

Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse
vom 24. Oktober 1973

Sonderabdruck aus dem Anzeiger der math.-naturw. Klasse der
Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1973, Nr. 10

(Seite 126 bis 128)

Das wirkliche Mitglied Josef Zemann übersendet eine von ihm verfaßte Arbeit, betitelt:

„Der Strukturtyp des Bukovits.“ Von J. Zemann.
(Aus dem Institut für Mineralogie und Kristallographie der
Universität Wien.)

Vor wenigen Jahren entdeckten Johan und Kvaček (1971) in der Tschechoslowakei, und zwar bei Bukov und Petrovice (Mähren), sowie bei Předbořice (Böhmen) das neue Mineral Bukovit. Es ist in beiden Lagerstätten an Calcit-Gänge gebunden und kommt zusammen mit anderen Seleniden sowie weiteren Erzmineralen vor. Die genannten Autoren bestimmten für Bukovit unter anderem: chemische Zusammensetzung $\text{Cu}_{3+x}\text{Tl}_2\text{FeSe}_{4-x}$ (aus Mikrosonden-Untersuchungen); tetragonale Symmetrie; $a_0 = 3,976 \text{ \AA}$, $c_0 = 13,70 \text{ \AA}$; Auslöschungseinheit $4/mmmI$ ---; $Z = 1$. Eine Angabe über die Kristallstruktur erfolgte weder in der genannten Arbeit, noch — nach meinem besten Wissen — sonst in der Literatur.

Für die chemisch nahe verwandte Phase Cu_2TlSe_2 wurde von Avilov et al. (1971) aus Elektronenbeugungs-Aufnahmen folgende Struktur bestimmt: tetragonal, $a_0 = 3,80 \text{ \AA}$, $c_0 = 13,77 \text{ \AA}$; Raumgruppe $I 4/mmm - D_{4h}^{17}$;

4 Cu auf 4 (d) $0 \ 1/2 \ 1/4$, usw.

2 Tl auf 2 (a) $0 \ 0 \ 0$, usw.

4 Se auf 4 (e) $0 \ 0 \ z$, usw. $z = 0,358$.

Trotz der nicht sehr guten Belegung der Struktur ($R = 0,25$) scheint ein Zweifel an der prinzipiellen Richtigkeit nicht angebracht.

Die engen chemischen und kristallographischen Beziehungen zwischen Cu_2TlSe_2 und Bukovit ließen vermuten, daß Bukovit dieselbe Struktur, nur mit partiellem Ersatz von Kupfer durch Eisen, besitzt. Zur Überprüfung wurden die theoretischen Pulverdiagramme (mit $f_{\text{Fe}} = f_{\text{Cu}}$, $B = 0$ für alle Atomarten und $z_{\text{Se}} = 3,348$ bis $0,368$ in Schritten $\Delta z_{\text{Se}} = 0,005$) berechnet.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für $z_{\text{Se}} = 0,358$ dem beobachteten Röntgendiagramm nach Johan und Kvaček (1971) gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist genügend gut, um den Strukturtyp eindeutig zu belegen. Bukovit ist demnach aus ∞ (Cu, Fe)^[4] Se-Schichten, in denen (Cu, Fe) Se_4 -Tetraeder jeweils über vier Kanten miteinander verbunden sind, aufgebaut. Zwischen diesen Schichten liegt 8-koodiniertes Thallium. Analoge Selenid-Schichten sind bereits seit langem in der tetragonalen Modifikation des FeSe bekannt (Hägg und Kindström, 1933). Die Berechnungen mit den anderen z_{Se} -Parametern zeigen, daß z_{Se} in Bukovit nahe bei dem für Cu_2TlSe_2 gefundenen Wert liegt; möglicherweise ist er um $0,005$ — $0,010$ größer. Ob die von Johan und Kvaček (1971) gefundene Abweichung von der Idealformel $\text{Tl}(\text{Cu, Fe})_2\text{Se}_2$ (sie finden für ihr x Werte bis zu $0,28$) reell ist oder auf einer mangelnden Korrektur der Mikrospondendaten beruht, kann zur Zeit nicht entschieden werden.

Tabelle 1. Vergleich des theoretischen Pulverdiagrammes für $\text{Tl}(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{Se}_2$ ($a_0 = 3,976 \text{ \AA}$, $c_0 = 13,70 \text{ \AA}$, $z_{\text{Se}} = 0,358$, $B = 0$) mit den exp. d_0 -Werten und geschätzten Intensitäten für Bukovit nach Johan und Kvaček (1971). Normiert auf $I(103) = 10,0$.

d_c (Å)	hkl	I_c	I_0	d_0 (Å)
3,818	101	1,5	4	3,818
3,425	004	1,1	5	3,428
2,999	103	10,0	10	2,998
2,812	110	1,8	4	2,815
2,601	112	5,2	9	2,600
2,283	006	0,3	—	—
2,256	105	2,2	7	2,255
2,173	114	0,2	—	—
1,988	200	3,1	7	1,987
1,909	202	0,0	—	—
1,772	116	3,3	8	1,771
1,763	211	0,4	—	—
1,756	107	0,0	—	—
1,719	204	0,6	} 5	1,713
1,713	008	0,8		
1,657	213	3,4	6	1,656
1,499	206	0,3	—	—
1,492	215	1,2	3	1,491
1,463	118	0,3	2	1,461
1,422	109	0,5	2	1,424
1,406	220	1,0	2	1,405
1,377	222	0,0	—	—
1,370	0010	0,0	—	—
1,319	301	0,1	—	—
1,316	217	0,0	—	—
1,301	224	0,2	} 3	1,297
1,298	208	1,2		

Herrn Dr. R. Fischer danke ich für die technische Hilfe bei der Berechnung der theoretischen Pulverdiagramme.

Literatur

A. S. Avilov, R. M. Imamov und Z. G. Pinsker: Soviet Physics-Crystallography 16, 542—544 (1971).

G. Hägg und A.-L. Kindström: Z. physik. Chem. (B) 22, 453—464 (1933).

Z. Johan und M. Kvaček: Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr. 94, 529—533 (1971).