

# DIE KRISTALLSTRUKTUR VON $SnS_2$

VON  
IVAR OFTEDAL

MIT 1 TEXTFIGUR

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. V. M. GOLDSCHMIDT in Oslo bearbeite ich zurzeit Debye-Scherrer-Aufnahmen einer Reihe von Verbindungen  $RX_2$ , bei denen Kristallstrukturen von Schichtengittertypen vermutet werden können. Als erstes Resultat wird hier die Auswertung der  $SnS_2$ -Aufnahmen mitgeteilt. Professor GOLDSCHMIDT hat die Arbeit durch wertvolle Ratschläge sehr gefördert, wofür ich ihm hier meinen ergebensten Dank aussprechen möchte.

Die Photogramme sind mir sämtlich von Professor GOLDSCHMIDT überlassen worden. Zwei verschiedene  $SnS_2$ -Präparate wurden für die Aufnahmen benutzt. Das Eine war ein altes Präparat aus der Sammlung des Chemischen Laboratoriums der Universität Oslo, das Andere war das Musivgold (geglüht, techn.) von Kahlbaum. Die beiden Präparate waren nach einer Untersuchung von V. M. GOLDSCHMIDT in ihren Eigenschaften identisch; sie zeigten im Mikroskop hexagonale Täfelchen mit negativer Doppelbrechung.

Eine sehr auffallende Erscheinung erschwerte anfangs die Deutung der Röntgenogramme. Beim Vergleich zweier Aufnahmen zeigten sich nämlich große Unterschiede bezüglich der Linienintensitäten. Eine Reihe von Linien, die auf dem einen Film sehr stark hervortrat, war auf dem anderen Film sehr schwach oder gar unsichtbar. Es zeigte sich später, daß diese Linien in der Hauptsache Basisreflexe entsprachen. Wegen der Bedeutung der Basis des  $SnS_2$  als ausgezeichnete Spaltfläche kam ich auf den Gedanken, daß die erwähnte Erscheinung

vielleicht in irgend einer Weise ihren Grund in dem Grade der mechanischen Pulverisierung des Präparates haben könnte, und es wurden dementsprechend neue Aufnahmen an gut pulverisiertem bzw. nicht pulverisiertem  $\text{SnS}_2$  hergestellt. Hierdurch wurde die obige Vermutung bestätigt. Gut pulverisierte Präparate liefern einigermaßen normale Linienintensitäten, wie aus der folgenden Intensitätsberechnung zu ersehen ist. Bei nicht pulverisierten oder ungenügend pulverisierten Präparaten dagegen sind die Basisreflexe ganz dominierend, und auch Flächen, die gegen die Basis verhältnismäßig wenig geneigt sind (wie z. B. 106), geben zu starke Reflexe. V. M. GOLDSCHMIDT bringt die folgende Erklärung der Erscheinung in Vorschlag: Im nicht pulverisierten  $\text{SnS}_2$  ist jedes Partikelchen ein ganzer Kristall, der, wie gesagt, nach der Basis tafelförmig ausgebildet ist. Im Präparat ist also die Basis gegenüber der Prismenzone sehr stark als Oberfläche der Partikeln vertreten. Im gut pulverisierten Präparat dagegen ist die Form der Partikeln nicht in so starkem Maße durch das Vorherrschen der Basisfläche gekennzeichnet, wenn auch hier die gute Spaltbarkeit nach der Basis natürlich eine große Rolle spielt. Es handelt sich also offenbar um einen Effekt, der in einer vorherrschenden Form der Kristallpartikelchen begründet ist. Daß der Effekt in unserem Falle auch die gegen die Basis am wenigsten geneigten Flächen trifft, liefert eine Stütze für diese Erklärung. Aus der folgenden Intensitätsberechnung ersieht man, daß sogar im sorgfältigst pulverisierten Präparat die Basisreflexionen viel stärker als berechnet zur Geltung kommen<sup>1</sup>; dies würde einer weitgehenden Aufspaltung der Partikeln nach der Basis während des Pulverisierens entsprechen, was ja auch zu erwarten ist. Der genannte Effekt ist besonders bei Atomen mit hohen Ordnungszahlen zu erwarten, weil bei Stoffen, welche solche Atome enthalten, ein relativ großer Anteil der Röntgenstrahlung von Oberflächenschichten der Partikeln reflektiert wird. Entsprechend wird der Effekt bei Kristallen aus Atomen mit niedrigen Ordnungszahlen — z. B. bei Graphit — nicht wahrgenommen. In einer späteren Untersuchung beabsichtige ich den Effekt bei anderen Verbindungen aufzusuchen.

<sup>1</sup> Siehe besonders S. 230 Fig. 1 und Fig. 2 mit zugehörigen Erklärungen!

Die Deutung<sup>1</sup> der wahrgenommenen Linien zeigt die Tabelle 1. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß das benutzte Photogramm an sehr schlecht pulverisiertem Material aufgenommen worden war, und daß infolgedessen die Linienintensitäten sehr stark in dem oben dargelegten Sinne verschoben sind. Aus der gefundenen quadratischen Form folgen die Dimensionen der Elementarzelle von  $SnS_2$ :  $a = 3,64 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,90 \text{ \AA}$ . Achsenverhältnis 1,62. Mit 1 Molekül  $SnS_2$  im Elementarbereich berechnet sich hieraus die Dichte von  $SnS_2$  zu 4,45. Direkte Bestimmungen haben Werte von 4,42 bis 4,60 ergeben<sup>2</sup>. Volle Übereinstimmung ist also vorhanden. Wie man aus Tabelle 1 ersieht, war es nicht möglich gleichzeitig über das ganze Photogramm eine genaue Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Sinusquadraten zu erreichen; man hätte zu dem Zwecke eine variable Divergenzkorrektion anbringen müssen. Die Aufstellung von Film und Präparat während des Exponierens ist also nicht völlig symmetrisch gewesen. Ich habe deshalb zur Kontrolle der Gitterdimensionen einen zweiten Film genau ausgemessen, der zu diesem Zweck sehr brauchbar erschien. Es resultierten die folgenden Daten, die ich für sehr genau halte.

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,0602 (h^2 + hk + k^2) + 0,0173 l^2. \text{ (Cu-}\alpha\text{-Str.)}$$

$$a = 3,62 \text{ \AA}, c = 5,85 \text{ \AA}.$$

Achsenverhältnis: 1,615.

Berechnete Dichte für  $SnS_2$ : 4,546.

Man soll also 1 Molekül  $SnS_2$  in die Elementarzelle anbringen (gewöhnliche hexagonale Achsen). Dies läßt eine Struktur vom Typus  $CdJ_2$  vermuten. A. E. VAN ARKEL<sup>3</sup> hat mittels Pulveraufnahmen diesen Strukturtypus für  $ZrS_2$  und  $ZrSe_2$  gefunden; die Diskussion der möglichen Raumgruppen sollte

<sup>1</sup> Es wurde eine Modifikation der graphischen Methode von HULL angewandt.

<sup>2</sup> Siehe z. B. LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen.

<sup>3</sup> Kristalbouw en physische eigenschappen. „Physica“ 1924, S. 298. VAN ARKELS Diskussion der Raumgruppen ist übrigens nach meinen Rechnungen teilweise ungenügend oder gar unrichtig.

Tabelle 1.  
Linienverzeichnis für  $\text{SnS}_2$ .

Cu-Strahlung. Kameradurchmesser 57,65 mm.

$2d$ in mm.	Int. beob	$\frac{\theta}{2}$ , korrigiert	$\sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot 10^4$ , gef.	$\sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot 10^4$ , ber.	Fläche
14,9	s	6° 43'	137	139	001 $\beta$
16,5	st	7° 31'	171	171	001
23,5 ca.	?	13° 30'	545	554	002 $\beta$
31,7	s	15° 6'	679	684	002
33,5	ss	16° 0'	760	766	101
39,0	sss	18° 45'	1034	1039	102 $\beta$
43,2	s	20° 51'	1267	1279	102
47,6	st	23° 3'	1533	1539	003
50,6	ss	24° 33'	1726	1731	103 $\beta$
51,3	ss	24° 53'	1771	1785	110
53,7	s ÷	26° 5'	1933	1956	111
56,4	s—m	27° 26'	2122	2134	103
57,6	s	28° 2'	2209	2216	004 $\beta$
62,0	sss	30° 13'	2533	2551	201
64,4	sst	31° 25'	2717	2736	004
68,7	ss	33° 34'	3057	3064	202
71,8	s	35° 7'	3310	{ 3324 3331	113 104
73,8	ss	36° 7'	3474	3463	005 $\beta$
76,2	ss	37° 19'	3676	3670	114 $\beta$
79,5 ca.	ss, breit.	38° 58'	3954	{ 3919 3946 3947	203 212 $\beta$ 105 $\beta$
83,0	m	40° 43'	4256	4275	005
83,9	ss	41° 9'	4331	4336	211
86,1	m—st	42° 15'	4521	4521	114
90,1	m	44° 15'	4869	{ 4849 4870	212 105
92,8	sss	45° 36'	5105	5116	204
95,6	sss	47° 0'	5350	5355	300
97,5	ss—s	47° 57'	5513	{ 5471 5526	106 $\beta$ 301
99,8	ss	49° 6'	5712	5704	213
103,8	m	51° 6'	6058	{ 6039 6060	302 115
111,3	s	54° 50'	6683	6655	205
112,3	m	55° 20'	6765	6751	106
114,3	s	56° 20'	6927	{ 6894 6901	214 303
117,3	ss	57° 49'	7164	7140	220
119,9	?	59° 7'	7365	7311	221

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ (der } \alpha\text{-Linien)} = 0,0595 (h^2 + hk + k^2) + 0,0171 l^2.$$

also in unserem Falle und in dem von VAN ARKEL ganz analog ausfallen. Es existieren 6 verschiedene Möglichkeiten 1 Molekül  $RX_2$  in die hexagonale Elementarzelle anzubringen (es wird hier von dem Falle ungleichwertiger  $X$ -Atome abgesehen). Wie auch VAN ARKEL gemacht hat, habe ich für sämtliche 6 Fälle die  $X$ -Positionen auf die  $R$ -Positionen  $[000]$  reduziert. Für  $SnS_2$  haben wir dann  $Sn$  in  $[000]$  und die folgenden Möglichkeiten der  $S$ -Positionen.

$$\begin{array}{ll}
 \text{I} & \frac{1}{3}\frac{2}{3} 0; \frac{2}{3}\frac{1}{3} 0. \\
 \text{II} & \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}; \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}. \\
 \text{III} & 00 u; 00 \bar{u}. \\
 \text{IV} & \frac{1}{3}\frac{2}{3} u; \frac{1}{3}\frac{2}{3} \bar{u}. \\
 \text{V} & \frac{1}{3}\frac{2}{3} u; \frac{2}{3}\frac{1}{3} u. \\
 \text{VI} & \frac{1}{3}\frac{2}{3} u; \frac{2}{3}\frac{1}{3} \bar{u}.
 \end{array}$$

I verlangt u. a. daß sämtliche Basisreflexe die gleiche Strukturamplitude ( $Sn + 2S$ ) aufweisen sollen. In Wirklichkeit ist z. B. Linie 003 — trotz der kleineren Werte von Lorentzfaktor und Polarisationsfaktor — sehr viel stärker als Linie 002. I ist damit ausgeschlossen. Bei II müßte 002 sehr viel stärker als 003 sein (Amplituden:  $Sn + 2S$  bzw.  $Sn - 2S$ ), während das umgekehrte der Fall ist. III verlangt die gleiche Amplitude ( $Sn + 2S$ ) für 100, 110, 200 (alle mit Häufigkeitsfaktor = 6), und zwar unabhängig vom Parameterwert. In Wirklichkeit ist 110 durch eine kräftige Linie repräsentiert, während 100 und 200 unsichtbar sind. Bei IV, V und VI muß der Parameterwert ca.  $\frac{1}{4}$  betragen, wenn die berechneten Intensitäten der Reihe von Basisreflexen mit der Beobachtung im Einklang stehen sollen. Z. B. muß nach den beobachteten Intensitäten 006 etwa die gleiche Amplitude (in der Nähe des kleinstmöglichen Wertes  $Sn - 2S$ ) wie 002 aufweisen. Dies verlangt in sämtlichen Fällen IV, V und VI Parameterwerte um  $\frac{n}{8}$  herum, und zwar muß  $n = 2$  sein, um die beobachteten Intensitäten der übrigen Basisreflexe zu befriedigen. Um die Genauigkeit des Parameterwertes  $\frac{1}{4}$  zu kontrollieren kann man die beobachteten Intensitäten der Basisreflexe 004, 005 und 006, die der Reihe nach im Verhältnis etwa  $stst : m : 0$  stehen, benutzen. Der Parameterwert 0,25 gibt — fortwährend für sämtliche drei Fälle — in derselben Reihenfolge die berechneten Intensitäten 33, 8—10 und 1, also in vollem Einklang mit der Beobachtung. Nun

bewirkt — ebenfalls in den drei Fällen — eine Verschiebung des Parameterwertes auf  $\frac{3}{11} = 0,272$ , daß 005 und 006 gleiche Amplitudenquadrate erhalten, was ja zweifellos im Widerspruch mit der Beobachtung steht. Ebenso bewirkt eine Verschiebung des Parameterwertes auf  $\frac{2}{9} = 0,222$ , daß 004 und 005 gleiche Amplitudenquadrate erhalten. Die Grenzen 0,272 und 0,222 des Parameterwertes sind zweifellos sehr geräumig, und man kann mit Sicherheit aussagen, daß der wahre Parameterwert zwischen

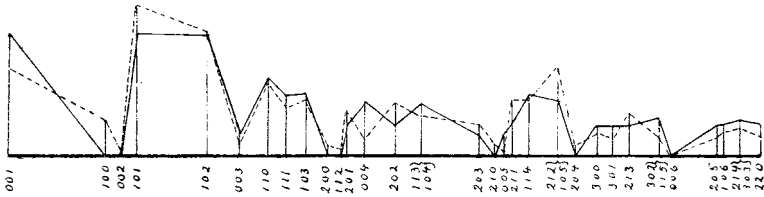


Fig. 1.

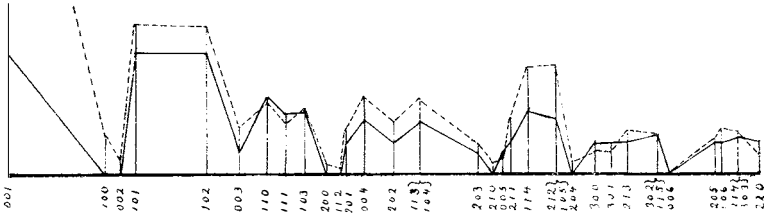


Fig. 2.

Fig. 1. Graphische Darstellung der Intensitätsberechnung für  $\text{SnS}_2$  nach Tabelle 2. Das  $\text{SnS}_2$  gut pulverisiert. Ausgezogene Linie: beobachtete Intensitäten, schätzungsweise. Gestrichelte Linie: berechnete Intensitäten. Die Lagen der einzelnen Reflexe in der Zeichnung entsprechen direkt ihren gemessenen  $\frac{d}{2}$ -Werten.

Fig. 2. Wie Fig. 1, die berechneten Intensitäten aber — im Einklang mit den Darlegungen des Textes — folgendermaßen „korrigiert“: sie sind mit Faktoren multipliziert worden, die um so größer gewählt, je kleiner die Neigungen der betreffenden Flächen gegen die Basis sind. So ist für die Basisreflexe der Faktor 5 benutzt worden, für 106, 115, 105, 114, 104 ein Faktor etwa 2, u. s. w.

0,27 und 0,23 liegt. Nach Obigem ist es sehr wahrscheinlich, daß der richtige Wert genau 0,25 ist. — Wir können nun die drei Möglichkeiten IV, V und VI weiter diskutieren. IV läßt sich leicht eliminieren. Dieser Fall verlangt nämlich für 102 eine sehr wesentlich größere Intensität als für 101 (berechnete

Tabelle 2.

*Intensitätsberechnung für  $\text{SnS}_2$ .*

$A$  = Strukturamplitude.  $j$  = Häufigkeitsfaktor.  $I$  = Intensität. Die Intensitäten in Klammern beziehen sich auf eine Aufnahme von nicht pulverisiertem  $\text{SnS}_2$ . Die Indizes beziehen sich wie vorher auf gewöhnliche hexagonale Achsen.

Fläche	$A$	$j$	$I$ , ber.	$I$ , beob.	Fläche	$A$	$j$	$I$ , ber.	$I$ , beob.
001	Sn	2	29,4	m (st)	005	Sn	2	1,1	ss (st)
100	Sn-S	6	11,6	0 (0)	211	Sn-S $\sqrt{3}$	12	17,6	s (0)
002	Sn-2S	2	0,9	0 (s-m)	121	Sn+S $\sqrt{3}$	12		
101	Sn-S $\sqrt{3}$	6	49,9	m (ss)	114	Sn+2S	12	17,7	m (st)
011	Sn+S $\sqrt{3}$	6			212	Sn+S	24	29,3	s-m (m)
102	Sn-S	12	40,2	m (s)	105	Sn-S $\sqrt{3}$	6		
003	Sn	2	3,3	ss (st)	015	Sn+S $\sqrt{3}$	6		
110	Sn+2S	6	22,4	s-m (?)	204	Sn-S	12	2,7	0 (?)
111	Sn	12	15,4	s (ss)	300	Sn+2S	6	7,5	ss (sss)
103	Sn-S $\sqrt{3}$	6	18,3	s (s-m)	301	Sn	12	5,4	ss (sss) <sup>1</sup>
013	Sn+S $\sqrt{3}$	6			213	Sn+S $\sqrt{3}$	12	13,7	ss (sss)
200	Sn-S	6	2,9	0 (0)	123	Sn-S $\sqrt{3}$	12		
112	Sn-2S	12	1,6	0 (0)	302	Sn-2S	12	5,6	s (m)
201	Sn+S $\sqrt{3}$	6	15,3	ss (0)	115	Sn	12		
021	Sn-S $\sqrt{3}$	6			006	Sn-2S	2	0,1	0 (0)
004	Sn-2S	2	4,8	s (stst)	205	Sn-S $\sqrt{3}$	6	5,9	ss (0)
202	Sn-S	12	16,9	ss (0)	025	Sn-S $\sqrt{3}$	6		
113	Sn	12	12,9	s (s)	106	Sn-S	12	7,7	ss (m-st)
104	Sn-S	12			303	Sn	12	8,3	ss-s
203	Sn-S $\sqrt{3}$	6	9,9	ss (ss) <sup>1</sup>	214	Sn-S	24		
023	Sn+S $\sqrt{3}$	6			220	Sn+2S	6	5,6	ss
210	Sn-S	12	3,3	0 (0)	221	Sn	12	4,1	ss?

<sup>1</sup> Koinzidenz mit  $\beta$ -Linien.

Amplituden:  $Sn + S \pm iS\sqrt{3}$  bzw.  $Sn$ ), während in Wirklichkeit die zwei Reflexe gleich stark sind. Außerdem müßte der unsichtbare Reflex 200 (und auch 100) eine Amplitude ( $Sn - S \pm iS\sqrt{3}$ ) erhalten, die einer gut sichtbaren Linie entsprechen dürfte. Zwischen den Fällen V und VI ist eine völlig überzeugende Unterscheidung auf Grund der Intensitätsberechnung nicht möglich. Die berechneten Intensitäten zeigen in den beiden Fällen ungefähr denselben Gang, und die wirklichen Intensitäten können nicht mit großer Genauigkeit beobachtet werden, u. a. infolge der oben besprochenen Anomalien in der Intensitätsverteilung. Es kann jedoch ein ziemlich sicherer Einwand gegen V angeführt werden. Infolge V müßte nämlich 003 wenigstens gleich stark wie 004 sein, während in Wirklichkeit 004 sehr deutlich stärker als 003 ist. Übrig bleibt nur noch die letzte Möglichkeit VI (der  $CdJ_2$ -Struktur entsprechend) zu prüfen. Die Tabelle 2 zeigt die durchgeführte Intensitätsberechnung für diesen Fall mit  $u = 0,25$ . Die Berechnung ist mittels der üblichen Formel, jedoch ohne Polarisationsfaktor, ausgeführt worden. In die Strukturformeln sind schlechtweg die Atomnummern von  $Sn$  und  $S$  eingesetzt worden. Es erschien nicht zweckmäßig dieses einfache Verfahren zu modifizieren. Es sei nochmals auf die anomal starken Reflexionen der Basis und der gegen die Basis wenig geneigten Flächen hingewiesen. Ebenso auf die Abhängigkeit dieser Anomalie von dem Grade der Pulverisierung des Präparats. Man sieht aus Tabelle 2 und aus der Figur, daß — die genannten Anomalien in Betracht genommen — die Übereinstimmung befriedigend ist. Die zahlenmäßigen Daten der gefundenen Struktur, Atomabstände u. s. w., werden unten zusammengestellt.

Professor Dr. V. M. GOLDSCHMIDT ersucht mich an dieser Stelle darauf aufmerksam zu machen, daß er in seiner Publikation „Geochemische Verteilungsgesetze VI“, S. 16 infolge ungenügenden Beobachtungsmaterials das  $SnS_2$  als nahe verwandt mit  $MoS_2$  angeführt hat. Im Einklang mit Obigem ist dies dahin zu berichtigen, daß  $SnS_2$  nahe verwandt mit  $ZrS_2$  ist und dem Typus  $CdJ_2$  angehört.



**Zusammenfassung.**

Die Kristallstruktur von  $SnS_2$  wurde mittels Pulveraufnahmen bestimmt. Sie zeigte sich völlig analog derjenigen von  $CdJ_2$ ,  $ZrS_2$ , u. s. w. Positionen:

$Sn$  [000] (oder  $[00\frac{1}{2}]$ ).  $2S$  [ $\frac{1}{3}\frac{2}{3}u$ ;  $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{u}$ ], wobei  $u$  zwischen den Grenzen 0,23 und 0,27 liegt, und höchst wahrscheinlich genau gleich 0,25 ist. Dimensionen der Elementarzelle:

$$a = 3,62 \text{ \AA}, c = 5,85 \text{ \AA}. \text{ Achsenverhältnis: } 1,615.$$

Kleinste Atomabstände:  $Sn-Sn = 3,62 \text{ \AA}$ .  $S-S$  (für  $u = 0,25$ ) =  $3,60 \text{ \AA}$ . (Der kleinste Abstand zwischen  $S$  und  $S$  zweier Nachbarzellen mit gemeinsamer Basis ist  $3,62 \text{ \AA}$ .)  $Sn-S$  (für  $u = 0,25$ ) =  $2,55 \text{ \AA}$ .  $Sn-S$  (für  $u = 0,27$ ) =  $2,62 \text{ \AA}$ .  $Sn-S$  (für  $u = 0,23$ ) =  $2,49 \text{ \AA}$ .

Es wurde eine auffallende Anomalie der Intensitäten von gewissen Reflexen beobachtet. Diese Anomalie ist offenbar in der vorherrschenden Form (Tafeln parallel 0001) der Pulverpartikeln begründet.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

4. October 1926.