (330) + (411) eine geringere Besetzung von 24j,

als es der gleichmässigen Verteilung entspricht, erforderlich ist. Beides sind Bedingungen, die sich nicht widersprechen. Der kleinste Abstand Selen-Silber ist bei $12h$ von der Grösse 2.78 \AA , während er sich bei $24j$ auf 2.64 \AA und bei $6e$ auf 2.49 \AA beläuft. Die bevorzugte Besetzung von $12h$, die zur Verbesserung der Intensitäten notwendig erscheint, legt den Schluss nahe, dass die Wahrscheinlichkeit der Besetzung einer Lücke in diesem Fall der Grösse der Lücke parallel geht. Um eine Erschwerung der Rechnungen und der Übersicht zu vermeiden, wurde auf die Einführung einer besonderen Besetzungswahrscheinlichkeit für $6e$ verzichtet und wurden diese Lücken,

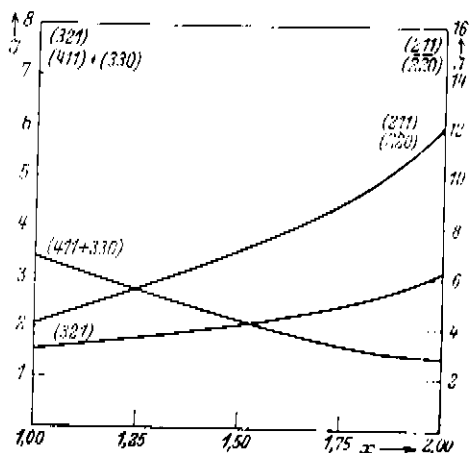


Fig. 1. Für $(211)/(220)$ beachte man den an der rechten Seite der Figur angebrachten Massstab.

sowie das Intensitätsverhältnis $(211)/(220)$ herangezogen. In Fig. 1 ist der Verlauf dieser Intensitäten in Abhängigkeit von der Besetzungstärke von $12h$ dargestellt. Es ist nur der Ausschnitt von $x = 1$ bis $x = 2$ (x = Anzahl der Ag , die $12h$ besetzen) berücksichtigt, da für die anderen x -Werte die Abweichungen der berechneten Intensitäten von den beobachteten zu gross sind. Die anderen Linien ändern sich bei der in Frage kommenden Änderung von x nicht so stark, um mit der Beobachtung unvereinbar zu sein.

Die beste Übereinstimmung ergibt sich für das Intervall von $x = 1.5$ bis $x = 1.65$. Eine genauere Angabe hat keinen Sinn, da ja aus den dargelegten Gründen auf die Einführung einer besonderen Besetzungswahrscheinlichkeit für $6e$ verzichtet wurde. Auch sind

da sie noch kleiner als die von $24j$ sind, mit diesen zusammengefasst. Auch wird eine besondere Behandlung von $6e$ nicht viel weiter führen, da eine kleinere Verschiebung der Besetzungswahrscheinlichkeit der 6 Lücken von $6e$, wie sie hier nur in Frage kommt, bei einer Gesamtzahl von 42 Lücken pro Zelle kaum eine wesentliche Änderung der Intensitäten zur Folge haben wird. Zur Bestimmung der Besetzungszahl von $12h$ wurden die Intensitäten (321) und $(411) + (330)$

die Intensitätsänderungen in diesem Bereich nicht gross genug, um die Bestimmung eines genaueren x Wertes zu ermöglichen. Die gefundene Anordnung führt zu einer guten Wiedergabe der Intensitätsverhältnisse. Schliesslich sind noch in der Tabelle 4 die Berechnungen für die Anordnungen $6c + 24j$ und $12h + 24j$ aufgenommen, es lässt sich an Hand dieses vollständigen Materials leicht einsehen, dass sich keine andere Anordnung mit üblich guten Intensitätswerten finden lässt. So zeigt es sich insbesondere, dass die Punktlage mit den kleinsten Lücken $6c$ wegen ihres Beitrages zu (220) nicht unberücksichtigt bleiben darf.

Die Strukturuntersuchung liefert für das α - Ag_2Se folgenden dem α - Ag_2S sehr ähnlichen Aufbau: Das Se^{2-} bildet ein körperzentriertes Gitter, die Ag^+ sind auf eine grosse Anzahl von Lücken in diesem Gitter, im Gegensatz zum α - Ag_2S unter Bevorzugung der grösseren von ihnen, verteilt.

Zur Deutung der besonders gearteten Verteilung der Ag beim α - Ag_2Se sei folgendes bemerkt: Beim Übergang vom α - Ag_2S zum α - Ag_2Se tritt nur eine geringe Vergrösserung der Gitterkonstanten auf, die längst nicht so gross ist, wie sie eigentlich bei dem Ersatz des S^{2-} durch das Se^{2-} erwartet werden müsste. Da wegen des gleichen Strukturtypes der Ag^+ Radius bei beiden Verbindungen gleich sein wird, sind also die Zwischenräume zwischen den Anionen beim α - Ag_2Se kleiner als beim α - Ag_2S . Eine kurze Zusammenstellung der verschiedenen Abstände bei beiden Verbindungen möge dies zeigen:

		α - Ag_2S	α - Ag_2Se
Ag in $12h$	X	2.73	2.78
Ag in $24j$	X	2.59	2.64
Ag in $6c$	X	2.44	2.49
	$X-X$	4.23	4.31
	$X-S$ bzw. Se		

Der Grössenunterschied der Anionen ist bei Benutzung der empirischen Ionenradien (für 6-er Koordination und $NACl$ Struktur) nach V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾

$$Se^{2-} - S^{2-} = 1.91 - 1.74 = 0.17.$$

Das Auftreten dieser „Kontraktion“ beim α - Ag_2Se erklärt zwanglos, warum die Ag^+ -Ionen bei den beiden Verbindungen verschieden ver-

¹⁾ Vgl. z. B. HASSEL, O., Kristallchemie, Dresden 1934.

teilt sind. Beim α - Ag_2S sind selbst die kleinsten besetzbaren Lücken $6a$ so gross, dass sie keine Abweichung von der gleichmässigen Verteilung der Ag über alle verfügbaren Lücken erzwingen. Für das α - Ag_2Se trifft das jedoch nicht mehr zu, so dass die grösseren Lücken bevorzugt werden.

α - Cu_2Se

Es wurde eine Neubestimmung der Struktur des Cu_2Se unternommen, da die Frage auftauchte, ob sich das besondere Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit dieser Verbindung nicht auch in dem strukturellen Aufbau ausdrückt.

Die Herstellung der Präparate erfolgte auf demselben Wege wie beim Ag_2Se . Als Ausgangsmaterialien wurden reinste im Handel erhältliche Präparate benutzt. Es wurde ein sehr schön kristallisiertes Produkt erhalten; die Kristalle, teilweise bis zu 1 mm gross, waren überwiegend Zwillinge nach dem Spinellgesetz. An Einzelindividuen war das Oktaeder oder das Kuboktaeder zu beobachten. Zur Kontrolle wurde ein weiteres Präparat durch Zusammenschmelzen von Cu und Se im Verhältnis 3:1 hergestellt. Die Substanz war in ein Quarzröhrchen von 1 cm innerem Durchmesser eingefüllt, das an einer Quecksilber-Diffusionspumpe evakuiert und dann abgeschmolzen wurde. Die Schmelze zeigte neben ausgeschiedenem Kupfer eine Komponente, deren Identität mit dem auf dem anderen Wege erhaltenen Präparate durch Röntgenaufnahmen nachgewiesen werden konnte. Cu_2Se besitzt also nach der Cu -Seite hin, wenn überhaupt, nur ein minimales Mischkristallgebiet. Schliesslich wurde noch nach den Angaben von W. GELMANN und FR. W. WRIGHT¹⁾ durch Reduktion des basischen Selenites $CuO \cdot CuSeO_3$ ein weiteres Präparat hergestellt. Die verschiedenen, nach den drei Verfahren hergestellten Präparate ergaben identische Röntgendiagramme.

Über die Struktur des Cu_2Se liegen Untersuchungen von W. P. DAVEY²⁾ und W. HARRWIC³⁾ vor. Beide Autoren geben den Antifluorittyp als Strukturtyp für das Cu_2Se an, den sie schon bei normaler Temperatur erhalten, obwohl die Verbindung bei $110^\circ C$) einen Umwandlungspunkt hat, oberhalb dessen eigentlich erst die

1) GELMANN, W. und WRIGHT, FR. W., Die Bildung der Kupferselenide durch Reduktion der Selenite in Lösung, Z. anorg. allg. Chem. **197** (1931) 375. 2) DAVEY, W. P., Physic. Rev. **21** (1923) 380. 3) HARRWIC, W., Die Kristallstruktur von Berzelianit. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., (A) **1926**, 361. 4) SCHNEIDERKÜHN-RANDORF, loc. cit., S. 317.

reguläre Modifikation zu erwarten wäre. Dies Ergebnis konnte nicht bestätigt werden. Ein analysiertes Präparat, das praktisch die Zusammensetzung Cu_2Se besass und im Anschliff homogen war, ergab bei normaler Temperatur ein Diagramm, in dem sich allerdings ein kleinerer Teil der Linien — auch nur für die niedrigen Indices — einem flächenzentriert-kubischen Gitter mit $a = 5.7$ bis 5.8 \AA zu ordnen liess. Eine Heizaufnahme von diesem Präparat bei etwa 170° C , also über dem Umwandlungspunkt von 110° C , zeigte dagegen einwandfrei und ausschliesslich die Linien eines flächenzentriert-kubischen Gitters mit $a = 5.840 \text{ \AA}$. Diese Modifikation soll im folgenden als $\alpha\text{-}Cu_2Se$ bezeichnet werden. Bei normaler Temperatur konnte dies Diagramm mit einer Gitterkonstanten von $a = 5.72 \text{ \AA}$ bei Selenüberschuss erhalten werden. Allerdings traten dann daneben noch Fremdlinien auf, für die das Cu_3Se_2 verantwortlich gemacht werden konnte.

Zur weiteren Orientierung wurden bei normaler Temperatur Dreh-, Schwenk- und Weissensquare-Aufnahmen von guten Cu_2Se -Einkristallen um $[001]$ und $[110]$ hergestellt. Dies war möglich, da die Kristalle beim Unterschreiten des Umwandlungspunktes sich derart umzuwandeln scheinen, dass die neuen Kristallachsen in gesetzmässiger Weise zu den kubischen Hauptachsen orientiert sind. Die Aufnahmen zeigen gegenüber dem $\alpha\text{-}Cu_2Se$ eine Verdoppelung der Gitterkonstanten bei Erhaltung des flächenzentrierten Charakters des Gitters. Ausserdem sind die Reflexe noch zum grossen Teil schwach aufgespalten, was auf eine leichte Deformation des kubischen Gitters schliessen lässt (siehe Fig. 2). Es besteht also eine grosse Ähnlichkeit zwischen beiden Strukturen, die ohne weiteres erklärt, warum beim Strukturübergang ein Einkristall nicht zerstört wird. Die Existenzfähigkeit eines Se -reicheren $\alpha\text{-}Cu_2Se$ -Mischkristalles bei normaler Temperatur ist bei der nahen strukturellen Verwandtschaft der beiden Modifikationen ganz verständlich. Die Erniedrigung des Umwandlungspunktes durch Se -Überschuss steht physikalisch-chemisch in naher Beziehung zu der Gefrierpunktniedrigung einer Lösung durch Zusatz eines Fremdstoffes.

Die Ergebnisse von W. P. DAVEY¹⁾ und W. HARTWIG²⁾ lassen sich nach dem vorhergehenden so deuten, dass sie wahrscheinlich ihre Untersuchungen an nicht ganz reinen Proben durchgeführt haben.

¹⁾ DAVEY, W. P., *Physic. Rev.* **21** (1923) 380. ²⁾ HARTWIG, W., *Die Kristallstruktur von Berzelianit*, *Zbl. Mineral., Geol., Paläont.* (A) **1926**, 364.

Die Unterlagen für die Strukturbestimmung an der Hochtemperaturmodifikation (α - Cu_2Se) lieferten Pulveraufnahmen, die von einem reinen Präparat, das eindeutig beide Modifikationen bei

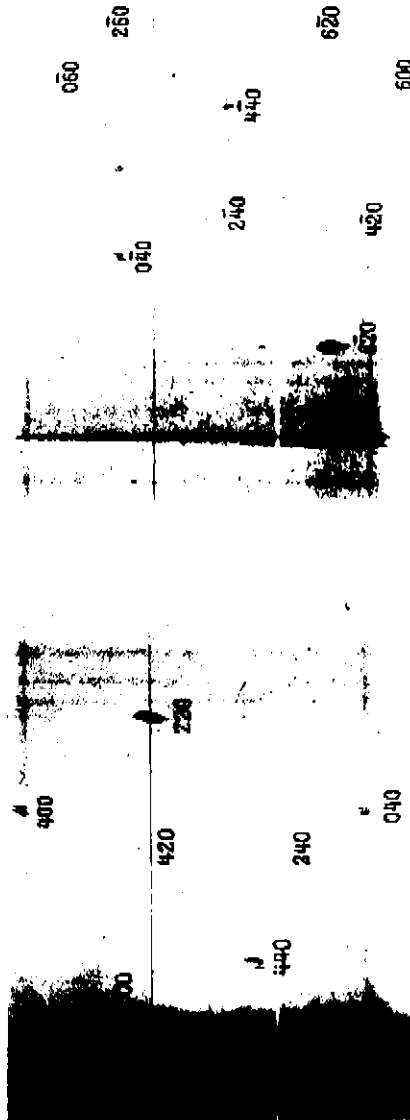


Fig. 2. Cu_2Se , Film Nr. 370, Weissenberg-Aufnahme der 0. Schichtlinie, Drehachse [001], Schwenkwinkel 95° , $CuK\alpha$ -Strahlung, 10 μ A, 38 kV, 16 Stunden. $R = 0,825$ 2 mm. Man beachte die gegenüber der α - Cu_2Se -Struktur auftretende Aufspaltung der einzelnen Reflexe bei Erhöhung der flächenzentrierten kubischen Indizierungsmöglichkeit. In der 0. Schichtlinie treten keine Reflexe auf, die durch die Verdopplung der Gitterkonstanten bedingt sind, darum wurde sie bei der Indizierung über Weissenberg-Aufnahme nicht berücksichtigt.

den verschiedenen Temperaturen zeigte, bei etwa 170° hergestellt wurden. Die Diagramme konnten kubisch flächenzentriert indiziert werden. Eine Eichaufnahme mit *NaCl* als Eichsubstanz ($a = 5.660 \text{ \AA}$ bei 170° C) ergab für die Gitterkonstante $a = 5.840 \pm 0.006 \text{ \AA}$ (Tabelle 5).

Tabelle 5. Bestimmung der Gitterkonstanten von $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$. 170° C. Film Nr. 2682. Eichstoff *NaCl* ($a = 5.660 \text{ \AA}$ bei 170° C). CuK_α -Strahlung. 10 mA, 38 kV, 5 Stunden. $s = 10 \text{ mm}$.

	2φ	2φ kor.	$\sin^2\varphi$	hkl		$(h^2 + k^2 + l^2) \cdot q$
1.	27.4	26.2	0.05154	1 1 1		3 · 0.01718
2.	32.7	31.5	0.07393		<i>NaCl</i> 2 0 0	
3.	44.9	43.7	0.13867	2 2 0		8 · 0.01733
4.	46.4	45.2	0.14787		<i>NaCl</i> 2 2 0	
5.	53.0	51.8	0.19074	3 1 1		11 · 0.01734
6.	57.1	56.2	0.22180		<i>NaCl</i> 2 2 2	
7.	61.6	60.4	0.27650	4 0 0		16 · 0.01728
8.	67.0	65.9	0.29573		<i>NaCl</i> 4 0 0	
9.	71.1	70.1	0.32959	3 3 1		19 · 0.01735
10.	81.4	80.6	0.41813	4 2 2		24 · 0.01742
11.	84.3	83.5	0.44360		<i>NaCl</i> 4 2 2	
12.	87.2	86.5	0.46923	5 1 1 3 3 3		27 · 0.01738

q Mittel: 0.01736 | 0.00004, $a = 5.840 \pm 0.006 \text{ \AA}$.

Bei der pyknometrisch neu bestimmten Dichte $\rho = 6.84$ ergibt sich die Molekülzahl pro Zelle zu $4.005 \approx 4$. Es sind also 4 *Se* und 8 *Cu* in der Elementarzelle unterzubringen. Die 4 *Se* werden in die 4-zählige Punktlage $4b$ (000, flächenzentriert) gesetzt. Wegen des überwiegenden Einflusses der Se^{2-} auf die Abmessungen der Elementarzelle kann man sich vorstellen, dass die Se^{2-} -Ionen eine nicht sehr stark aufgeweitete dichteste kubische Kugelpackung bilden. Bei der Antifluoritstruktur sitzen die Kationen in den tetraedrischen Lücken einer solchen Anionenordnung, die für eine Verbindung A_2X gerade in der richtigen Anzahl vorhanden sind. Die Annahme des Antifluorittyps für das $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se} = 8 \text{ Cu}$ sitzen in der 8 zähligen Punktlage $8c$ ($\pm(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, flächenzentriert) \pm führt jedoch zu Intensitäten, die mit der Beobachtung nicht vereinbar sind.

Wie aus Tabelle 6, in der die Intensitäten für die wichtigeren der im folgenden behandelten Anordnungen zusammengestellt sind, ersichtlich, sind folgende grössere Widersprüche zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten zu verzeichnen: die Linien (200), (222), (420) und (600) | (442) berechnen sich im Verhältnis zu den Linien (111), (311), (331) und (531) bzw. zu stark, (311)

Tabelle 6. Vergleich von beobachteten

<i>hkl</i>	Beob. Inten- sitäten	Berechnete Intensitäten						
		8 Cu in				4 Cu in 4 <i>d</i> , 4 Cu in		
		8 <i>c</i>	8 <i>c</i> 4 <i>c</i>	8 <i>e</i> + 32 <i>a</i>	8 <i>c</i> + 4 <i>c</i> + 32 <i>a</i>	4 <i>c</i>	4 <i>c</i> + 4 <i>e</i>	32 <i>a</i>
111	st	3.76	0.65	6.73	4.14	2.94	0.91	10.15
200	—	1.08	0.32	0.01	0.17	1.87	0.03	0.34
220	sat	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
311	st	1.50	0.25	6.09	4.82	1.21	0.76	5.96
222	—	0.26	0.07	0.24	0.46	0.42	0.01	0.01
400	m	1.48	1.48	0.21	0.33	1.48	1.48	0.70
331	m	0.58	0.10	0.14	0.06	0.45	0.30	1.09
420	s ss	0.28	0.09	1.39	1.68	0.53	0.01	0.11
422	mst	2.87	2.87	1.43	1.54	2.87	2.87	2.09
333	m	0.46	0.09	2.28	1.56	0.33	0.24	1.70
+ 511								
440	m	1.01	1.01	1.05	1.06	1.01	1.01	1.04
531	m mst	0.58	0.13	2.68	1.81	0.39	0.30	2.10
600	s ss	0.12	0.08	0.94	1.05	0.19	0.02	0.13
+ 442								

bzw. (331) werden gegenüber (220) bzw. (100) zu schwach berechnet. Es bleibt für eine feste Anordnung der Cu noch die Möglichkeit, die beiden 4-zähligen Punktlagen 4*d* ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, flächenzentriert) und 4*c* ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, flächenzentriert) oder, was das gleiche ist, 4*c* ($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, flächenzentriert) und 4*e* fest zu besetzen, wobei 4*e* den oktaedrischen Lücken einer dichtesten kubischen Kugelpackung entspricht. Durch die Betrachtung des Intensitätsverhältnisses (100):(331), die sich im folgenden als besonders nützlich erweisen wird, kann diese Anordnung sofort ausgeschlossen werden. Auf dem Film sind beide Linien praktisch gleich stark, für die Besetzung von 4*c* | 4*d* mit 8 Cu wird dagegen (331) noch etwas schwächer berechnet als für den Antifluorittyp. (400):(331) wird ungefähr 3:1. Eine vollständig feste Anordnung der Cu kann demnach beim α -Cu₂Se nicht vorliegen. Es wird also die Verteilung der 8 Cu pro Zelle auf eine grössere Anzahl von Lücken notwendig. Der Reihe nach sollen die verschiedenen möglichen Anordnungen diskutiert werden.

1. 8 Cu in 8*c* + 4*c*. (331) wird viel zu schwach berechnet. Das gleiche gilt auch für irgendeine ungleichmässige Verteilung der 8 Cu auf die beiden Punktlagen, so z. B. auch für 4 Cu in 4*c*, 4 Cu in 8*c*.

2. 4 Cu in 4*d*, 4 Cu in 4*c* | 4*c*. (331) zu schwach berechnet. Dies gilt ebenso für eine ungleichmässige Verteilung der 4 Cu auf 4*e* und 4*c*.

und berechneten Intensitäten für $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$.

Berechnete Intensitäten							
4 Cu in 4d, 4 Cu in							
16a	32a + 4c	32a + 4c	32a + 4c + 4c	16a + 4c	16a + 4c	16a + 4c + 4c	16a + 4c + 4c
579	864	868	748	417	513	392	549
034	009	042	015	001	001	008	004
1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
596	488	502	426	414	434	332	440
025	001	001	001	017	014	009	007
070	079	079	084	087	087	098	084
109	096	092	084	088	081	070	091
011	015	005	008	019	002	006	018
230	221	221	227	240	240	246	229
241	142	143	121	164	164	125	154
104	104	104	102	103	103	102	103
210	173	179	149	147	157	119	156
027	014	008	009	022	013	011	017

Es gelingt somit nicht, bei Beschränkung auf die oktaedrischen und tetraedrischen Lücken des Se^2 Gitters zu einer befriedigenden Übereinstimmung zu kommen. Eine Betrachtung der geometrischen Verhältnisse zeigt, dass nur noch die Punktlage $32a (\pm(uuu), \pm(uuu), \pm(uuu), \pm(uuu))$; alles flächenzentriert) mit $u = \frac{1}{3}$ eine verwendbare Lückensorte darstellt. Cu besitzt in diesen Lücken gegenüber dem Se 3-er Koordination, je 4 von ihnen sind tetraedrisch um eine tetraedrische Lücke angeordnet. Diese Lücken dürfen benutzt werden, da sie für das Cu^1 gross genug sind, bei der am $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ beobachteten Ionenleitung und Selbstdiffusion müssen sie beim Übergang eines Cu^1 von einer oktaedrischen zu einer tetraedrischen Lücke oder umgekehrt passiert werden. Mit Hinzuziehung dieser neuen Punktlage $32a$ ergeben sich eine Anzahl weiterer Strukturmöglichkeiten.

3. 8 Cu in $32a$. Diese Anordnung liefert ganz falsche Werte und ist denkbar unwahrscheinlich.

4. 8 Cu in $8c + 32a$. (400) und (331) werden ganz falsch wiedergegeben.

5. 8 Cu in $4c + 32a$. Es gilt das gleiche wie unter 4.

6. 8 Cu in $8c + 4c + 32a$. Es gilt dasselbe wie unter 4, nur noch in verschärftem Masse.

Es gibt nun noch analog Fall 2 die Möglichkeit, 4 Cu fest in 4d oder 4c zu setzen und die restlichen 4 Cu irgendwie statistisch auf

die übrigbleibenden Lücken zu verteilen; die feststehenden Atome hätten dann eine Zinkbleude- bzw. *NaCl*-Anordnung.

7. 4 *Cu* in 4*c*, der Rest irgendwie in den übrigen Lücken.

Die Gesamtheit dieser Fälle braucht keiner näheren Betrachtung unterzogen zu werden, da sich immer durch den Einfluss der 4 *Cu* in 4*c* das Verhältnis z. B. von (111):(200) gegenüber der Beobachtung umkehren wird.

Für die folgenden Fälle, in denen angenommen wird, dass 4 *Cu* fest in der Punktlage 4*d* sitzen, wurde 32*a* ($a = \frac{1}{2}$) in die beiden Punktlagen 16*a* ($a = \frac{2}{3}$) und 16*a* ($a = \frac{1}{3}$) aufgeteilt. Je 4 Lücken von 16*a* ($a = \frac{1}{3}$) liegen um jedes *Cu* in 4*d* herum. Entsprechend liegen je 4 Lücken von 16*a* ($a = \frac{2}{3}$) um jede Lücke von 4*c*, 4*c* ist dabei die andere Hälfte der tetraedrischen Lücken im *Se*²⁺-Gitter. Diese Aufteilung ist notwendig, da für die beiden verschiedenen Lückensorten von 32*a* die Besetzungswahrscheinlichkeit aus physikalischen Gründen nicht gleich ist. Wenn eine Lücke von 16*a* ($a = \frac{1}{3}$) von einem *Cu* besetzt ist, in dessen unmittelbarer Nachbarschaft ein festes *Cu* in 4*d* sitzt, so ist eine ziemlich grosse elektrische Abstossungskraft zwischen den beiden gleich geladenen Partikeln zu erwarten. Diese Lücken werden also nicht sehr stark besetzt sein. Eine vollständige Vernachlässigung dieser Lücken ist nicht angängig, da sie bei der beim *a-Cu₂Se* vorliegenden Selbstdiffusion von den *Cu* sicher immer wieder besetzt werden, wenn auch die „Verweilzeit“ für die *Cu* wesentlich geringer als in den anderen Lücken sein wird. Es wurden jedoch auch die Intensitäten für die beiden Grenzfälle, Benutzung aller 32 Lücken 32*a* und nur der 16 von 16*a* ($a = \frac{2}{3}$), durchgerechnet.

8. 4 *Cu* in 4*d*, 4 *Cu* in 16*a* ($a = \frac{2}{3}$) bzw. 32*a*. Ausserdem wurde noch eine Berechnung unter der Annahme durchgeführt, dass 16*a* ($a = \frac{1}{3}$) nur $\frac{1}{4}$ der Besetzungswahrscheinlichkeit von 16*a* ($a = \frac{2}{3}$) besitzt (siehe Fall 9). Die Intensitätsunterschiede zwischen diesen drei Anordnungen sind nicht sehr gross, so dass die 3 Fälle zusammen behandelt werden können. Es zeigt sich, dass im grossen und ganzen die Intensitätsverhältnisse schon überraschend gut wiedergegeben werden. Noch nicht recht befriedigend ist das Verhältnis der Linien (400), (331) und (420) zueinander.

9. 4 *Cu* in 4*d*, 4 *Cu* in 16*a* (bzw. 32*a*) + 4*c*. Bei Benutzung von 32*a* ist praktisch die einzige Unstimmigkeit, dass (531):(600) $\frac{1}{2}$ -(442) etwas reichlich gross berechnet wird. Zwar wird (111) auch

etwas stärker berechnet als beobachtet, doch ist das nicht zu ernst zu nehmen, da diese Linie schon in das Gebiet der Primärschwärzung hineinreicht. Diese Abweichungen reichen jedenfalls nicht aus, um nur auf Grund der Intensitäten diese Anordnung auszuschliessen, was nach den oben angestellten Überlegungen notwendig erscheint. Für den zweiten Grenzfall, die Beschränkung auf die 16 Lücken von $16a (a - \frac{2}{3})$, berechnet sich nur (222), das nicht beobachtet wird, im Vergleich mit dem schwach beobachteten (420) etwas zu stark, sonst ist alles in Ordnung. Eine Schwächung von (222) kann durch Benutzung auch der restlichen 16 Lücken $16a (a - \frac{1}{3})$ erzielt werden, wenn man ihnen eine schon oben begründete geringere Besetzungswahrscheinlichkeit als den übrigen Lücken $16a (a - \frac{2}{3}) \mid 4c$ zuordnet. Eine Verteilung der $4Cu$ auf $16a (a - \frac{2}{3}) \mid 4c$ und $16a (a - \frac{1}{3})$ im Verhältnis 4:1 ergibt Intensitäten, die allen berechtigten Forderungen genügen. Es ist möglich, dass dieses Verhältnis noch etwas grösser ist. Die Angabe eines genaueren Wertes hat keinen Sinn, da in diesem Fall die Genauigkeitsgrenze der röntgenographischen Bestimmungsmethode überschritten würde.

10. $4Cu$ in $4d$, $4Cu$ in $16a (a - \frac{2}{3}) \mid 4c$ bzw. $32a \mid 4c$ bzw. $16a (a - \frac{2}{3}) \mid \frac{1}{4} 16a (a - \frac{1}{3}) \mid 4c$. In allen 3 Fällen wird (420) im Vergleich mit (331) viel zu schwach berechnet.

11. $4Cu$ in $4d$, $4Cu$ in $16a (a - \frac{2}{3}) \mid 4c \mid 4c$ bzw. $32a \mid 4c \mid 4c$ bzw. $16a (a - \frac{2}{3}) \mid \frac{1}{4} 16a (a - \frac{1}{3}) \mid 4c \mid 4c$. Auch für diese 3 Fälle gilt das unter 10. Gesagte, wenn auch die Übereinstimmung etwas besser ist.

Nach Vergleich der verschiedenen Strukturmöglichkeiten für das $\alpha-Cu_2Se$ muss angenommen werden, dass Fall 9 die Struktur richtig wiedergibt. Es sei bemerkt, dass, falls überhaupt eine Abweichung von der gleichmässigen Verteilung der $4Cu$ auf die Lücken $16a (a - \frac{2}{3}) \mid \frac{1}{4} 16a (a - \frac{1}{3})$ und $4c$ vorhanden ist, diese nur sehr gering sein kann.

Die Struktur des $\alpha-Cu_2Se$ lässt sich also beschreiben als eine Zinkblendestruktur, auf deren Lücken noch einmal die gleiche Anzahl von Kationen statistisch verteilt sind. Merkwürdig ist es, dass dabei der Rest der tetraedrischen Lücken in dem Se^2- Gitter, die Punktlage $4e$, nicht merklich bei der statistischen Verteilung der 4 „beweglichen“ Cu besetzt wird. Es mag hier ein gewisser Zusammenhang mit der Tatsache bestehen, dass vom $\alpha-Cu_2Se$ nicht die einfache Antifluoritstruktur angenommen wird und dass Ionenleitung vorliegt.

Durch die Struktur wird ohne weiteres das relativ grosse Mischkristallgebiet des α - Cu_2Se nach der Se -Seite hin erklärt. Der Selenüberschuss beim Mischkristall ist als Kupferunterschuss aufzufassen. Diese Deutung wird durch die Abnahme der Gitterkonstanten um etwa 0.1 \AA bei den Mischkristallen gestützt.

Im Anschluss seien noch einige Ergebnisse, die bei der Orientierung über das System $Cu-Se$ erhalten wurden, mitgeteilt. Diese Orientierung wurde notwendig, um Fremdlinge, die bei einem Cu_2Se -Präparat auftraten, zu identifizieren. Neben dem Cu_2Se sind noch zwei weitere Kupferselenide bekannt, Cu_3Se_2 und $CuSe$. Von beiden Seleniden wurden Schmelzen hergestellt, $CuSe$ wurde auch noch nach den Angaben von W. GEILMANN und FR. W. WIGGIE¹⁾ durch Reduktion des Selenides $CuSeO_3 \cdot 2 H_2O$ dargestellt. Die beiden $CuSe$ -Präparate ergaben identische Röntgendiagramme. $CuSe$ ist nach Flächenvermessungen an einem flächenreichen Kristall, die P. RAMDOHR²⁾ ausgeführt hat, mit dem CuS isomorph. Auch in der Röntgenaufnahme trat diese Ähnlichkeit hervor. Das dritte Kupferselenid, Cu_3Se_2 , besitzt, wenigstens bei normaler Temperatur, auch ein eigenes, sehr linienreiches Diagramm, ist also nicht als eine Mischung von Cu_2Se und $CuSe$ aufzufassen. Ein Umangit aus Brasilien, der zum Vergleich aufgenommen wurde, ergab ein identisches Diagramm. Die bei normaler Temperatur typische Farbe des Umangits schlägt beim Erhitzen in einen Farbton um, der an die Farbe des Cu_2Se erinnert. Der Umwandlungspunkt scheint nicht sehr von dem des Cu_2Se verschieden zu sein. Zur Kontrolle wurde daher eine Röntgenaufnahme bei einer Temperatur von $170^\circ C$ gemacht, diese zeigte überwiegend die Linien eines Se -reicheren α - Cu_2Se -Mischkristalles mit Verkleinerung der Gitterkonstanten gegenüber der reinen Verbindung um etwa 0.1 \AA . Daneben traten in geringerer Stärke die Linien des $CuSe$ auf. Cu_3Se_2 wandelt sich also bei höheren Temperaturen „inkongruent“ um. Cu_3Se_2 ist daher gut als „geologisches Thermometer“ brauchbar, das Fehlen irgendwelcher Umwandlungsmerkmale würde auf Entstehung unter dem Umwandlungspunkt deuten. Schliesslich wurde, da die in der Literatur³⁾ angegebene Dichte des

1) GEILMANN, W. und WIGGIE, FR. W., Die Bildung der Kupferselenide durch Reduktion der Selenite in Lösung. Z. anorg. allg. Chem. **197** (1931) 375.

2) SCHNEIDERHÖHN-RAMDOHR, loc. cit., S. 317. 3) SCHNEIDERHÖHN-RAMDOHR, loc. cit., S. 300.

Cu_3Se_2 , $\rho = 5.62$, zu klein schien, eine Neubestimmung an dem synthetischen Produkt durchgeführt. Eine pyknometrische Messung mit Toluol als Füllflüssigkeit führte zu dem Wert $\rho = 6.46$ bei $21^\circ C$,

α - Ag_2Te .

Für Ag_2Te — als Mineral Hessit genannt — liegen Untersuchungen von L. TOKODY¹⁾ über die bei normaler Temperatur stabile Modifikation vor, er findet monokline Symmetrie und folgende Daten für die Elementarzelle: $a = 6.57 \text{ \AA}$, $b = 6.14 \text{ \AA}$, $c = 6.10 \text{ \AA}$, $\beta = 61^\circ 15'$. Eine nähere Strukturbestimmung ist nicht erfolgt. Oberhalb des Umwandlungspunktes von $149.5^\circ C$ ²⁾ existiert eine kubische Modifikation, von der jedoch nichts Näheres bekannt ist.

Zur Herstellung des Präparates wurde in einem Porzellantiegel unter Luftabschluss ziemlich klein zerfeiltes Silberblech in einer Te -Dampf-atmosphäre auf dunkle Rotglut erhitzt. Man erhielt so ein kristallisiertes Produkt, das zur Strukturbestimmung benutzt wurde.

Für die Strukturbestimmung wurden Pulveraufnahmen bei Temperaturen von etwa 170° und $250^\circ C$ hergestellt. Die Diagramme lassen sich kubisch indizieren, aus den gesetzmässigen Auslöschungen ergibt sich eine flächenzentrierte Struktur mit einer Gitterkonstanten von $a = 6.572 \pm 0.010 \text{ \AA}$ (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7. Bestimmung der Gitterkonstanten von α - Ag_2Te . Film Nr. 2411. Röntgenstoff Ag ($a = 4.097 \text{ \AA}$ bei $250^\circ C$), $250^\circ C$, CuK_α -Strahlung, 18 mA, 35 kV, $19\frac{1}{4}$ Stunden, $s = 1.0$ mm.

	2φ	2φ kor.	$\sin^2\varphi$	hkl	$(h^2 + k^2 + l^2) \cdot a$
1.	39.4	38.8	0.11020	2 2 0	Koinzidenz mit Ag 111
2.	44.6	44.1	0.14109		Ag 2 0 0
3.	46.2	45.8	0.15121	3 1 1	11 · 0.01375
4.	56.2	55.9	0.21981	4 0 0	16 · 0.01374
5.	61.6	60.8	0.26039	3 3 1	19 · 0.01372
6.	64.4	64.2	0.28218		Ag 2 2 0
7.	70.0	69.8	0.32715	4 2 2	24 · 0.01363
8.	75.2	75.0	0.37030	5 1 1	27 · 0.01372
9.	77.3	77.1	0.38890		Ag 3 1 1
	φ Mittel 0.01371 ± 0.00004 , $a = 6.572 \pm 0.010 \text{ \AA}$.				

¹⁾ TOKODY, L., Über Hessit, Z. Kristallogr. 82 (1932) und eine Berichtigung in Z. Kristallogr. 89 (1934) 410. ²⁾ BORNERT, H., Neue Beobachtungen an Tellurerzen, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. (A) Beilagenband 69 (1935) 465.

In Verbindung mit einer Dichte von 8.318^1) erhält man eine Besetzung der Elementarzelle mit $4 \cdot 17 \sim 4$ Molekülen Ag_2Te . α - Ag_2Te ist also strukturell von α - Ag_2S und α - Ag_2Se verschieden und ähnelt, was Grösse und Symmetrie des Elementarbereiches anbelangt, dem α - Cu_2Se . Da auch das Verhältnis der Streufaktoren Anion:Kation praktisch gleich für Ag_2Te und Cu_2Se ist, können ohne weiteres die Werte, die bei den Berechnungen für das α - Cu_2Se erhalten wurden, für die Strukturuntersuchung am α - Ag_2Te benutzt werden. Zum Überfluss wurden an zwei verschiedenen Strukturvorschlägen Vergleichsrechnungen durchgeführt, welche die Verwertung der beim α - Cu_2Se angestellten Rechnungen für das α - Ag_2Te rechtfertigen. Bei Vergleich der beiden Diagramme, die im allgemeinen ziemlich ähnlich sind, fällt besonders auf, dass beim α - Ag_2Te (331) schwächer als (400) ist. Die Gleichheit dieser beiden Linien war sehr wichtig für die Strukturbetrachtungen am α - Cu_2Se . Eine völlige Identität beider Strukturen kann also nicht vorliegen. Vor allen Dingen wichtig ist die Entscheidung, ob die Antifluoritstruktur mit den beobachteten Intensitäten verträglich ist. Folgende grössere Differenzen sind zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten zu verzeichnen: das nicht beobachtete (200) wird zu stark berechnet, das Verhältnis (422):(333) + (511) erscheint in der Berechnung viel zu gross. Die Antifluoritstruktur muss demnach für das α - Ag_2Te ausgeschlossen werden. Dieser Typ ist nach den Untersuchungen am α - Cu_2Se bei der Ähnlichkeit beider Stoffe in elektrischer Hinsicht auch gar nicht zu erwarten. Von einer ausführlichen Diskussion der Intensitäten für die Anordnungen der Ag , die wegen grösserer Widersprüche ausscheiden, wird abgesehen. Die Beweisführung kann in diesen Fällen fast wörtlich vom α - Cu_2Se übernommen werden. Es ergibt sich die Tatsache, dass keiner der dort gemachten Strukturvorschläge für das α - Ag_2Te eine befriedigende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten zu liefern vermag. Soviel lässt sich jedoch sagen, dass der Strukturvorschlag für das α - Cu_2Se auch hier, bis auf das Linienpaar (400) und (331), zu einer besseren Wiedergabe der Intensitäten führt als die anderen angeführten Anordnungen. Um weiter zu kommen, wird von der Zusammenfassung der Lückensorten $4c$ (bzw. $4e$ oder $4c + 4e$) und $16a$ abgegangen. Es wird angenommen, dass, ganz ähnlich dem α - Ag_2Se , auch beim α - Ag_2Te die grösseren Lücken, also $4c$ und $4e$ vor den kleineren bevorzugt werden.

¹⁾ Siche Bletz, W., loc. cit., S. 100.

Gestützt wird dies durch eine Betrachtung der Intensitäten (400) und (331) der beiden Anordnungen:

$$\text{I. } 4 Ag:4d; 4 Ag:4c.$$

$$\text{II. } 4 Ag:4d; 4 Ag:4c + \frac{1}{4} 16a \left(u = \frac{2}{3}\right) + \frac{1}{4} 16a \left(u = \frac{1}{3}\right).$$

I. II.

$$(400) \quad 1.48 \quad 0.84$$

$$(331) \quad 0.45 \quad 0.91 \text{ beobachtet wird } (400):(331) \sim 2:1.$$

Zur verbesserten Wiedergabe der Intensitäten ist also eine Verminderung des Anteils von $16a + \frac{1}{4} 16a$ notwendig. Die Bestimmung der Besetzungsstärke der kleineren Lücken, $16a + \frac{1}{4} 16a$, erfolgt an Hand der beiden Linien (400) und (331). Dabei wird von der Bestimmung an $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ übernommen, dass nicht alle 32 Lücken $16a \left(u = \frac{2}{3}\right)$ und $16a \left(u = \frac{1}{3}\right)$ gleichmässig zu besetzen sind, nach dem dort erhaltenen Resultat wird $16a \left(u = \frac{2}{3}\right)$ auch hier viermal so stark wie $16a \left(u = \frac{1}{3}\right)$ besetzt. Das Besetzungsverhältnis $(16a + \frac{1}{4} 16a):4c$ (bzw. $4c$ oder $4c + 4c$) lässt sich recht gut abschätzen, (400) ist unabhängig davon, wie eine bestimmte Anzahl Ag Atome auf $4c$ und $4c$ verteilt wird, (331)

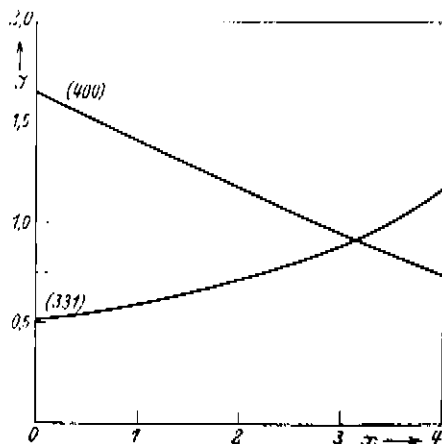


Fig. 3.

ist nicht sehr stark von dem Verhältnis $4c:4c$ abhängig. $(400):(331)$ erlaubt also eine recht gute Bestimmung der Besetzungsstärke von $16a + \frac{1}{4} 16a$. In diesem Zusammenhang spielt es keine Rolle, ob $4c$, $4c$ oder die Kombination $4c + 4c$ zur Unterbringung der restlichen Ag zu wählen ist. In Fig. 3 sind die Intensitäten von (400) und (331) bei Beschränkung auf die Punktlagen $4c$ und $16a + \frac{1}{4} 16a$ in Abhängigkeit von der Besetzungszahl von $16a + \frac{1}{4} 16a$ aufgetragen (x = Anzahl der Ag -Atome in $16a + \frac{1}{4} 16a$).

Die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten liefert $x \sim 2$. Eine genauere Bestimmung hat aus ähnlichen Gründen wie beim $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ keinen Sinn. Bis zu $x \sim 1.5$ sind die durch die Änderung von x eintretenden Intensitätsunterschiede nicht gross

genug, um die Angabe eines genaueren x Wertes zu erlauben. Im folgenden wird $x = 2$ als wahrscheinlichster Wert angesehen werden. Bei der Besetzung von $16a \mid \frac{1}{4} 16a$ mit $2 Ag$ sind für die Unterbringung der restlichen $2 Ag$ pro Zelle 3 Fälle zu unterscheiden, diese beiden Ag können sitzen in

$$1. 4c \text{ oder } 2. 4c \text{ oder } 3. 4c \mid 4e.$$

Denkbar wäre auch noch eine ungleichmässige Verteilung der $2 Ag$ auf $4c$ und $4e$, doch soll diese Möglichkeit vorläufig unberücksichtigt bleiben. Ein Vergleich für die drei angeführten Anordnungen (Tabelle 8) lehrt, dass eine überraschend grosse Ähnlichkeit in den Intensitäten besteht.

Tabelle 8.

Vergleich von beobachteten und berechneten Intensitäten für $a-Ag_2 Tc$.

<i>hkl</i>	Beob. Inten- sitäten	Berechnete Intensitäten. $4 Ag$ in $4d$				
		$2 Ag:4c$	$2 Ag:4c$	$2 Ag:4c+4e$	$2 Ag:4c$	$2 Ag:4c$
		$2 Ag:16a$ $+ \frac{1}{4} 16a$	$2 Ag:16a$ $- \frac{1}{4} 16a$	$2 Ag:16a$ $+ \frac{1}{4} 16a$	$2 Ag:4c+16a$ $+ \frac{1}{4} 16a$	$2 Ag:4c \mid 16a$ $+ \frac{1}{4} 16a$
111	mst	3.10	4.66	3.37	2.95	3.62
200	—	0.27	0.72	0.03	0.18	0.44
220	sst	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
311	st	2.50	2.89	2.49	2.10	2.38
222	---	0.16	0.11	0.02	0.12	0.06
400	m	1.20	1.20	1.20	1.27	1.27
331	s	0.72	0.64	0.60	0.62	0.55
420	ss	0.33	0.04	0.04	0.23	0.05
422	mst	2.91	2.91	2.91	2.99	2.99
333	s	0.94	0.96	0.88	0.76	0.79
+ 511						
440	s	1.22	1.22	1.22	1.22	1.22
531	s	0.97	1.13	0.97	0.82	0.93

Es ist also die oben benutzte Methode der Bestimmung der Besetzungszahl für $16a \mid \frac{1}{4} 16a$ vollkommen gerechtfertigt. Lediglich an (200) und (420) sind etwas grössere Differenzen festzustellen. Der nicht beobachtete Reflex (200) wird in Fall 2 mit einer Stärke berechnet, die z. B. der Stärke des schwach beobachteten (331) vergleichbar ist. Da jedoch (200) noch im Gebiet der Schwärzung um den Primärstrahl liegen würde, ist das Auftreten der Linie selbst bei Vorliegen von Fall 2 nicht zu erwarten. Dann liegen auch die beiden Reflexe zu weit auseinander, um einen unmittelbaren Vergleich der berechneten Intensitäten zu gestatten. An der Linie (420)

ist dagegen eine Entscheidung möglich, welcher der Fälle 1 bis 3 vorliegen kann. (420) ist auf dem Film, wenn auch sehr schwach, sichtbar. Einzig in Fall 1 verschwindet dieser Reflex nicht, auch das Intensitätsverhältnis $(331):(420) \sim 2:1$ wird dann richtig wiedergegeben. Unter der Annahme also, dass die tetraedrischen Lücken, die Punktlage $4e$, nicht besetzt werden, ergibt sich eine gute Wiedergabe der Intensitäten. Wie oben schon angedeutet, wäre natürlich noch eine ungleiche Verteilung der $2Ag$ auf $4c$ und $4e$ möglich. Mit den beobachteten Intensitäten wäre auch eine geringe Besetzung von $4e$ verträglich, irgendeine Abschätzung dieses Anteils ist sinnlos, da sich über die absolute Stärke von (420), das sich nahe an der Grenze der Sichtbarkeit befindet, keinerlei quantitative Aussagen machen lassen. Das erhaltene Resultat stimmt gut damit überein, dass auch beim $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ die Punktlage $4e$ nicht oder nur sehr schwach besetzt wird. Es sind aber noch zwei weitere Fälle denkbar, die von den behandelten nicht sehr stark abweichen und ähnliche Intensitäten liefern. Wieder werden die 4 statistisch verteilten Ag in zwei Gruppen zu je $2Ag$ unterteilt. $2Ag$ werden in die Punktlagen $4c$ bzw. $4e$ gesetzt, wie in Fall 1 bzw. 2. Im Gegensatz zu früher werden aber jetzt $4e$ bzw. $4c$, die damals nicht benutzt wurden, mit $16a + \frac{1}{4}16a$ zusammengefasst. Es kommen also noch folgende beiden Fälle hinzu:

$$4. 4Ag:4d; \quad 2Ag:4c; \quad 2Ag:4e + 16a + \frac{1}{4}16a.$$

$$5. 4Ag:4d; \quad 2Ag:4c; \quad 2Ag:4c + 16a + \frac{1}{4}16a.$$

Für die Intensitäten kann die Hinzunahme der Punktlagen $4c$ bzw. $4e$ zu $16a + \frac{1}{4}16a$ nicht viel ausmachen, da den 4 Lücken $4c$ bzw. $4e$ die ein paarmal so zahlreichen Lücken $16a$ ($u = \frac{2}{3}$) und $16a$ ($u = \frac{1}{3}$) gegenüberstehen. Die Rechnung (siehe Tabelle 8) bestätigt nun auch, dass zwischen den Anordnungen 1 und 4 bzw. 2 und 5 keine Entscheidung getroffen werden kann. Es müssen also nach dem vorhergehenden die Anordnungen

$$1. 4Ag:4d; \quad 2Ag:4c; \quad 2Ag:16a(u = \frac{2}{3}) + \frac{1}{4}16a(u = \frac{1}{3}) \text{ und}$$

$$4. 4Ag:4d; \quad 2Ag:4c; \quad 2Ag:4e + 16a(u = \frac{2}{3}) + \frac{1}{4}16a(u = \frac{1}{3})$$

als die Strukturvorschläge bezeichnet werden, die die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten liefern. In Analogie zum $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ könnte man 1. für wahrscheinlicher als 4. halten, die Festlegung auf eine der beiden Strukturtypen wäre jedoch Willkür.

Um die Bevorzugung der grösseren Lücken beim $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ zu erklären, seien zum Vergleich die Abstände Anion in (000) Kation in $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ für $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ und $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ zusammengestellt:

$$\begin{aligned} \text{Te}^{2-} - \text{Ag}^+ &: 2.85 \text{ \AA}, \\ \text{Se}^{2-} - \text{Cu}^+ &: 2.53 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Bei Benutzung der theoretischen Ionenradien von PAULING¹⁾ ergeben sich die beiden Radiensummen:

$$\begin{aligned} \text{Te}^{2-} + \text{Ag}^+ &= 3.47 \text{ \AA}, \\ \text{Se}^{2-} + \text{Cu}^+ &= 2.94 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Wenn man die gefundenen Abstände auf die theoretischen Radiensummen bezieht, erhält man:

Der Abstand Te^{2-} (000) $-\text{Ag}^+$ $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ ist $0.818 \times$ theor. Radiensumme
 „ Se^{2-} (000) $-\text{Cu}^+$ $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ „ $0.861 \times$ „ „

Die $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ -Struktur ist also „dichter“ als die $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ -Struktur. Diese Tatsache erklärt ganz zwanglos, genau wie beim $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$, die Bevorzugung der grösseren Lücken beim $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$.

Das reguläre Kupfersulfür.

Cu_2S unterliegt bei 91°C einer Umwandlung, oberhalb dieser Temperatur soll es kubisch sein ($\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$), während es bei normaler Temperatur rhombisch ist. Für die rhombische Modifikation sind von NILS ALSÉN²⁾ die Gitterkonstanten bestimmt, er findet: $a = 11.8$, $b = 27.2$, $c = 22.7 \text{ \AA}$. Die Hochtemperaturmodifikation ist von TOM BARNI³⁾ strukturell untersucht, nach ihm liegt eine Antifluoritstruktur mit $a = 5.59 \text{ \AA}$ (bei 200°C) vor.

Nach den Untersuchungen am $\alpha\text{-Cu}_3\text{Se}$ erschien es unwahrscheinlich, dass $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ eine Antifluoritstruktur besitzt. Es wurde darum eine Neubestimmung der Struktur versucht. Eine Anzahl verschiedener Präparate wurde zu Röntgenaufnahmen herangezogen. Pulveraufnahmen bei ungefähr 170°C wurden gemacht von

1. Kupferglanz von Redruth in Cornwall,
2. „regulärem“ Kupferglanz von der Khan-Kupfergrube in Südwestafrika,
3. einem synthetischen Präparat.

¹⁾ Vgl. z. B. HASSEL, O., Kristallogenie. Dresden 1934. ²⁾ ALSÉN, N., Über die Kristallstrukturen von Covellin (CuS) und Kupferglanz (Cu_2S). Geol. Förening, i Stockholm Förbandt, 53 (1931) 111. ³⁾ BARNI, T., Die reguläre Kristallart von Kupferglanz. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1926, 284.

Das synthetische Präparat war durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt bei gleichzeitigem Abpumpen an einer Quecksilber-Diffusionspumpe von überschüssigem Schwefel befreit. Der Anschliff zeigte sogar Spuren von freiem Kupfer, es kann also kein CuS im Cu_2S gelöst gewesen sein, das einen Einfluss auf die Umwandlung haben könnte¹⁾. Aufnahmen von den drei verschiedenen Präparaten bei etwa 170° C zeigen identische Diagramme, die sich aber nicht kubisch indizieren lassen. Auch bei erheblicher Steigerung der Temperatur tritt keine Änderung im Diagramm auf. Gegenüber normaler Temperatur war eine Umwandlung eingetreten, die also dem bei 91° C liegenden Umwandlungspunkt²⁾ rhombisch α^* „regulär“ zuzuschreiben ist. Auch der angeblich „reguläre“ Kupferglanz der Khan Kupfergrube unterlag der Umwandlung und zeigte 2 Modifikationen. Ein zweites synthetisches Präparat mit Schwefelüberschuss dagegen zeigte bei höherer Temperatur neben den Linien des reinen Sulfürs ohne Schwefelüberschuss die Linien einer flächenzentriert-kubischen Modifikation mit einer Gitterkonstanten von der Grössenordnung, wie sie BARNI angibt. Zur Klärung der Frage des Auftretens der kubischen Phase wurden zwei Schmelzen, mit den Zusammensetzungen $Cu_{1.8}S$ und $Cu_{1.9}S$, hergestellt. Nach den Untersuchungen an Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te , Cu_2Se scheint es gerechtfertigt, dies Abweichen von dem stöchiometrischen Verhältnis $Cu:S = 2:1$ als Kupferunterschuss und nicht als Schwefelüberschuss auszuliegen. Die Herstellung der Schmelzen erfolgte nach der beim Cu_2Se beschriebenen Methode. Aufnahmen von $Cu_{1.8}S$ bei 170° C zeigen ausschliesslich die Linien der flächenzentriert-kubischen Phase, während bei $Cu_{1.9}S$, bei derselben Temperatur, gleichzeitig die Linien von $Cu_{1.8}S$ und Cu_2S auftreten. Ganz in Übereinstimmung hiermit befindet sich nun auch, dass das oben erwähnte unreine Cu_2S , das Schwefel im Überschuss enthält, im Diagramm beide Liniensysteme zeigt. Das Auftreten der kubischen Phase ist also allem Anschein nach an einen Kupferunterschuss gebunden. An und für sich könnte man auf den Gedanken kommen, sie dem reinen Cu_2S als dritte Modifikation zuzuordnen, so dass also über dem Umwandlungspunkt von 91° C noch eine zweite Umwandlung stattfände. Man könnte dann das Auftreten der kubischen Phase bei Kupferunterschuss so erklären, dass letzterer als Fremd-

1) Siehe z. B. POSNJAK, E., ALLEN, E. T. und MERWIN, H. E., Die Sulfide des Kupfers. Z. anorg. allg. Chem. 94 (1916) 95. 2) SCHNEIDERHÖHN-RAMDOHR, loc. cit., S. 276.

zusatz zu Cu_2S wirkt und den Umwandlungspunkt herabsetzt. Gegen diese Auffassung spricht jedoch, dass selbst bei 500° bis $600^\circ C$ kein Umschlag der Struktur festzustellen ist. Wenn darüber noch eine Umwandlung, die zu der kubischen Modifikation führte, stattfände, so bedeutet das Auftreten dieser Modifikation beim $Cu_{1,8}S$ bei $170^\circ C$ eine Erniedrigung des Umwandlungspunktes um etwa 400° , die denkbar unwahrscheinlich ist. Eine andere Beobachtung weist in dieselbe Richtung. Es wurde die Spaltbarkeit der verschiedenen Präparate untersucht, dabei ergab sich: Cu_2S besitzt keine merkliche Spaltbarkeit; $Cu_{1,9}S$ hat deutlich eine Spaltbarkeit, nach welchen Flächen, konnte nicht eindeutig festgelegt werden; $Cu_{1,8}S$ spaltet gut nach dem Oktaeder. Das Erscheinen der Oktaederspaltbarkeit geht also ganz parallel dem Auftreten der flächenzentriert kubischen Struktur. Der nicht sehr guten Spaltbarkeit von $Cu_{1,9}S$ entspricht, dass im Diagramm beide Linien auftreten. Die Hochtemperaturdiagramme des Cu_2S und des $Cu_{1,8}S$ konnten bei normaler Temperatur durch einen teilweisen Ersatz des Schwefels durch das Selen erhalten werden. Das Selen stabilisiert also die bei normaler Temperatur instabilen Hochtemperaturmodifikationen. Auch in diesem Fall hängt das Auftreten der einen oder anderen Modifikation von dem Kupfergehalt ab. Eine weitere Bestätigung dieser Auffassung ergab sich bei einer Eichaufnahme des kubischen $\alpha-Cu_{1,8}S$ mit Silber als Eichstoff. Es wurde das Diagramm des nichtkubischen $\alpha-Cu_2S$ erhalten. Dies lässt sich nur so deuten, dass ein Teil des Eichsilbers in das Kupfersulfür eingegangen war und dass diese Vermehrung des Kationenanteils im Sulfür den Modifikationsumschlag bewirkt hat. Es wird somit sehr wahrscheinlich gemacht, dass die kubische Struktur beim reinen Cu_2S nicht auftritt und an einen bestimmten Unterschuss von Kupfer gebunden ist.

Nach diesen vorbereitenden Untersuchungen wurde zu dem Versuch einer Strukturbestimmung der kubischen Modifikation geschritten. Zugrunde gelegt wurden Pulveraufnahmen vom $Cu_{1,8}S$, die bei $170^\circ C$ hergestellt waren. Eine Eichaufnahme mit KCl als Eichsubstanz ergibt für diese Temperatur als Gitterkonstante $a = 5,564 \pm 0,016 \text{ \AA}$ (siehe Tabelle 9).

Die dem $\alpha-Cu_2Se$ gegenüber kleinere Gitterkonstante entspricht ganz dem kleineren Radius des S^{2-} . Aus der Dichte von $5,53^1$) und

1) POSNJAK, E., ALLEN, E. T. und MERWIN, H. E., loc. cit., S. 108, Fig. 3.

Tabelle 9. Bestimmung der Gitterkonstanten von $\alpha\text{-Cu}_{1-8}\text{S}$. Film Nr. 2821. Eichstoff KCl ($a = 6.313 \text{ \AA}$ bei 170° C), 170° C . CuK_α -Strahlung, 10 mA, 35 kV, 8 Stunden, $s = 1.0 \text{ mm}$.

	2φ	2φ kor.	$\sin^2 \varphi$	hkl		$(h^2 + k^2 + l^2) \cdot a$
1.	41.9	40.3	0.11887		KCl 2 2 0	
2.	47.3	45.9	0.15190	2 2 0		$8 \cdot 0.01900$
3.	51.3	50.0	0.17830		KCl 2 2 2	
4.	56.1	54.8	0.21163	3 1 1		$11 \cdot 0.01924$
5.	74.7	73.3	0.36661		KCl 4 2 2	
6.	86.3	85.3	0.46938	4 2 2		$24 \cdot 0.01914$
7.	92.6	91.8	0.51608	3 3 3 : 5 1 1		$27 \cdot 0.01911$
8.	94.7	94.0	0.53401		KCl 6 0 0 : 4 2 2	

q Mittel = 0.01913 ± 0.00010 , $a = 5.564 \pm 0.016 \text{ \AA}$.

der Gitterkonstanten $a = 5.564 \text{ \AA}$ folgt die Besetzung der Elementarzelle mit $3.941 \sim 4$ Molekülen Cu_{1-8}S . Es entfallen also auf die Zelle $4S$ und $7.2Cu$. Die einfachste Struktur wäre die Antifluoritstruktur, im Durchschnitt würden dann auf je 5 Zellen 4 unbesetzte Kationenplätze entfallen. Nach Tom. BARTH¹⁾ besitzt nun auch der „reguläre Kupferglanz“ Antifluoritstruktur. Bei Vergleich der von ihm veröffentlichten beobachteten Intensitäten zeigen sich einige Widersprüche mit den hier erhaltenen, zum Vergleich sind die verschiedenen Werte zusammengestellt (Tabelle 10).

Tabelle 10. Vergleich der von BARTH und der hier beobachteten Intensitäten für den „regulären Kupferglanz“.

	1 1 1	2 0 0		2 2 0	3 1 1	2 2 2	4 0 0	3 3 1	4 2 0	4 2 2	5 1 1 + 3 3 3		4 4 0	5 3 1
BARTH		2		10	3	0	3	0	3	5	2		3	4
Hier														
beob.		mst	st	sst	st	ss	m	ss(?)	—	mst	m		m	m

Folgende grössere Unstimmigkeiten sind zu verzeichnen: (111) wird von BARTH gar nicht angegeben, während es hier fast so stark wie (200) ist; (420) ist nach BARTH so stark wie (400), auf dem hiesigen Film ist keine Andeutung von (420) zu sehen, (100) ist dagegen ziemlich stark. Es wurde eine ganze Anzahl von Aufnahmen von verschiedenen Präparaten verglichen — bei einigen war S bis zu 20% durch Se ersetzt —, welche die kubische Modifikation zeigten. Überall waren die Intensitäten ganz ähnlich; (111) trat ziemlich

¹⁾ BARTH, T., Die reguläre Kristallart von Kupferglanz. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1926, 284.

stark auf, während (420) nicht zu sehen war. Es ist nicht geglückt, die von BARRT erhaltenen Intensitäten zu erklären. Im folgenden werden der Strukturberechnung die hier beobachteten Intensitäten zugrunde gelegt werden. Die berechneten Intensitäten für die jetzt zu behandelnden Fälle sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Es werden der Reihe nach die verschiedenen Strukturmöglichkeiten durchgesprochen und nur die größten Widersprüche bei der Ausschliessung eines Falles angeführt werden. Die $4S$ werden in die 4-zählige Punktlage $4b$ (000, flächenzentriert) gesetzt, für die Verteilung der $72 Cu$ gibt es dann eine grössere Zahl von Anordnungs-

Tabelle 11.

Vergleich von beobachteten und berechneten Intensitäten für $a-Cu_{1-3}S$.

hkl	Beob. Inten- sitäten	Berechnete Intensitäten. $72 Cu$ in					
		$8c$	$8c + 4c$	$32a$	$32a + 4c$	$32a + 8c$	$32a + 8c + 4c$
1 1 1	mst	1.35	0.05	2.52	0.25	2.04	0.51
2 0 0	st	4.68	0.04	2.86	0.14	3.50	0.94
2 2 0	sst	10.00	0.00	10.00	10.00	10.00	10.00
3 1 1	st	0.54	0.03	12.11	4.83	5.93	2.90
2 2 2	ss	1.13	0.04	0.23	0.63	0.01	0.04
4 0 0	m	1.47	1.47	0.30	0.02	0.02	0.09
3 3 1	ss(?)	0.20	0.01	0.82	0.94	0.15	0.27
4 2 0		1.24	< 0.01	4.05	4.01	0.67	1.00
4 2 2	mst	2.86	2.86	0.27	0.63	0.93	1.17
3 3 3							
5 1 1	m	0.16	< 0.01	5.17	2.52	2.29	1.34
4 4 0	m	1.02	1.02	1.10	1.08	1.07	1.06
5 3 1	m	0.21	< 0.01	4.27	1.75	2.11	1.09

hkl	Beob. Inten- sitäten	Berechnete Intensitäten. $4Cu$ in $4d$, $32Cu$ in						
		$4c$	$4c + 4c$	$4c$	$16a$	$4c + 16a + \frac{1}{2}16a$	$4c + 16a + \frac{1}{2}16a$	$4c + 4c + \frac{1}{2}16a$
1 1 1	mst	5.83	1.48	1.57	4.21	5.55	4.79	4.39
2 0 0	st	0.22	0.72	4.68	4.21	2.28	4.30	2.62
2 2 0	sst	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
3 1 1	st	2.45	0.82	0.63	6.13	4.70	4.37	3.58
2 2 2	ss	0.05	0.18	1.13	0.78	0.31	0.66	0.40
4 0 0	m	1.47	1.47	1.47	0.61	0.76	0.76	0.87
3 3 1	ss(?)	0.96	0.30	0.23	1.52	1.31	1.04	0.98
4 2 0	—	0.07	0.18	1.24	0.12	0.05	0.26	0.14
4 2 2	mst	2.86	2.86	2.86	2.24	2.21	2.21	2.31
3 3 3								
5 1 1	m	0.65	0.22	0.18	2.84	1.77	1.62	1.42
4 4 0	m	1.02	1.02	1.02	1.04	1.04	1.04	1.03
5 3 1	m	0.77	0.27	0.23	2.10	1.58	1.48	1.21

Tabelle 11 (Fortsetzung).

<i>hkl</i>	Reob. Inten- sitäten	Berechnete Intensitäten					
		4Cu in 4 <i>d</i> ; 16Cu in 16 <i>a</i> + 16 <i>a</i> ; 16Cu in			4Cu in 4 <i>c</i> ; 32Cu in		
		4 <i>c</i>	4 <i>c</i>	4 <i>c</i> + 4 <i>c</i>	4 <i>d</i>	8 <i>e</i>	32 <i>a</i> + 8 <i>e</i>
111	mst	509	287	342	476	133	288
200	st	036	447	184	126	126	437
220	sst	1000	1000	1000	1000	1000	1000
311	st	308	211	236	201	058	042
222	ss	005	083	031	028	028	154
400	m	106	106	106	147	147	070
333	ss(?)	109	049	070	073	021	089
420	—	000	063	016	036	036	267
422	mst	249	249	249	286	286	218
333	}	106	071	082	053	014	024
+ 511							
440	m	103	103	103	102	102	104
531	m	102	073	080	062	016	011

möglichkeiten. Die Koordinaten und Bezeichnungen der einzelnen Punktlagen sind beim α -Cu₂Se nachzulesen.

1. 72 Cu in 8*e*. (311), (333) + (511), (531) berechnen sich viel zu schwach im Verhältnis zu (220), (422), (440) bzw.; (222) und (420) werden viel zu stark. Die „Antifluoritstruktur“ muss also ausgeschlossen werden.

2. 72 Cu in 8*e* + 4*c*. (111), (200), (311), (333) + (511), (531) werden viel zu schwach.

3. 72 Cu in 32*a*. (311) wird viel zu stark. (400):(420) kehrt sich um.

4. 72 Cu in 32*a* + 4*c*. (111) und (400) viel zu schwach.

5. 72 Cu in 32*a* + 8*e*. (400) viel zu schwach.

6. 72 Cu in 8*e* + 4*c* + 32*a*. (111) zu schwach, (400) viel zu schwach.

Unter der Annahme, dass sämtliche Cu in einer festen flächen zentrierten Anordnung sitzen oder aber statistisch über eine grössere Anzahl von Lücken verteilt sind, lässt sich also keine befriedigende Wiedergabe der Intensitäten erzielen. Auch das Abgehen von der gleichmässigen Besetzungswahrscheinlichkeit für alle Lückensorten, wobei jedoch nicht ein Teil der Cu eine feste Anordnung annehmen darf, liefert keine besseren Intensitäten. Im folgenden werden nun 4 Cu fest in die Punktlage 4*d* gesetzt, ganz analog dem α -Cu₂Se und dem α -Ag₂Te. Die restlichen 32 Cu pro Zelle können dann in verschiedener Weise auf eine grössere Anzahl von Lücken verteilt sein.

7. 4 *Cu* in 4*d*, 3 2 *Cu* in 4*c*. (331) wird zu stark, (200) viel zu schwach. (111):(200) gerade umgekehrt.

8. 4 *Cu* in 4*d*, 3 2 *Cu* in 4*c* + 4*e*. (311), (333) + (511), (531) zu schwach.

9. 4 *Cu* in 4*d*, 3 2 *Cu* in 4*e*. Das gleiche wie unter 8.

10. 4 *Cu* in 4*d*, 3 2 *Cu* in 16*a* ($u = \frac{2}{3}$). (331) viel zu stark. Umkehrung von (400):(331).

11. 4 *Cu* in 4*d*, 3 2 *Cu* in 4*c* + 16*a* ($u = \frac{2}{3}$) + $\frac{1}{4}$ 16*a* ($u = \frac{1}{2}$). Diese Anordnung entspricht der *a-Cu₂Se*-Struktur. Es gilt das gleiche wie unter 10.

12. 4 *Cu* in 4*d*, 3 2 *Cu* in 4*c* + 16*a* ($u = \frac{2}{3}$) + $\frac{1}{4}$ 16*a* ($u = \frac{1}{2}$). Das gleiche wie unter 10.

13. 4 *Cu* in 4*d*, 3 2 *Cu* in 4*c* + 4*e* + 16*a* ($u = \frac{2}{3}$) + $\frac{1}{4}$ 16*a* ($u = \frac{1}{2}$). Das gleiche wie unter 10.

Für die nächsten drei Anordnungen wird von der gleichmässigen Verteilung der 3 2 *Cu* abgegangen, sie werden je zur Hälfte auf die Lücken 4*c* (bzw. 4*e* oder 4*c* + 4*e*) und 16*a* + $\frac{1}{4}$ 16*a* verteilt. Man erhält dann durch Vergleich mit den Anordnungen 7 bis 13 einen Überblick, ob sich durch eine Änderung der Besetzungstärke in irgendeinem Sinne eine Verbesserung der Intensitäten erreichen lässt.

14. 4 *Cu* in 4*d*, 1 6 *Cu* in 4*c*, 1 6 *Cu* in 16*a* ($u = \frac{2}{3}$) + $\frac{1}{4}$ 16*a* ($u = \frac{1}{2}$). (200) wird viel zu schwach, der schwache Reflex (331) berechnet sich so stark wie das starke (400).

15. 4 *Cu* in 4*d*, 1 6 *Cu* in 4*e*, 1 6 *Cu* in 16*a* + $\frac{1}{4}$ 16*a*. (222), (331) und (420) zu stark.

Fast identische Intensitäten mit 14 bzw. 15 ergeben

14a. 4 *Cu* in 4*d*, 1 6 *Cu* in 4*c*, 1 6 *Cu* in 4*e* + 16*a* + $\frac{1}{4}$ 16*a* bzw.

15a. 4 *Cu* in 4*d*, 1 6 *Cu* in 4*e*, 1 6 *Cu* in 4*c* + 16*a* + $\frac{1}{4}$ 16*a*.

Die Intensitäten dieser beiden Anordnungen wurden darum gar nicht in Tabelle 11 aufgenommen.

16. 4 *Cu* in 4*d*, 1 6 *Cu* in 4*c* + 4*e*, 1 6 *Cu* in 16*a* + $\frac{1}{4}$ 16*a*. (331) zu stark, (333) + (511) und (531) zu schwach.

Eine Änderung des Besetzungsverhältnisses 4*c* (bzw. 4*e* oder 4*c* + 4*e*):16*a* + $\frac{1}{4}$ 16*a* führt, dies sei hier nicht näher ausgeführt, auch nicht weiter. Es gelingt also nicht, bei Besetzung von 4 *d* mit 4 *Cu* und irgendeiner statistischen Verteilung der übrigen *Cu* auf eine grössere Anzahl von Lücken die Struktur befriedigend zu erklären.

Eine weitere Möglichkeit ist, 4 *Cu* fest in die Punktlage 4*c* statt 4*d* zu setzen. Für 3 Fälle wurden die Intensitäten berechnet:

17. 4 *Cu* in 4*c*, 3 2 *Cu* in 4*d*.

18. 4 *Cu* in 4*c*, 3 2 *Cu* in 8*c*.

19. 4 *Cu* in 4*c*, 3 2 *Cu* in 32*a* + 8*c*.

Unter dem Einfluss der 4 *Cu* in 4*c* ist 17 bis 19 gemeinsam, dass (311), (511) + (333), (531) im Vergleich mit (220), (422), (440) bzw. zu schwach berechnet werden. Das wird genau so für die anderen möglichen Verteilungen der 3 2 *Cu* zutreffen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich keine Struktur finden lässt, die alle Intensitäten erklärt. Es sind nur die Linien eines flächenzentriert kubischen Gitters zu beobachten. Bei einer festen Lage aller *Cu* kann also nur eine minimale Abweichung von einer flächenzentrierten Anordnung vorhanden sein, es sind da nur die beiden Strukturvorschläge 1 (bzw. 9) und 7 möglich. Da die Intensitäten keine Übereinstimmung liefern, können nicht alle *Cu* in festen Lagen sitzen. Die zweite Möglichkeit ist, dass ein Teil der *Cu* fest in einer Punktlage mit geringerer Zähligkeit sitzt. Die übrigen *Cu* müssen dann statistisch über eine grössere Anzahl von flächenzentriert angeordneten Lücken verteilt sein, um die Bedingung der Flächenzentrierung nicht zu verletzen. Als einzige Punktlagen mit geringerer Zähligkeit kommen 4*c* und 4*d* (bzw. 4*e*) in Frage. Bei den Strukturvorschlägen 7 bis 16 ist 4*d* fest mit 4 *Cu* besetzt, während bei 17 bis 19 dies für 4*c* zutrifft. Für die Besetzung von 4*d* spricht das starke Auftreten von (311), (333); (511) und (531); die grösste Schwierigkeit macht, dass (331), welches auch in die Reihe dieser Reflexe gehört, so schwach beobachtet wird. Diese Erscheinung kann nicht erklärt werden. Die Besetzung von 4*c* mit 4 *Cu* scheidet aus, weil (311), (333) + (511) und (531) dann zu schwach berechnet werden. Da es keine flächenzentrierte Punktlage mit geringerer Zähligkeit als 4 gibt, bleibt als dritte Möglichkeit nur über, dass alle *Cu* über eine grössere Anzahl von Lücken, eventuell mit verschiedener Besetzungswahrscheinlichkeit für die einzelnen Lückensorten, statistisch verteilt sind. Dieser Annahme entsprechen die Strukturvorschläge 2 bis 6, die jedoch auch keine gute Wiedergabe der Intensitäten erzielen lassen. Das Hinzuziehen noch weiterer Lücken kommt aus Raumgründen kaum in Frage.

Eine einwandfreie Bestimmung der Struktur des α -*Cu*₁₋₈*S* konnte nicht durchgeführt werden. Immerhin sprechen die Intensitäten dafür,

dass 4 *Cu* fest in 4*d* sitzen und die übrigen *Cu* irgendwie statistisch über eine grössere Anzahl von Lücken verteilt sind.

Es wurde weiter untersucht, ob und wie weit $Cu_{1,8}S$ und Cu_2Se Mischkristalle bilden, um dadurch Aufschluss über einen eventuellen Zusammenhang der beiden kubischen Hochtemperaturmodifikationen zu erhalten. Ausser den Endgliedern wurden 4 Schmelzen der folgenden Konzentrationen hergestellt: 1. 20% Cu_2Se , 80% $Cu_{1,8}S$; 2. 40% Cu_2Se , 60% $Cu_{1,8}S$; 3. 60% Cu_2Se , 40% $Cu_{1,8}S$; 4. 80% Cu_2Se , 20% $Cu_{1,8}S$. Bei 1. und 2. wird bei Heizaufnahmen bei etwa 180° C allein das kubische Diagramm des α - $Cu_{1,8}S$ erhalten. 3. und 4. zeigen in der Hauptsache ein Diagramm, das dem des α - Cu_2Se sehr ähnlich ist. Eine sichere Aussage über die andere Komponente, deren Konzentration mit Erhöhung der Temperatur abnimmt, ist nicht möglich. Ihr Gitter scheint das der Hochtemperaturmodifikation des Cu_2S zu sein. In den Intensitäten findet ein stetiger Übergang bei Konzentrationsänderung $Cu_{1,8}S$ Cu_2Se statt. Dies zeigt sich gut an den Reflexen (200) und (331), die anderen unterscheiden sich nicht sehr bei den verschiedenen Schmelzen. Ob nun eine lückenlose Mischbarkeit zwischen α - $Cu_{1,8}S$ und α - Cu_2Se besteht, kann nicht eindeutig entschieden werden, nach den Röntgendiagrammen ist es wahrscheinlich. Aber auch aus einer vorausgesetzten lückenlosen Mischbarkeit könnte nicht eindeutig auf eine völlige Identität der beiden Strukturen geschlossen werden. Um den kontinuierlichen Intensitätswechsel zu erklären, genügt es z. B., die Annahme zu machen, dass die Anordnung der an festen Plätzen sitzenden Atome in beiden Fällen gleich ist. Ein stetiger Übergang in der Anordnung der statistisch verteilten Atome würde dann auch die Intensitäten, wie beobachtet, stetig ändern. Nach Untersuchung dieser Mischkristallreihe dürfte, bei Berücksichtigung der stetigen Änderung der Intensitäten, soviel ausgeschlossen sein, dass die Struktur des α - $Cu_{1,8}S$ ganz anders als die vom α Cu_2Se ist.

Bei normaler Temperatur ändert sich bei Ersatz des $Cu_{1,8}S$ durch Cu_2Se bis zu 80% das Diagramm, welches neben anderen Linien auch die charakteristischen Linien des α - $Cu_{1,8}S$ enthält, nicht, bei dieser Konzentration tritt eine Spur Cu_2Se auf. Ähnlich ist es bei der Reihe Cu_2S — Cu_2Se , man erhält hier schon bei 20% Cu_2Se durch den *Se*-Zusatz — die Hochmodifikation des Cu_2S bei normaler Temperatur stabil, die bis zu 80% des Schwefels durch Selen bei Erhaltung des Gitters ersetzen zu können scheint. Bei höherer Tem-

peratur findet keine Umwandlung mehr statt. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass das Auftreten der kubischen Modifikation des Kupfersulfürs von einem Kupferunterschuss abhängig ist.

Es seien noch die Gitterkonstanten des rhombischen, bei normaler Temperatur auftretenden Cu_2S mitgeteilt. Von einem Einkristall von Bristol wurden Dreh- und Schwenkaufnahmen um die drei Achsen hergestellt, folgende Identitätsperioden wurden gemessen: $a = 11.8$, $b = 26.9$, $c = 13.4 \text{ \AA}$. Der Wert für c weicht stark von dem von NILS ALSÉN¹⁾ gefundenen ($c = 22.7$) ab. ALSÉN bemerkt in seiner Veröffentlichung, dass die Justierung der c -Achse schwierig gewesen sei, möglicherweise hat er eine Zone mit höheren Indices eingestellt gehabt. Wenn man $c = 13.4 \text{ \AA}$ als richtig annimmt, würde die Identitätsperiode $T = 22.7$ ziemlich genau der Zone $\{102\}$ entsprechen.

Zwischen den einzelnen Modifikationen des Cu_2S bzw. $Cu_{1.8}S$ scheint strukturell ein ziemlich naher Zusammenhang zu bestehen. So sind in dem linienreicheren Diagramm des rhombischen Cu_2S zum grossen Teil die Linien des α - Cu_2S enthalten. Doch auch die Diagramme des α - Cu_2S und des α - $Cu_{1.8}S$ sind anscheinend näher verwandt. Die Abhängigkeit des Auftretens der einzelnen Modifikationen von chemischer Zusammensetzung und Temperatur bedarf noch einer genaueren Aufklärung.

Cu_2Te .

Ein Versuch, zur Vervollständigung die Struktur des α - Cu_2Te zu bestimmen, scheiterte daran, dass es nicht gelang, ein kubisches Diagramm bei höherer Temperatur zu bekommen (bis zu 500° bis 600° C). Bei normaler Temperatur wurden, in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, eine ganze Anzahl verschiedener Diagramme erhalten. Zur Klärung der Verhältnisse ist neben der Röntgenuntersuchung ein eingehenderes Phasenstudium nötig.

Zusammenstellung der Abstände und Koordinationsverhältnisse in den untersuchten Strukturen.

A. α - Ag_2S und α - Ag_2Se .

1.	Jedes Anion	ist umgeben von 8 Anionen im Abstand	d_1
2.	„ Kation in $4c$	„ „ „ 2	„ „ „ d_2
	„ „ „ $6c$	„ „ „ 4	„ „ „ d_2'
3.	„ „ „ $2f$	„ „ „ 3	„ „ „ d_3
4.	„ „ „ $(2h)$	„ „ „ 4	„ „ „ d_4

1) ALSÉN, NILS, loc. cit.

Substanztabelle.

	Gitterkonstante	d_1	d_2	d'_2	d_3	d_4
$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	4.88	4.23	2.44	3.45	2.59	2.73
$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	4.983	4.31	2.49	3.52	2.61	2.78

B. $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, $\alpha\text{-Ag}_3\text{Te}$ (und $\alpha\text{-Cu}_{1-8}\text{S}$).

1.	Jedes Anion				ist umgeben von 12 Anionen im Abstand	d_1
2.	„ Kation in $4c$	„	„	„ 6	„ „ „	d_2
3.	„ „ „ $4d$ (bzw. $4e$)	„	„	„ 4	„ „ „	d_3
4.	„ „ „ $16a$	„	„	„ 3	„ „ „	d_4

Substanztabelle.

	Gitterkonstante	d_1	d_2	d_3	d_4
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	5.840	4.13	2.92	2.53	2.38
$\alpha\text{-Ag}_3\text{Te}$	6.572	4.65	3.29	2.85	2.68
$(\alpha\text{-Cu}_{1-8}\text{S})$	5.564	3.93	2.78	2.41	2.27

Es sind in diese Zusammenstellung auch die entsprechenden Abstände für das $\alpha\text{-Cu}_{1-8}\text{S}$ aufgenommen, obwohl es nur in einem gewissen Masse wahrscheinlich ist, dass es hierher gehört.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und jegliche Unterstützung bei ihrer Durchführung möchte ich auch an dieser Stelle meinen verehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. Dr. e. h. V. M. GOLDSCHMIDT und Herrn Dr. F. LAVES meinen Dank aussprechen.

Göttingen, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.