

# Über die Lage der Zwillings Ebenen in hexagonalen CdS-Kristallen

Von KARL-HEINZ JOST

Aus dem Institut für Medizin und Biologie, Abt. Kristallstrukturanalyse, Berlin-Buch, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Direktor: Professor Dr. W. Friedrich

(Z. Naturforsch. 9a, 435–436 [1954]; eingegangen am 26. Februar 1954)

Die Orientierung der kristallographischen Achsen, die Modifikation und die Lage der Zwillings Ebenen wurden mit Hilfe von Röntgenaufnahmen bestimmt.

Auf Anregung von Herforth und Krumbiegel wurden die Modifikation und die Lage der kristallographischen Achsen von CdS-Kristallen röntgenographisch bestimmt. Außerdem wurden an den Zwillingkristallen<sup>1</sup> die Verwachsungsebenen festgestellt. Die untersuchten Kristalle waren von Krumbiegel nach der Methode von Frerichs<sup>2</sup> im H<sub>2</sub>S-Strom gezüchtet und freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden.

Von Kristallen aller von Herforth und Krumbiegel untersuchten Typen<sup>1,3</sup> wurden Schwenkaufnahmen mit Cu-Strahlung gemacht, wobei sich ergab, daß alle der hexagonalen Modifikation (B4-Typ, Abb. 1) angehören, was auch nach den Darstellungsbedingungen zu erwarten war.

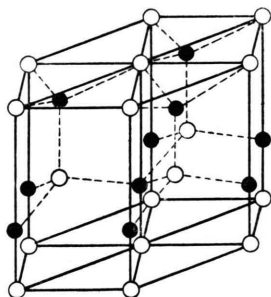


Abb. 1. Dreifache Elementarzelle des hexagonalen CdS.

Zunächst konnte die Vermutung von Frerichs<sup>2</sup> bestätigt werden, daß die Richtung der Riefeln auf den Kristallen mit der Richtung der *c*-Achse zusammenfällt. Auch bei den „homogenen“ Kristallen fällt die *c*-Achse stets in die Blättchenebene. Die Lage der *a*-Achsen geht aus den Schwenkaufnahmen um die *c*-Achse hervor. In den meisten Fällen

steht eine *a*-Achse senkrecht auf der Blättchenebene. Nur bei dem 31°-Zwilling und einem homogenen Kristall (*c*-Achse ebenfalls etwa 30° gegen die Hauptwachstumsrichtung geneigt) fällt eine *a*-Achse in die Blättchenebene. —

Die Zwillinge befolgen die gleichen Regeln für die Lage der Achsen. Die beiden Zwillingshälften gehen durch Spiegelung auseinander hervor, wie aus Röntgenaufnahmen und aus Leitfähigkeitsmessungen<sup>3</sup> zur Bestimmung des Richtungssinns der polaren *c*-Achsen folgt. Die Zwillings Ebenen<sup>4</sup> sind beim

31°-Zwilling:	(11 $\bar{2}$ 2)
46°-Zwilling:	( $\bar{1}$ 01 2)
58°-Zwilling:	( $\bar{1}$ 01 3).

Allerdings zeigen die Röntgenaufnahmen auch, daß die beiden Zwillingshälften beim 31°-Zwilling um 4°, beim 46°-Zwilling um 1°, beim 58°-Zwilling um 3° um eine Achse, die ungefähr in die Blättchen- und Zwillings Ebene fällt, geneigt sind (beachte z. B. auf Abb. 2\* den Abstand der jeweils rechts und links vom Primärstrahl gelegenen Reflexpaare ( $\bar{1}$ 01  $\bar{1}$ ), ( $\bar{1}$ 01 1), (11 $\bar{2}$  2) und ( $\bar{2}$ 11 2). Die Kristalle wurden trotzdem als Zwillingskristalle mit den oben angegebenen Zwillings Ebenen bezeichnet, da die Neigung zu klein ist, um eine neue, sinnvolle Zwillings Ebene zu fordern.

Abb. 3 a—c zeigen, wie die Verknüpfung der beiden Zwillingshälften an der Zwillings Ebene möglich wäre. Dargestellt sind die Koordinationstetraeder um das Cadmium. Bei den 58°-Zwillingen, die sich häufig bilden<sup>3</sup>, sind die Zwillingshälften durch leicht verzerrte Tetraeder verknüpft. Hierfür könnten z. B. eingelagerte Fremdatome verantwortlich zu machen sein.

\* Abb. 2 auf Tafel S. 436 a.

<sup>1</sup> L. Herforth u. J. Krumbiegel, Naturwiss. 40, 270 [1952].

<sup>2</sup> R. Frerichs, Naturwiss. 33, 281 [1946].

<sup>3</sup> L. Herforth u. J. Krumbiegel, Z. Naturforsch. 9a, 432 [1954], voranstehend.

<sup>4</sup> Die Zwillings Ebene (11 $\bar{2}$  2) wurde auch natürlich vorkommend am Greenockit gefunden. Siehe z. B. Dana, System of Mineralogy. Vol. 1.



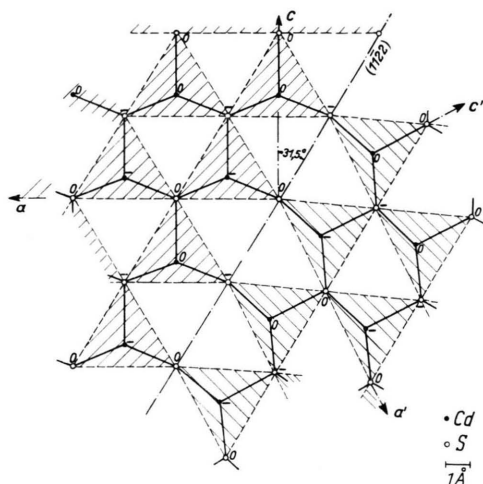


Abb. 3a. 31°-Zwilling. Atome mit — liegen um 0,97 Å hinter der Zeichenebene. Die von der Zwillingssebene geschnittenen Tetraeder fallen aus.

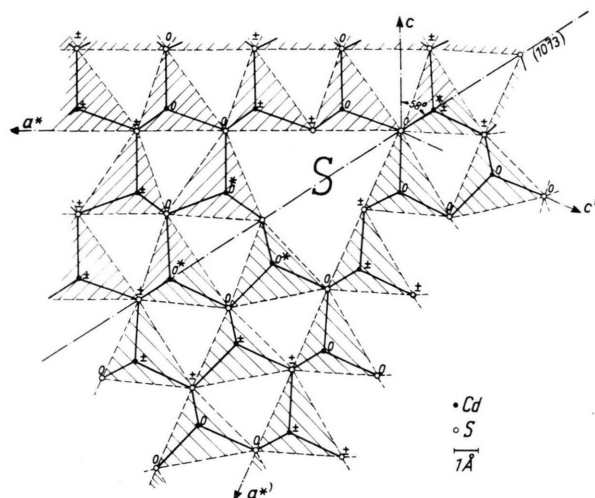


Abb. 3c. 58°-Zwilling. Atome mit ± sind in der Projektion zusammenfallende Atome, die 2,07 Å vor und hinter der Zeichenebene liegen. Die durch \* gekennzeichneten Tetraeder sind leicht deformiert. Die an der Zwillingssebene bestehenden Lücken (S) sind durch Fremdatome und unregelmäßig gelagerte  $[\text{CdS}]_4$ -Tetraeder ausgefüllt zu denken.

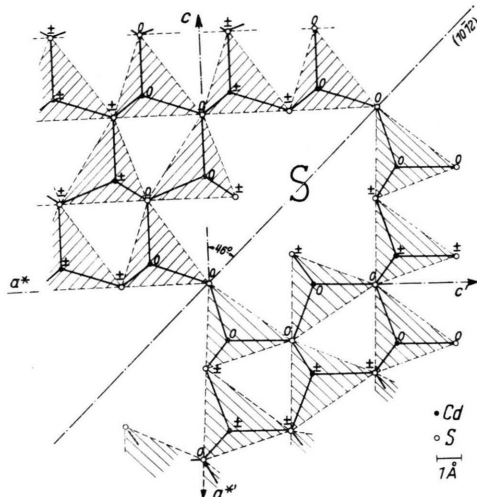


Abb. 3b. 46°-Zwilling.

Abb. 3 a – c. Darstellung der Tetraederverknüpfung in Schnitten senkrecht zur Zwillingssebene. Die Spur der Zwillingssebene und die Achsen der beiden Hälften sind eingezeichnet. Mit 0 bezeichnete Atome liegen in der Zeichenebene.

Die Verzerrung der Tetraeder dürfte dabei infolge der hohen Bildungstemperatur energetisch keine Schwierigkeiten bedeuten.

Für Diskussionen danke ich Frau Dr. Dornberger und Herrn Prof. Kleber.

## Zur Definition der Bindungsordnung in der Quantenchemie

Von W. BINGEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforsch. 9a, 436–439 [1954]; eingegangen am 25. Februar 1954)

Die beiden Definitionen der Bindungsordnung nach Pauling, Brockway und Beach und nach Penney werden miteinander verglichen. Es wird gezeigt, daß die erstere bei geeigneter Berücksichtigung des Überlappungsintegrals zwischen zwei Valenzstrukturen mit der letzteren identisch wird.

Die Ordnung einer Bindung zwischen zwei Atomen eines Moleküls ist ein wichtiger Begriff in der Quantenchemie. Er wurde geschaffen, um die Eigenschaften der Bindungen in ungesättigten und aromatischen Molekülen, die ja keine reinen Ein-

fach- oder Doppelbindungen sind, zu kennzeichnen. Indem man einer isolierten  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung vom Atomabstand 1,33 Å die Bindungsordnung 2, einer isolierten  $\text{C}-\text{C}$ -Bindung vom Atomabstand 1,54 Å die Ordnung 1 zuschreibt, erwartet man für die