

Die Kristallstruktur von Ni_3S_2

Von A. WESTGREN

Mit einer Abbildung im Text

In vielen Sulfiden, Seleniden und Telluriden mit metallischen Eigenschaften sind die Metalloidatome in dichtester Kugelpackung angeordnet. Bei den Monoverbindungen vom NiAs-Typ ist ihr Gitter hexagonal, bei anderen wie z. B. Co_9S_8 und den Sulfiden vom Spinell-Typ ist es kubisch. Die verhältnismäßig großen Atome der drei Metalloide können aber auch, wie P. RAHLFS neuerdings bei Ag_2S und Ag_2Se gefunden hat¹⁾, bisweilen raumzentriert kubisch angeordnet sein. Ein neues Beispiel für einen Kristallbau dieser letzten Art stellt Ni_3S_2 dar. Die Struktur dieses Sulfids ist allerdings rhomboedrisch, die Anordnung seiner S-Atome ist aber nahezu raumzentriert kubisch.

Pulverphotogramme dieses Sulfids wurden vor mehreren Jahren von N. ALSÉN aufgenommen²⁾. Er schloß aus seinen Röntgenbildern, daß Ni_3S_2 kubisch mit einer Würfelkante von 4,08 Å kristallisiert. Auf eine Bestimmung der Struktur hat er verzichtet.

Daß ALSÉN das Strukturproblem nicht angegriffen hat, beruht wahrscheinlich darauf, daß in seinen Photogrammen viele Linien unscharf gewesen sind. Ni_3S_2 ist nämlich, wie schon oben erwähnt, tatsächlich nicht kubisch sondern rhomboedrisch. Werden von dieser Substanz Photogramme in Kammern mit größerer Auflösung, etwa wie in den im hiesigen Institut benutzten PHRAGMÉN'schen Fokussierungskammern, aufgenommen, so tritt dies deutlich hervor. Interferenzen, die in den gewöhnlichen Photogrammen breit und unscharf hervorgetreten sind, teilen sich bei erhöhter Auflösung in zwei oder drei Linien auf.

Mit Hilfe der HULL-DAVEY'schen Kurvenscharen wurde gefunden, daß die Interferenzen von Ni_3S_2 einer quadratischen Form von rhomboedrischem Typ zugeordnet werden können. Wenn das Gitter

¹⁾ P. RAHLFS, Z. physik. Chem. Abt. B 31 (1936), 157.

²⁾ N. ALSÉN, Geol. Förening. Stockholm Förhandl. 47 (1925), 19.

als hexagonal beschrieben wird, so sind die Dimensionen der Einheitszelle $a = 5,730, c = 6,964 \text{ \AA}$; der Elementarrhomboeder ist durch $a = 4,041 \text{ \AA}, \alpha = 90,3^\circ$ definiert. Seine Form ist also nahezu kubisch.

ALSÉN hat die Dichte von Ni₃S₂ zu 5,85 bestimmt. Nehmen wir an, daß im Elementarrhomboeder eine Gruppe Ni₃S₂ vorhanden ist, so berechnet sich die Dichte zu 5,87. Im Elementargebiet sind also 2 S und 3 Ni unterzubringen.

Nur die folgenden rhomboedrischen Raumgruppen sind mit den beobachteten Reflexen vereinbar: $D_{3d}^5, D_3^7, C_{3v}^5, C_{3i}^2, C_3^4$. Eine Prü-

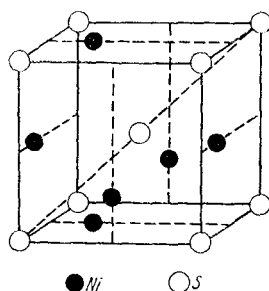


Abb. 1. Kristallbau von Ni₃S₂

fung der Atomanordnungen, die diese Raumgruppen ermöglichen, hat zum Ergebnis geführt, daß Ni₃S₂ die folgende Struktur hat:

$$\begin{aligned} \text{Raumgruppe } D_3^7\text{-R } 32. \quad & 2 \text{ S in } 2(c): \quad x x x, \quad \bar{x} \bar{x} \bar{x}; \\ & 2 \text{ Ni in } 3(e): \quad \frac{1}{2} y \bar{y}, \quad \bar{y} \frac{1}{2} y, \quad y \bar{y} \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten wird bei $x = 1/4$ und $y = 1/4$ erreicht. Wie aus

Tabelle 1
Pulverphotogramme von Ni₃S₂. Cr-K-Strahlung

hkl	$\sin^2 \theta$		I		hkl	$\sin^2 \theta$		I	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
100	0,0775	0,0787	m	16	20 $\bar{2}$	0,6360	—	—	0
110	—	0,1558	—	0	221	0,6961	0,6955	s	0,8
10 $\bar{1}$	0,1580	0,1590	st	23	300	0,7075	0,7086	s	0,8
111	0,2310	0,2316	m	9	21 $\bar{2}$	0,7139	0,7147	s	1,6
11 $\bar{1}$	0,2370	0,2377	s	2,9	310	0,7817	0,7822	m	8
200	0,3152	0,3148	m	8	30 $\bar{1}$	—	0,7918	—	0
210	0,3912	0,3906	st	14	311	0,8545	0,8552	s	1,1
20 $\bar{1}$	0,3971	0,3967	st	14	31 $\bar{1}$	0,8668	0,8676	s	2,2
211	0,4655	0,4646	s	4,3	31 $\bar{1}$	0,8720	0,8737	st	11
21 $\bar{1}$	0,4741	0,4739	st	17	222	0,9264	0,9252	ss	1,6
211	0,4769	0,4770	s	4,3	22 $\bar{2}$	0,9497	0,9502	m	7
220	—	0,6232	—	0					

6*

der Tabelle 1 ersichtlich, ist bei diesen Parameterwerten keine Abweichung zu bemerken.

Abb. 1 zeigt, wie die Atome im Elementargebiet angeordnet sind (Nullpunkt des Gitters in $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ verlegt). Die S-Atome besetzen die Punkte eines raumzentriert rhomboedrigen Gitters, das nur ganz wenig von einem kubischen abweicht. Die Ni-Atome sind in diejenigen Lücken des Gitters eingelagert, welche ihnen den größten Raum zur Verfügung stellen. Sie werden dadurch von 4 S umgeben, während jedes S 6 Ni-Atome als nächste Nachbarn hat. Der Ni-S-Abstand beträgt 2,28 Å.

Stockholm, Institut für allg. u. anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1938.