

Cu₃SbS₃: Zur Kristallstruktur und Polymorphie

Arno Pfitzner

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1994.

Professor Heinz Dieter Lutz zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die bisher unbekannte Kristallstruktur von β -Cu₃SbS₃ bei Zimmertemperatur wurde anhand eines verzwilligten Kristalls ermittelt. Die Verbindung kristallisiert monoklin, RG P2₁/c (Nr. 14) mit $a = 7,808(1)$, $b = 10,233(2)$ und $c = 13,268(2)$ Å, $\beta = 90,31(1)^\circ$, $V = 1060,1(2)$ Å³, $Z = 8$. Eine Extended-Hückel-Rechnung ergibt schwach bindende Wechselwirkungen zwischen den trigonal-planar koordinierten Kupferatomen. Bei -9°C erfolgt eine reversible Phasenumwandlung 1. Ordnung, bei der die Kristalle zerfallen. Die Tief temperaturmodifikation (γ) kristallisiert orthorhombisch mit

$a = 7,884(2)$, $b = 10,219(2)$ und $c = 6,623(2)$ Å, $V = 533,6(2)$ Å³ (-100°C). Beim Aufheizen beobachtet man bei 121°C eine Phasenumwandlung höherer Ordnung. Die Hoch temperaturmodifikation (α) von Cu₃SbS₃ kristallisiert ebenfalls orthorhombisch. Aus Hochtemperatur-Präzessionsaufnahmen ergibt sich Pnma (Nr. 62) oder Pna2₁ (Nr. 33) als mögliche Raumgruppe. Die Gitterkonstanten bei 200°C sind nach Guinier-Aufnahmen $a = 7,828(3)$, $b = 10,276(4)$ und $c = 6,604(3)$ Å, $V = 531,2(2)$ Å³.

Cu₃SbS₃: Crystal Structure and Polymorphism

Abstract. The hitherto unknown crystal structure of β -Cu₃SbS₃ at room temperature could be determined from a twinned crystal. The compound crystallizes in the monoclinic system, space group P2₁/c (No. 14), with $a = 7.808(1)$, $b = 10.233(2)$ and $c = 13.268(2)$ Å, $\beta = 90.31(1)^\circ$, $V = 1060.1(2)$ Å³, $Z = 8$. An Extended-Hückel-Calculation shows weak bonding interactions between copper atoms which are coordinated trigonal planar. At -9°C a first order phase transition occurs and the crystals disintegrate. The low-temperature modification (γ) crystallizes in the orthorhombic system with $a = 7.884(2)$, $b = 10.219(2)$

and $c = 6.623(2)$ Å, $V = 533.6(2)$ Å³ (-100°C). At 121°C a phase transition of higher order is observed. The high-temperature polymorph (α) of Cu₃SbS₃ is orthorhombic again. From high-temperature precession photographs the space groups Pnma (No. 62) or Pna2₁ (No. 33) can be derived. The lattice constants at 200°C are $a = 7.828(3)$, $b = 10.276(4)$ and $c = 6.604(3)$ Å, $V = 531.2(2)$ Å³.

Keywords: Copper antimony sulfide; sulfo salts; crystal structure; phase transitions; Extended Hückel calculations

1 Einleitung

Ternäre Kupfer—Antimon—Sulfide waren schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen. Dabei wurden verschiedene Verbindungen erhalten, die sich sowohl in der Zusammensetzung als auch in den formalen Oxidationsstufen der beteiligten Elemente unterscheiden. CuSbS₂, Cu₁₂Sb₄S₁₃ und Cu₃SbS₄ und ihre Kristallstrukturen sind in der Literatur beschrieben [1–3].

Cu₃SbS₃ wurde, wie die oben genannten Feststoffe, sowohl als Mineral als auch durch Synthese aus den Elementen erhalten [4–6]. Über Phasenbeziehungen im

System Cu—Sb—S sowie kalorimetrische Messungen wurde von verschiedenen Autoren berichtet [5, 7, 8]. Danach liegen drei polymorphe Formen vor, die Umwandlungen sind reversibel. Widersprüchliche Angaben bezüglich der Stabilität von β -Cu₃SbS₃ gegen einen Zerfall in CuSbS₂, Cu₁₂Sb₄S₁₃ und Sb finden sich in Lit. [5, 7].

Diese Widersprüche ebenso wie die Tatsache, daß eine Einkristallstrukturuntersuchung von β -Cu₃SbS₃ (wie auch für die α - und γ -Modifikation) noch aussteht, waren der Hintergrund für die Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Untersuchungen.

Bemerkenswert kurze Abstände d(Cu—Cu) zwischen den formal einwertigen Cu-Atomen und die damit verbundenen interessanten Aspekte bez. der chemischen Bindung waren Anlaß für Bandstrukturrechnungen auf Extended-Hückel-Niveau. Über deren Resultate wird in dieser Arbeit ebenfalls berichtet.

2 Experimentelles

Die Darstellung phasenreiner mikrokristalliner Proben von schwarzem Cu₃SbS₃ erfolgte aus Cu₂S und Sb₂S₃. Diese Verbindungen wurden aus den Elementen (Cu: m5N (Johnson Matthey), Sb: 99,999% (Aldrich) und S: > 99,999% (Fluka)) durch Aufschmelzen hergestellt. Cu₂S und Sb₂S₃ wurden entsprechend einem Molverhältnis Cu : Sb = 3 : 1 in evakuierten, bei 500 °C im Vakuum ausgeheizten Quarzglasampullen bei 650 °C aufgeschmolzen, anschließend auf Zimmertemperatur abgeschreckt und 6 d bei 580 °C getempert. Einkristalle von Cu₃SbS₃ entstanden bei sechswöchigem Tempern (580 °C). Auch nach längerer Zeit an Luft zeigte die Substanz bei Zimmertemperatur keine Zersetzung oder Hydrolyse.

Zur Kontrolle der Probenzusammensetzung und zur Bestimmung der Gitterkonstanten bei -100, 20 und 200 °C wurden Guinier-Aufnahmen (Guinier-Simon und Huber Guinier-600-System) unter Verwendung von CuK α_1 -Strahlung (Quarz-Monochromator) und α -SiO₂ (a = 4,9136, c = 5,4054 Å) bzw. Si (a(-100 °C) = 5,42956 Å, a(200 °C) = 5,43396 Å [9]) als innerem Standard angefertigt. Die Verfeinerung der Zellparameter erfolgte mit dem Programm LSUCR [10]. Die Bestimmung der Beugungsintensitäten von Pulvern erfolgte mit einem linearen ortsempfindlichen Detektor in Debye-Scherrer Anordnung (CuK α_1 , Ge-Monochromator, Fa. Stoe).

Die angegebenen Umwandlungstemperaturen (onset) beruhen auf Messungen mit einer DSC/DTA-Kombination (Fa. STA, Heizraten von 2 bzw. 10 °C min⁻¹) sowie auf Röntgenaufnahmen bei unterschiedlichen Temperaturen.

Zur Überprüfung der Qualität von Einkristallen von Cu₃SbS₃ wurden Buerger-Präzessionsaufnahmen angefertigt.

3 Untersuchungen an mikrokristallinen Proben

Tab. 1 gibt die bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmten bzw. in der Literatur beschriebenen Gitterkonstanten wieder. Sie unterscheiden sich für die drei temperaturabhängigen Modifikationen auch unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung nur geringfügig (abgesehen von der Verdopplung der c-Achse) und sind in erster Näherung durch eine orthorhomatische Metrik beschreibbar. Die Abweichung des Winkels β von 90° ($\beta = 90,31(1)$ °) für β -Cu₃SbS₃ ist jedoch signifikant und ergibt sich klar aus den feinen Aufspaltungen einer Vielzahl von Reflexen. Die gegenüber der γ - und α -Modifikation verdoppelte Länge von [0 0 1] ist zur vollständigen Indizierung aller beobachteten Reflexe notwendig, vgl. Abb. 1 und Tab. 2. Die Phasenumwandlung von der orthorhomatischen γ - zur monoklinen β -Modifikation ($T_u = -9$ °C) erfolgt mit einer sprunghaften Änderung der Reflexlagen und der Intensitäten einiger Reflexe. Im Gegensatz dazu verläuft der Übergang der β - zur α -Modifikation ($T_u = 121$ °C) nach Heizguinier-Aufnahmen kontinuierlich (ohne Berücksichtigung der Zellverdopplung).

Tabelle 1 Gitterkonstanten (Standardabweichungen) von Cu₃SbS₃ bei verschiedenen Temperaturen

T/ °C	a/Å	b/Å	c/Å	$\beta/^\circ$	$V_{LZ}/\text{Å}^3$	Lit.
-100	7,884(2)	10,219(2)	6,623(2)	90	1067,2(4)/2	d. Arbeit
-33	7,84	10,22	6,60	90	1057,6	[11]
25	7,808(1)	10,233(2)	13,268(2)	90,31(1)	1060,1(2)	d. Arbeit
25	7,815(1)	10,252(3)	13,270(2)	90,35(2)	1063,2	[4]
150	7,81	10,25	6,61	90	1058/2	[12]
200	7,828(3)	10,276(4)	6,604(3)	90	1062,4(4)/2	d. Arbeit

Tabelle 2 Reflexliste von β -Cu₃SbS₃ (Guinierdaten, CuK α_1 , $\lambda = 1,54051$ Å, α -SiO₂ als innerer Standard, Intensitäten aus Pulverdiffraktometermessung)

h	k	l	d _{beob} (Å)	d _{ber} (Å)	I _{beob}	I _{ber}
1	1	1	5,6075	5,6133	5	5
0	1	2	5,5466	5,5664	3	3
0	2	0	5,1114	5,1165	5	2
1	0	2	5,0325	5,0421	7	2
-1	1	2	4,5483	4,5423	8	17
1	1	2	4,5254	4,5229	11	18
1	2	1	4,0705	4,0694	6	3
2	0	0	3,9034	3,9041	71	66
-1	1	3	3,6079	3,6092	5	2
1	1	3	3,5900	3,5946	5	3
-2	1	1	3,5204	3,5217	5	3
2	1	1	3,5069	3,5126	4	3
-2	0	2	3,3704	3,3726	4	2
2	0	2	3,3549	3,3567	8	6
0	0	4	3,3182	3,3169	19	18
-2	1	2	3,2045	3,2031	25	28
2	1	2	3,1877	3,1895	22	31
2	2	0	3,1039	3,1037	20	22
-1	0	4	3,0598	3,0588	31	39
1	0	4	3,0445	3,0469	31	30
0	3	2	3,0319	3,0335	34	36
-1	1	4	2,9302	2,9307	15	15
1	1	4	2,9209	2,9202	19	18
-1	3	2	2,8289	2,8299	100	100
1	3	2		2,8252	82 ^{a)}	83
2	1	2	2,8073	2,8070	11	9
0	2	4	2,7840	2,7832	18	19
-1	2	4	2,6240	2,6254	28	27
1	2	4	2,6203	2,6179	28	31

^{a)} die Aufspaltung des Reflexpaars (-1 3 2)/(1 3 2) ist aufgrund der hohen Intensität auf dem Guinierfilm nicht aufzulösen

4 Einkristallstrukturuntersuchung

Da β -Cu₃SbS₃ aufgrund des Phasenübergangs von Pnma nach P2₁/c bei 20 °C immer verzwilligt vorliegt, wurde ein verzwilligter Kristall untersucht. Buerger-Präzessionsaufnahmen bestätigen ältere Werte [4] bez. der Elementarzelle und der RG P2₁/c (Nr. 14 [13]), vgl. Tab. 3.

Die Strukturrechnung erfolgte zunächst ohne die Berücksichtigung der Verzwilligung. Dabei wurden Lageparameter und

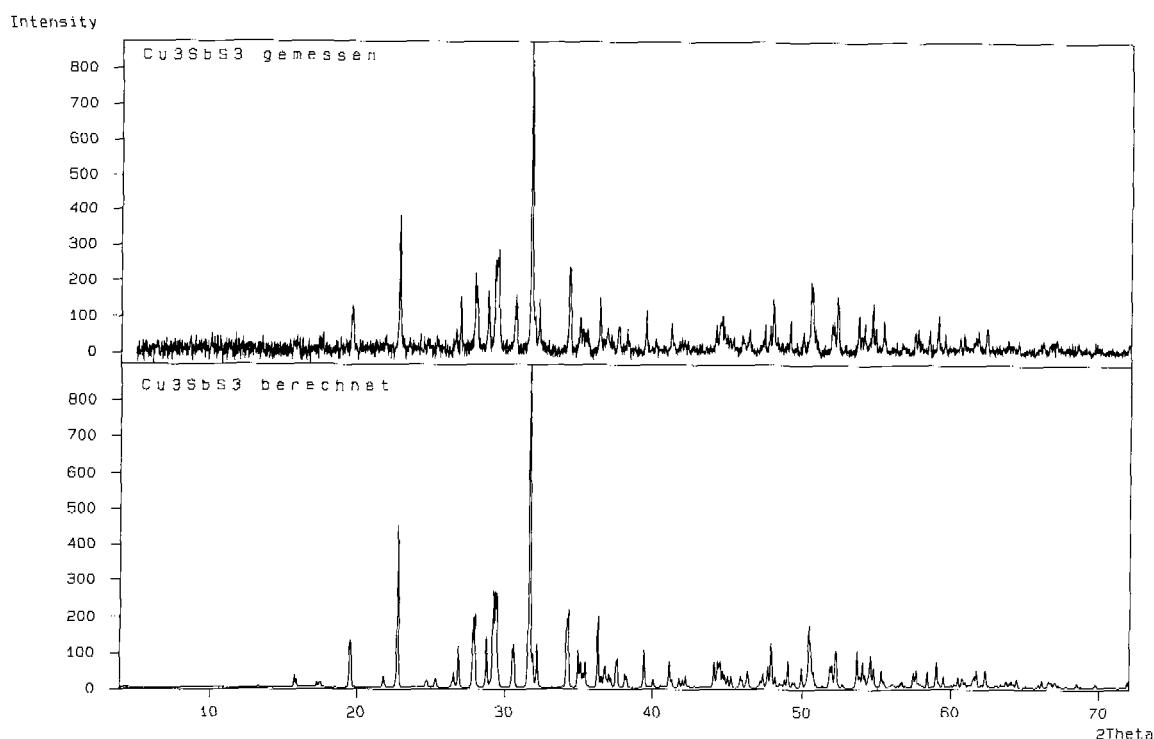


Abb. 1 Gemessenes (oben) und mit Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$

Temperaturfaktoren für alle Atome mit relativ großen Standardabweichungen erhalten. Die Gütefaktoren waren $R = 0,1042$ bzw. $wR^2 = 0,3205$ ($I > 2\sigma(I)$) (zur Definition s. Tab. 3). Nach Konvergenz der Verfeinerung wurde die Verzwilligung (Zwillingssachse [0 0 1]) berücksichtigt (vgl. [4]) und abschließend R-Werte von $R = 0,0577$ bzw. $wR^2 = 0,1620$ berechnet. Der Anteil des kleineren Zwillingssindividuums wurde zu $23,0(3)\%$ bestimmt. In Tab. 4 u. 5 sind die Lageparameter bzw. anisotropen Temperaturfaktoren angegeben. Die Lageparameter zeigen, daß die Abweichungen von der höheren Symmetrie der orthorhombischen Raumgruppe Pnma relativ gering, jedoch signifikant sind.

5 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Abb. 2 zeigt die Koordinationspolyeder von Cu(1), Sb(1) und S(1): trigonal-planare $[\text{CuS}_{3/4}]$ - und trigonal-pyramidal $[\text{SbS}_{3/4}]$ -Einheiten. Schwefel bildet stark verzerrte tetraedrische $[\text{SCu}_{3/3}\text{Sb}_{1/3}]$ -Gruppen. Die in Tab. 6 angegebenen Abstände $d(\text{Cu}—\text{S})$ liegen mit $2,239 \leq d(\text{Cu}—\text{S}) \leq 2,359 \text{ \AA}$ im Bereich der für trigonal-planar koordiniertes Cu^+ üblichen Größe (vgl. z. B. [4, 16, 17]). Die Abstände $d(\text{Sb}—\text{S})$, $2,446 \leq d(\text{Sb}^{III}—\text{S}) \leq 2,478 \text{ \AA}$, variieren nur gering und entsprechen in Sulfo-Salzen beobachteten Werten für diese Koordination. Selbst die bei 170°C bestimmten Abstände $d(\text{Sb}—\text{S})$ von $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ sind ähnlich den hier beobachteten [12].

In Abb. 3 ist die schichtweise Abfolge von $[\text{SbS}_{3/4}]$ - und $[\text{CuS}_{3/4}]$ -Einheiten, die zu einer dreidimensionalen Anordnung verknüpft sind, längs [0 1 0] zu erkennen. Je-

des Cu^+ ist über 2 S an benachbarte $[\text{CuS}_{3/4}]$ -Einheiten und ein drittes S an eine $[\text{SbS}_{3/4}]$ -Gruppe gebunden. Diese jedoch sind über S ausschließlich mit umgebenden Cu^+ verbunden.

Die Cu-Atome zeigen signifikant anisotrope Temperaturfaktoren, wobei die jeweils längste Ellipsoid-Hauptachse senkrecht zur Ebene der drei benachbarten S-Atome ausgerichtet ist. Die Abstände d der Cu-Positionen von der Ebene der drei umgebenden S-Atome liegen im Bereich von $0,057 \leq d \leq 0,184 \text{ \AA}$, vgl. Tab. 7.

Auffällig an der hier beschriebenen Verbindung sind die bemerkenswert kurzen Abstände $d(\text{Cu}—\text{Cu}) \geq 2,627 \text{ \AA}$, die nur unwesentlich über dem in elementarem Kupfer beobachteten Wert von $d(\text{Cu}—\text{Cu}(\text{Met.})) = 2,556 \text{ \AA}$ liegen und wesentlich kleiner als z. B. in CuS (formal $(\text{Cu}^+)_3(\text{S}_2)^{2-}$, $d(\text{Cu}—\text{Cu}) \geq 3,04 \text{ \AA}$) [17] sind. In CuS werden diese Abstände und damit verbundene Wechselwirkungen zwischen den Cu-Atomen als Ursache für einen Phasenübergang diskutiert.

6 Bandstrukturrechnungen

Um der Frage nachzugehen, ob die kurzen Abstände $d(\text{Cu}—\text{Cu})$ aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Cu-Atomen zustande kommen, wurden Bandstrukturrechnungen nach der Extended-Hückel-Methode [19] mit dem Programm EHMACC [20] mit den in Tab. 8 angegebenen Parametern durchgeführt.

Abb. 4 zeigt die berechnete Zustandsdichte mit den Projektionen für Cu, S und Sb sowie die Überlappungs-

Tabelle 3 Röntgenographische Daten (Standardabweichungen) zur Kristallstrukturanalyse von β -Cu₃SbS₃, [24]

emp. Formel, Molmasse (a.u.)	Cu ₃ SbS ₃ , 408,586
Kristallgröße (mm ³)	0,15 × 0,2 × 0,2
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14), Z = 8
Gitterkonstanten (Å)	a = 7,808(1) b = 10,233(2) c = 13,268(2) β = 90,31(1) ^o
Zellvolumen (Å ³)	V = 1060,1(2)
d _h (g cm ⁻³)	5,12
lin. Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (cm ⁻¹)	179,28
Diffraktometer	CAD4, Graphit-Monochromator, MoK α , Szintillationszähler
Scanart	ω -Scan
Meßtemperatur (°C)	25
Meßbereich (°)	2 ≤ 2θ ≤ 60 -11 ≤ h ≤ 0 0 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18
Datenbereich	3 472, 0,0596
gem. Reflexe, R _{int}	3 094
davon symmetrieunabhängig	3 089
Zahl der verfeinerten Parameter	129
R(I > 2σ(I)), R(allc)	0,0577, 0,0763
wR2(I > 2σ(I)), wR2(allc)	0,1620, 0,1986
GooF	1,090
Extinktionskoeffizient	0,0019(4)
Restelektronendichte Δρ _{min}	-3,4
Δρ _{max} (e Å ⁻³)	4,1
Strukturlösung	DIRDIF [14]
Verfeinerung	SHELX1-93 [15], volle Matrix
$R = \frac{\sum \ F_o - F_c \ }{\sum F_o }, wR2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$	
GooF = $\sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{n - p}}$	
w = 1/[σ ² (F _o) + (0,1036 · P) ² + 18,83 · P]	
mit P = (max(F _o , 0) + 2 · F _c)/3	

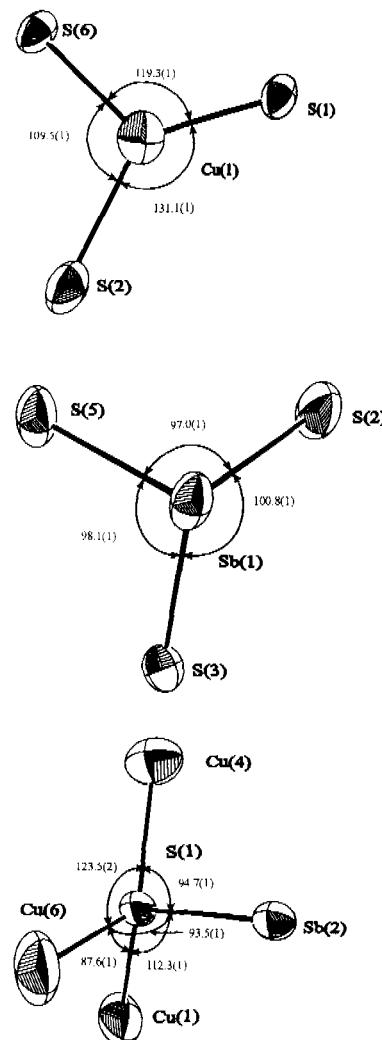
Tabelle 4 Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren U_{eq} (Å²) für β -Cu₃SbS₃

Atom	x	y	z	U _{eq}
Sb(1)	0,7217(1)	0,2474(1)	0,8053(1)	0,015(1)
Sb(2)	0,2169(1)	0,2464(1)	0,4423(1)	0,015(1)
Cu(1)	0,6434(3)	0,1004(2)	0,0454(1)	0,032(1)
Cu(2)	0,1585(3)	0,1011(2)	0,7016(1)	0,030(1)
Cu(3)	0,8112(5)	0,0982(2)	0,5804(2)	0,067(1)
Cu(4)	0,4330(2)	0,0244(2)	0,6008(1)	0,026(1)
Cu(5)	0,9361(2)	0,0378(2)	0,1312(2)	0,029(1)
Cu(6)	0,3069(4)	0,1053(2)	0,1704(2)	0,050(1)
S(1)	0,4442(4)	0,2466(3)	0,5734(2)	0,017(1)
S(2)	0,8202(4)	0,0682(3)	0,9130(2)	0,017(1)
S(3)	0,9484(5)	0,2490(3)	0,6758(2)	0,018(1)
S(4)	0,3259(4)	0,0668(3)	0,3371(2)	0,016(1)
S(5)	0,8323(4)	0,0721(3)	0,4109(2)	0,018(1)
S(6)	0,3257(4)	0,0709(3)	0,8405(2)	0,016(1)

Tabelle 5 Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} (Å²) für β -Cu₃SbS₃

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sb(1)	0,019(1)	0,010(1)	0,015(1)	0,000(1)	-0,005(1)	0,001(1)
Sb(2)	0,019(1)	0,010(1)	0,017(1)	0,000(1)	-0,003(1)	0,001(1)
Cu(1)	0,040(1)	0,033(1)	0,024(1)	0,003(1)	0,003(1)	0,017(1)
Cu(2)	0,043(1)	0,029(1)	0,018(1)	-0,003(1)	-0,001(1)	0,014(1)
Cu(3)	0,141(3)	0,034(1)	0,025(1)	-0,010(1)	0,029(1)	-0,041(2)
Cu(4)	0,028(1)	0,019(1)	0,031(1)	0,004(1)	0,004(1)	0,002(1)
Cu(5)	0,027(1)	0,016(1)	0,043(1)	-0,002(1)	0,006(1)	-0,001(1)
Cu(6)	0,096(2)	0,033(1)	0,019(1)	0,008(1)	-0,006(1)	-0,028(1)
S(1)	0,025(1)	0,011(1)	0,015(1)	0,001(1)	-0,006(1)	-0,001(1)
S(2)	0,024(1)	0,011(1)	0,017(1)	0,001(1)	-0,001(1)	0,001(1)
S(3)	0,029(2)	0,011(1)	0,016(1)	0,003(1)	0,000(1)	0,004(1)
S(4)	0,026(1)	0,010(1)	0,013(1)	-0,001(1)	-0,005(1)	0,001(1)
S(5)	0,028(2)	0,011(1)	0,015(1)	-0,001(1)	-0,007(1)	0,000(1)
S(6)	0,022(1)	0,010(1)	0,014(1)	0,000(1)	-0,004(1)	0,000(1)

Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als:
 $-2\pi^2[h^2a^2U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}]$

**Abb. 2** Einzelpolyeder in Cu₃SbS₃, Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit [18], Winkel (°)

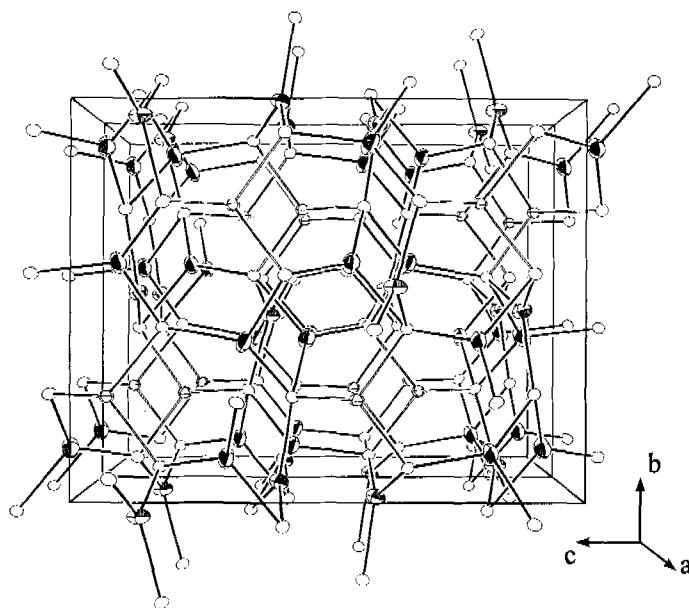


Abb. 3 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$, Blickrichtung entlang [100], Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit [18], Cu aufgeschnittene, schraffierte, Sb umrandete Ellipsoide, S leere Kreise, kurze Abstände zwischen den Cu-Atomen sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet

Tabelle 6 Abstände (\AA) in $\beta\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ (Standardabweichungen)

Sb(1) — S(2)	2,446(3)	Cu(4) — S(4)	2,253(3)
— S(5)	2,471(3)	— S(5)	2,299(4)
— S(3)	2,474(4)	— S(1)	2,305(3)
Sb(2) — S(6)	2,460(3)	Cu(5) — S(3)	2,262(3)
— S(4)	2,462(3)	— S(2)	2,270(4)
— S(1)	2,478(3)	— S(6)	2,359(4)
Cu(1) — S(1)	2,239(3)	Cu(6) — S(4)	2,251(3)
— S(2)	2,265(4)	— S(1)	2,262(4)
— S(6)	2,327(3)	— S(2)	2,313(4)
Cu(2) — S(3)	2,256(4)		
— S(6)	2,274(3)	Cu(1) — Cu(5)	2,627(3)
— S(5)	2,319(3)	Cu(2) — Cu(4)	2,652(3)
Cu(3) — S(3)	2,262(4)	Cu(2) — Cu(5)	2,739(3)
— S(5)	2,271(4)	Cu(4) — Cu(4)	2,921(4)
— S(4)	2,283(4)	Cu(5) — Cu(6)	3,019(4)

Tabelle 7 Abstände d (\AA) der Cu-Atome von der Ebene der 3 umgebenden S-Atome

Atom	Nachbarn	Abstand
Cu(1)	S(1), S(2), S(6)	0,057(3)
Cu(2)	S(3), S(5), S(6)	0,163(3)
Cu(3)	S(3), S(4), S(5)	0,125(5)
Cu(4)	S(1), S(4), S(5)	0,130(2)
Cu(5)	S(2), S(3), S(6)	0,118(3)
Cu(6)	S(1), S(2), S(4)	0,184(4)

Tabelle 8 Extended-Hückel-Parameter

Orbital	H_{ij} (eV)	ζ_1	c_1	ζ_2	c_2	Lit.
Cu 4 s	-11,4	2,2				[21]
	-6,06	2,2				
	-14,0	5,95	0,5933	2,30	0,5744	
Sb 5 s	-18,8	2,323				[22]
	-11,7	1,999				
S 3 s	-20,0	2,122				[23]
	-11,0	1,827				

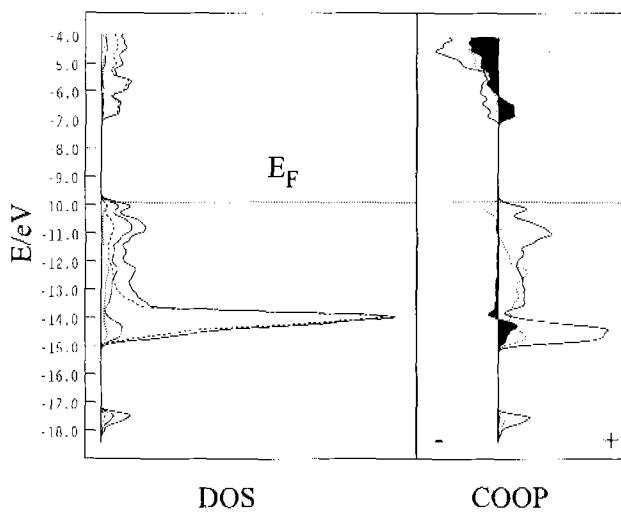


Abb. 4 Gesamtzustandsdichte (DOS) für Cu_3SbS_3 mit der Projektion für die Cu- (---), Sb- (···) und S-Atome (-··-) und COOP-Kurven für Cu—S- (—), Sb—S- (···) und Cu—Cu-Wechselwirkungen (schwarz)

populations-Kurven (COOP) Cu—S, Sb—S und Cu—Cu. Die Gesamtzustandsdichte ist stark von den Cu-3d-Zuständen dominiert. Die wesentlichen bindenden Wechselwirkungen kommen erwartungsgemäß durch Cu—S- sowie Sb—S-Bindungen zustande. Zusätzlich sind Wechselwirkungen schwach bindenden Charakters im Bereich der Cu-d-Orbitale ($-15 \leq E \leq -14$ eV) zu erkennen, wobei jedoch auch ein gewisser antibindender Anteil mit Cu-4s-Charakter ($H_{ij}(Cu\ 4s) = -11,4$ eV) beobachtet wird. Entsprechend der Kristallstruktur treten keine diskreten Bereiche mit Cu-Clustern auf, sondern es wird ein relativ breites Band (ca. 1 eV) mit über die Cu-Atome delokalisierten Elektronen beobachtet.

Die Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen den Cu-Atomen in der β -Modifikation von Cu₃SbS₃ lässt interessante physikalische Eigenschaften erwarten. Die Annahme, daß diese Wechselwirkungen zumindest teilweise für die beobachteten Phasenübergänge ausschlaggebend sind, ist naheliegend. Um diese Frage abschließend zu klären, sind weitere Untersuchungen zur Kenntnis der γ - und α -Phase notwendig.

Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. J. Deiseroth und dem Institut für Anorg. Chemie der Universität Stuttgart für die großzügige Unterstützung, Herrn Dr. J. Köhler, MPI-FKF Stuttgart, für die Zurverfügungstellung einer PC-Version des Programms EHMACC und hilfreiche Diskussionen zu den Bandstrukturrechnungen sowie Herrn W. Röthenbach für die Anfertigung einer Tieftemperatur-Röntgenaufnahme.

Literatur

- [1] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4. Auflage, Oxford University Press, London 1975, S. 633f
- [2] B. J. Wuensch, Z. Kristallogr., Kristallgeo., Kristallphys., Kristallchem. **119** (1964) 437
- [3] J. Garin, E. Parthé, Acta Crystallogr. **B 28** (1972) 3672
- [4] S. Karup-Møller, E. Makovicky, Am. Mineral. **59** (1974) 889
- [5] B. J. Skinner, F. D. Luce, E. Makovicky, Econ. Geol. **67** (1972) 924
- [6] A. A. Godovikov, N. A. Il'yashova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **190** (1970) 929
- [7] L. T. Bryndzia, O. J. Kleppa, Am. Mineral. **73** (1988) 707 und die dort zitierte Literatur
- [8] L. T. Bryndzia, A. M. Davis, Am. Mineral. **74** (1989) 236
- [9] Handbuch zu FR 553, Enraf-Nonius, Delft (NL)
- [10] LSUCR, Least Squares Unit Cell Refinement, Programmabibliothek für die Chemie, HRZ Köln
- [11] H. J. Whitfield, Solid State Commun. **33** (1980) 747
- [12] E. Makovicky, B. J. Skinner, Acta Crystallogr. **A 31** (1975) S65
- [13] T. Hahn (Hrsg.), Intl. Tables for Crystallography, Vol. A, 3. Aufl., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht 1992
- [14] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. García-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, The DIRDIF program system, Technical Rep. of the Crystallogr. Lab., Univ. of Nijmegen, 1992
- [15] G. M. Sheldrick, J. Appl. Crystallogr. (1993), in Vorbereitung
- [16] B. J. Wuensch, Y. Takéuchi, W. Nowacki, Z. Kristallogr. **123** (1966) 1
- [17] H. Fjellvåg, F. Grønvold, S. Stølen, A. F. Andresen, R. Müller-Käfer, A. Simon, Z. Kristallogr. **184** (1988) 111
- [18] C. K. Johnson, ORTEP, Oak Ridge Natl. Lab. (1965)
- [19] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39** (1963) 1397
- [20] M.-H. Whangbo, M. Evain, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffmann, EHMACC, Dept. of Chem., Cornell Univ. (1976), später modifizierte Version
- [21] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 4884
- [22] T. Hughbanks, R. Hoffmann, M.-H. Whangbo, K. R. Stewart, O. Eisenstein, E. Canadell, J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 3876
- [23] M. M. L. Chen, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 1647
- [24] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Autor angefordert werden

Anschr. d. Verf.:

Dr. A. Pfitzner
Inst. für Anorg. Chemie der Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart