

einer Reflexverbreiterung führen können, wollen wir diese Messgenauigkeit für die Bestimmung der Reflexmaxima mit nur 0,04 mm annehmen. Damit wird

$$\Delta v''' = \frac{0,04}{\pi/2 R} \sim 5 \times 10^{-4}.$$

Alle diese Einzelfehler addiert ergeben einen relativen maximalen Fehler

$$\Delta v = \Delta v' + \Delta v'' + \Delta v''' = 1,2 \times 10^{-3}.$$

Der relative Fehler für die Genauigkeit der Bestimmung der zu messenden Translationsperiode $t(u, v, w)$ ist damit

$$\left[\frac{\Delta t}{t} \right] \simeq 1,2 \times 10^{-3} \operatorname{ctg} \nu.$$

Speziell für $\nu = 70^\circ$

$$\left[\frac{\Delta t}{t} \right]_{\nu=70^\circ} \simeq 5 \times 10^{-4}.$$

Es zeigt sich also, dass bei Einhaltung der angegebenen mechanischen Genauigkeit des gesamten Kameraaufbaues, bei geeigneter Grösse und genauer Justierung des Kristalls und bei genauer Vermessung der Linien eine hohe Genauigkeit mit dieser Methode erreichbar ist. Die Ergebnisse der Erprobung des noch nicht mit der erforderlichen Genauigkeit gearbeiteten Versuchsgerätes nach Fig. 3 stehen mit den obigen Ausführungen im Einklang.

Herrn Dr Kutschabsky danken wir sehr für kritische Diskussionen und Hinweise.

Acta Cryst. (1971). B27, 916

Kristallstruktur von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$

VON K. FRANK* UND K. SCHUBERT

Max-Planck-Institut für Metallforschung (Institut für Metallkunde), Stuttgart, Deutschland

(Eingegangen am 25. März 1970)

The phase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ crystallizes in the space group $P321$ and has the lattice constants $a = 6,67_{1\pm 1}$, $c = 12,28_{8\pm 2}$ Å. It may be considered as a member of the NiAs family even more filled than the Ni_2In structure. The stacking sequence of the layers parallel to the basic plane is discussed in the light of the three-correlation model of inorganic phases. Several related structures are shown to belong to the same family, and to obey analogous rules.

Vorbemerkung

Die Phasen Ni_5As_2 , $\text{Ni}_3\text{Cu}_2\text{Ge}_2$, Pd_5Sb_2 , Ni_5Si_2 , $\text{Mn}_5\text{Ge}_2(\text{h})$, Pd_5As_2 und $\text{Ni}_5\text{Ge}_2(\text{h})$ sind isotyp oder homöotyp (Burkhardt & Schubert, 1959; Saini, Calvert & Taylor, 1964; Bälz, 1969). Im Rahmen unserer Studien von Varianten der NiAs Struktur (Ellner, Bhan & Schubert, 1969; Bälz & Schubert 1969) analysierten wir zunächst die niedrigst symmetrische Phase Ni_5Si_2 . Die weiteren Phasen sind in Arbeit.

Beobachtungen zur Konstitution

Eine Legierung $\text{Ni}_{73,5}\text{Si}_{26,5}$ wurde aus Elementen der Reinheit 99,9% im Bogenofen in Kupferkokillen unter Argon erschmolzen und zeigte nach Warmbehandlung des Pulvers (65h 500°C bzw. 40h 700°C bzw. 20h 900°C) neben etwa 30% Ni_3Si ($\text{Cu}_3\text{Au} = C^{1,3}$ Typ) die Linien einer Phase, die seither Ni_5Si_2 genannt wurde, aber entsprechend vorliegender Arbeit $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ genannt werden möge; nach Warmbehandlung (3h 1100°C) war $C^{1,3}$ verschwunden und es trat die Hochtemperaturphase

Ni_3Si (h_1) ins Gleichgewicht mit der Struktur von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ in Übereinstimmung mit den in der Literatur (Hansen & Anderko, 1958) mitgeteilten Angaben. Eine Legierung $\text{Ni}_{72,5}\text{Si}_{27,5}$ zeigte nach der Warmbehandlung (Pulver 40h 700°C) noch ein wenig $C^{1,3}$, war aber nach (3h 1100°C) einphasig vom $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ Typ. Legierung $\text{Ni}_{72,0}\text{Si}_{28,0}$ (65h 500°C bzw. 40h 700°C) zeigte stark die Unterstrukturlinien von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, jedoch war das System der Überstrukturlinien so stark geändert, dass das Vorliegen einer neuen seither unbekanntenen Phase von ganz ähnlicher Zusammensetzung wie $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ angenommen werden muss. Wegen dieser Befunde kann man hier von einem Bündel benachbarter Phasen bei Ni_5Si_2 oder kurz von einem Phasenbündel Ni_5Si_2 sprechen. Das Liniensystem der neuen Phase gestattet den Schluss, dass die Phase, die γ_1 genannt werden möge, zu $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ strukturell eng verwandt ist. Ausser der Variante γ_1 der $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ Struktur waren schwach die Linien von Ni_2Si (Ni_2Si -Typ) enthalten. Nach Warmbehandlung (20h 900°C) war das System der Überstrukturlinien nochmals geändert, sodass eine zweite Variante γ_2 vorhanden sein muss; allerdings waren deren charakteristische Linien im Gegensatz zu denen von γ_1 nicht scharf geworden. Nach Warmbehandlung

* Teil einer Dissertation von K. Frank.

(3h 1100°C) war der Anteil an Ni₂Si verschwunden; merkwürdigerweise trat wieder das Liniensystem γ_1 auf, was wohl so zu erklären ist, dass die Abschreckbedingung die Einstellung von γ_1 gestattete. In Legierung Ni_{71,5}Si_{28,5} war auch nach (3h 1100°C) die Ni₂Si Phase anwesend.

Aus den mitgeteilten Beobachtungen muss man schliessen, dass das Konzentrationsintervall, in dem keine nicht zu dem Phasenbündel Ni₅Si₂ gehörige Phase vorhanden ist, bei höheren Temperaturen verbreitert ist. – Von Legierung Ni_{71,5}Si_{28,5} wurde eine Differentialthermoanalyse gemacht: ausser den schon im Phasendiagramm (Hansen & Anderko, 1958) zum Ausdruck kommenden Effekten wurde ein neuer sehr schwacher und Breiter Effekt gefunden bei 860°C. Man darf vermuten, dass dieser Effekt mit der Bildung von γ_2 aus γ_1 (Aufheizung) bzw. γ_1 aus γ_2 (Abkühlung) zusammenhängt. Bei Legierungen aus dem Feld des Ni₅Si₂ Phasenbündels wurde auch im Anschliff ein Effekt beobachtet: nach Warmbehandlung (5h 500°C) war das Gefüge bei Si-ärmeren Legierungen nach Ätzung mit Adlerschem Ätzmittel nicht rekristallisiert, nach Warm-

behandlung (70h 830°C) war das Gefüge jedoch ganz rekristallisiert und zeigte Subkornbildung; auch dies könnte mit der Existenz von γ_2 zusammenhängen. Bei Si-reicheren Legierungen war der Schliff nach (70h 830°C) fleckig, nach 70h 700°C jedoch nicht; hier war offenbar die Umwandlung vollständig.

Strukturuntersuchung

Ein Einkristall der Phase Ni₃₁Si₁₂ wurde durch Zerschlagen gewonnen aus einer Legierung Ni_{72,5}Si_{27,5} (Guss), die mikroskopisch homogen war. Das Granulat wurde mit (1h 1000°C) unter Vakuum entspannt. Ein Bruchstück der Grösse 0,1 × 0,03 × 0,02 mm (in [110] Richtung ausgedehnt) bestätigte die hexagonale Translationsgruppe von Pilström (1961) und auch das Diffraktions symbol $\bar{3}mP...$ von Saini *et al.* (1964). Die Intensitäten wurden nach der Vierfilm-Methode mit Weissenbergaufnahmen (0kl), (1kl), (2kl), (3kl) gesammelt. Da die Transmissionslänge von der Grösse 0,02 mm war, wurde die Absorption vernachlässigt. Die dreidimensionale Pattersonfunktion zeigte einen Aufbau aus 10 zur Basis parallelen Schichten und eine NiAs-Verwandtschaft der Atomlage. Diese Angaben liessen sich zum Ausdruck bringen in der Raumgruppe D₃²P321. Die Untersuchung verschiedener Strukturvarianten führte auf einen R-Wert $\sum||F_o| - |F_c||/\sum|F_o| = 25\%$. Eine Fouriersynthese der |F_o| mit den berechneten Phasen $\exp 2\pi i \alpha$ zeigte, dass der anfänglich zugrunde gelegte Zellinhalt Ni₃₀Si₁₂ zu verbessern war in Ni₃₁Si₁₂ durch Beifügung eines Ni in Lage (b). Hierdurch wurde die Kurve des mittleren Atomvolumens der Ni–Si Phasen in Funktion der Zusammensetzung geglättet, und R sank auf 20%. Weitere zusätzliche Atome wurden nicht gefunden. Eine Verfeinerung der individuellen isotropen Temperaturfaktoren ergab schliesslich R = 13% für alle Schichtlinien, wobei die nicht beobach-

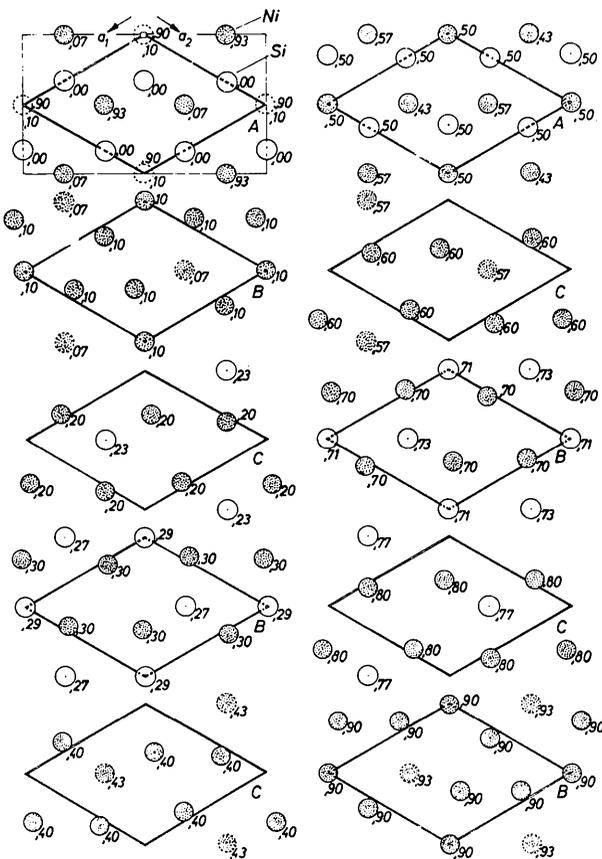


Fig. 1. Kristallstruktur von Ni₃₁Si₁₂: P321, a = 6,67_{1±1}, c = 12,28_{8±2} Å c/a = 1,842. 1Ni(b), 0,0, 0,5; 2Ni(c), 0,0, 0,095; 2 × 2Ni(d), 0,333, 0,667, 0,72; 0,333, 0,667, 0,567; 4 × 6Ni(g), 0,413, 0,079, 0,096; 0,664, 0,962, 1,98; 0,358, 0,034, 0,306; 0,627, 0,936, 0,405; 2Si(c), 0,0, 0,287; 2 × 2Si(d), 0,333, 0,667, 0,275; 0,333, 0,667, 0,774; 3Si(e), 0,682, 0,0; 3Si(f), 0,349, 0,5.

Tabelle 1. Struktur von Ni₃₁Si₁₂

Experiment: Ni_{72,5}Si_{27,5} (Kristall 1h bei 1000°C getempert)
Weissenbergaufnahmen mit Cu K α , Absorption nicht berücksichtigt.

Struktur: Ni₃₁Si₁₂, D₃²P321 a = 6,67_{1±1}, c = 12,28_{8±2} Å
c/a = 1,842

Nr.	Atom	x	y	z	B(Å ²)
1	1Ni(b)	0,0	0,0	0,5	3,00
2	2Ni(c)	0,0	0,0	0,095 _{1±8}	1,88
3	2Ni(d)	0,3333	0,6667	0,071 _{7±8}	1,66
4	2Ni(d)	0,3333	0,6667	0,566 _{7±8}	1,44
5	6Ni(g)	0,41 _{3±2}	0,07 _{9±2}	0,096 _{4±5}	1,66
6	6Ni(g)	0,66 _{4±2}	0,96 _{2±2}	0,198 _{3±5}	1,56
7	6Ni(g)	0,35 _{8±2}	0,03 _{4±2}	0,306 _{5±5}	1,40
8	6Ni(g)	0,62 _{7±2}	0,93 _{6±2}	0,404 _{6±5}	1,59
1	2Si(c)	0,0	0,0	0,28 _{7±2}	1,02
2	2Si(d)	0,333	0,667	0,27 _{5±2}	0,28
3	2Si(d)	0,333	0,667	0,77 _{4±2}	0,01
4	3Si(e)	0,68 _{2±3}	0,0	0,0	1,32
5	3Si(f)	0,34 _{9±3}	0,0	0,5	0

Verarbeitung: Nicht beobachtete Reflexe wurden zur Vollmatrix-Verfeinerung mit I_{min}/2 angenommen.
 $\sum||F_o| - |F_c||/\sum|F_o| = 0,13.$

teten Reflexe mit $\frac{1}{2}$ der minimalen beobachteten Intensität mitgezählt worden waren. Der niedrige *B*-Wert einiger Si könnte vielleicht damit zusammenhängen, dass die Valenzelektronen der Si durch ihre Ortskorrelation weit ins Gitter verstreut werden, so dass das verbleibende Atom stark konzentriert erscheint. Das Endergebnis der Verfeinerung ist in Tabelle 1 geschildert, und die $|F_o|$ und F_c sind in Tabelle 2 gegenübergestellt. Einige Atomabstände sind in Tabelle 3 aufgeführt, sie sind alle oberhalb des kleinsten von Pilström (1961) bei der Strukturanalyse von Ni₃Si₂(*r*) gefundenen Abstands $d(\text{Ni},\text{Si})=2,18 \text{ \AA}$. Eine Pulveraufnahme der Phase findet man bei Saini, *et al.* (1964).

Diskussion

Die erhaltene Struktur ist in Fig. 1 dargestellt. Man erkennt, dass die Zahl l_{cA} der Atomschichten parallel zur hexagonalen Basis je *c* Strecke gleich 10 ist. Die Si Atome liegen in 4 Schichten mit den Koordinaten (1) $z=0,00$ (2) $z=0,23$ bzw. $0,27$ bzw. $0,29$ (3) $z=0,50$ (4) $z=0,71$ bzw. $0,73$ bzw. $0,77$. Man kann also sagen, dass die Si-Schichten genähert äquidistant sind. Bezeichnet man die Punkte, $0, 0, 0; 0,33, 0, 0; 0,67, 0, 0$ in der Basis als *A, B, C*, so lautet die Stapelfolge der Si-Schichten *CABA*. Diese Stapelung ist zu vergleichen mit der Stapelfolge *AB* der *B*-Atome (*As*) in der NiAs Struktur. Man kann also in erweiterter Bedeutung die

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden (Phase $100\alpha/2\pi$)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

Struktur des $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ als Stapelungs- und Auffüllungsvariante der NiAs Struktur ansehen. Diese Zuordnung wird auch dadurch bestätigt, dass das Phasenbündel Ni_5Si_2 bei höheren Temperaturen mit der Phase Ni_3Si_2 (h) vom NiAs Typ im Gleichgewicht ist. Allerdings ist die höchst aufgefüllte bekannte Abart der NiAs Struktur das Ni_2In . In der Struktur des Ni_2In lautet die Schichtenfolge in Richtung der c Achse Ni, (NiIn) Ni, (NiIn). Danach sollte man für eine zu NiAs homöotype Struktur mit 4 B -Atomschichten (hier Si Schichten) 8 Atomschichten parallel zur Basisebene erwarten. Im vorliegenden Falle befinden sich jedoch 10 Schichten in der Zelle. Es sind also in gewisser Weise zusätzliche T -Atomschichten (hier Ni-Schichten) in die Struktur eingelagert. Diese hier erstmalig beobachtete strukturelle Möglichkeit legt nahe, T -Schichten und B -Schichten miteinander zu identifizieren. In diesem Falle erhält man für die NiAs Struktur eindeutig das Stapelsymbol $ABAC$. Im Falle einer aufgefüllten NiAs-Variante verliert dieses Stapelsymbol seine Eindeutigkeit; man kann diese jedoch aufrecht erhalten, wenn man verabredet, dass die T -Atome massgebend für den Charakter einer gestapelten Schicht sein sollen. Nach dieser Verabredung hat auch der Ni_2In Typ das Stapelsymbol $ABAC$. Für die $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ Struktur ergibt sich nun das Stapelsymbol $ABCBCACBCB = (chch)^2$. Dieses Stapelsymbol wurde früher schon bei dichten Kugelpackungen gefunden (Burkhardt & Schubert, 1965). Es wurde gezeigt, dass diese Stapelfolge energetisch erklärt werden kann, wenn man annimmt, dass die Zahl der Elektronenschichten senkrecht zur c Richtung in der Ortskorre-

lation der Valenzelektronen $l_{cE} = 13$ ist, sodass $l_{cE}/l_{cA} = 1,30$ wird (Schubert, 1968a). Nun interpoliert sich aus den für Ni_3Si , NiSi_2 und Si bekannten Ortskorrelationsvorschlägen (Schubert, 1964) der Valenzelektronenabstand für $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ zu etwa 2,25 Å. Damit kommt für $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ der Vorschlag für die Ortskorrelation der Valenzelektronen $a/3 = d_{A1} l_c = 6,7$, welcher die Zahl der Plätze je Elementarzelle $Z_P = 60$ liefert. Dieser Wert ist verträglich mit dem experimentellen Zelleninhalt, wenn man annimmt, dass Ni etwa 0,4 Valenzelektronen beisteuert (vgl. Schubert, 1964, S. 62); bei den zu $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ homöotypen Phasen wie Ni_5As_2 , Pd_5Sb_2 usw. braucht diese Annahme nicht gemacht werden. Der Ortskorrelationsvorschlag für die Valenzelektronen erklärt die Tatsache der gleichmässigen Verteilung der Si in der Struktur, und die gute Kommensurabilität in a -Richtung erklärt die Aufrechterhaltung der hexagonalen Si-Netze parallel zur Basis der NiAs Struktur des Ni_3Si_2 (h). Die Rasterzahl l_c der Valenzelektronenkorrelation ist gerade etwa $l_{cE}/2$. Daraus kann man die Annahme herleiten, dass die Stapelfolge in $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ durch die Rumpfelektronenkorrelation verursacht ist. In der Tat ergibt sich der sinnvolle Vorschlag $a/6 = d_{C11} l_c = 12,8 \approx 13$, der recht genau die oben genannte charakteristische Zahl 1,30 liefert. Die Wahrscheinlichkeit einer $C11$ -Korrelation für die d Elektronen wurde früher begründet (Schubert, 1968b). Für die NiAs Struktur (Stapelsymbol $ABAC$) soll nach Schubert (1968a) $l_{cE}/l_{cA} = \frac{2}{3} = 1,25$ werden, was, wie man leicht erkennt, genähert der Fall ist. Man kann also die besprochenen Phasen als Beispiel für das Zweikorre-

Tabelle 3. Atomabstände in $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ Die Abstände sind bis $D = 2,60$ Å aufgeführt

Atom 1	Atom 2	$D(\text{Å})$	Atom 1	Atom 2	$D(\text{Å})$	Atom 1	Atom 2	$D(\text{Å})$
Ni(1)	3Si(5)	2,33	Ni(6)	Si(2)	2,30	Ni(4)	Ni(1)	2,56
	6Ni(8)	2,58		Si(1)	2,39		Ni(1)	2,58
Ni(2)	Ni(2)	2,34	Ni(7)	Si(3)	2,26	Si(3)	3Ni(7)	2,26
	Si(1)	2,36		Si(1)	2,29		3Ni(5)	2,33
	3Si(4)	2,42		Si(5)	2,39		3Ni(6)	2,49
	3Ni(6)	2,47		Si(2)	2,40		Ni(4)	2,54
	3Ni(5)	2,53		Ni(8)	2,45		2Ni(5)	2,31
Ni(3)	3Si(4)	2,44	Ni(8)	Ni(8)	2,51	Si(5)	2Ni(6)	2,45
	Si(2)	2,50		Ni(6)	2,55		2Ni(8)	2,30
	3Ni(5)	2,55		Ni(4)	2,56		2Ni(3)	2,44
Ni(4)	3Si(5)	2,32	Ni(8)	Si(5)	2,41	Si(5)	2Ni(4)	2,32
	Si(3)	2,54		Si(7)	2,45		Ni(1)	2,33
	3Ni(8)	2,56		Ni(8)	2,46		2Ni(7)	2,39
	3Ni(7)	2,56		Si(2)	2,46		2Ni(8)	2,41
				Ni(7)	2,51			
Ni(5)	Si(4)	2,31	Ni(6)	Si(2)	2,46			
	Si(3)	2,33		Ni(7)	2,51			
	Si(4)	2,42		Ni(6)	2,54			
	Ni(6)	2,51						
	Ni(6)	2,53						
	Ni(2)	2,53						
	Ni(5)	2,54						
Ni(3)	2,55							

lationenmodell der metallischen Phasen ansehen (Schubert, 1969).

Es ist nicht verwunderlich, dass die verwandte Phase Cu₃P, welche die Stapelfolge ABCACB=(chc)² hat (Mannsmann, 1965), den nach Schubert (1968a) zu erwartenden Wert $l_{cE}/l_{cA}=7/6$ zulässt mit der Elektronenkorrelation $a/3=d_{A1}$ $l_c=3,7$ (Valenzelektronen) und $a/6=d_{C11}$ $l_c=7,0$ (Rumpfelektronen). Auch die Struktur des Fe₂P lässt sich hier einordnen. Um das einzusehen, vergleiche man z.B. die Phasen Pd₅As₂ (homöotyp Ni₃₁Si₁₂) $a=7,32$ Å, $c=13,7$ Å und Pd₂As(h) (Fe₂P Typ) $a=6,65$, $c=3,58$ Å; es ergibt sich als mögliche Rumpfelektronenkorrelation $a/\sqrt{12}=a_{A2}/2$ $l_c=9$ (Bälz *et al.*, 1969). In diesem Fall gilt für Elektronenschichten parallel zur Basis, die durch eine Translation in Richtung c auseinander hervorgehen $l_{cE}=3$, sodass sich der Wert $l_{cE}/l_{cA}=1,50$ ergibt, der nach dem Modell (Schubert, 1968a) für die AB=h² Stapelung zuständig ist. – Die Struktur des Pt₂Sn₃, welche die Stapelfolge BCACBCBABC=(hchc)² hat, ordnet sich nur ein, wenn man ad hoc den stark verzerrten Ortskorrelationsvorschlag $a/3=d_{C11}$, $l_c=12,7 \approx 13$ macht. Für AgZn(r) hommt $a/6=d_{C11}$, $l_c=2,55 \approx 3$ bzw. $a/3=d_{C11}$, $l_c=1,5$. – Durch das gute Passen der obigen Ortskorrelationsvorschläge wird die entscheidende Bedeutung der Rumpfelektronenkorrelation für die Bindung in Kristallen (Schubert, 1970) bestätigt.

Herr Dipl. Phys. U. Bälz war behilflich bei einigen Rechnungen. Diese konnten wir im Recheninstitut (Univ. Stuttgart) ausführen. Die Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch Sachmittel. Wir möchten dafür unseren Dank aussprechen.

Literatur

- BÄLZ, U. (1969). Diplomarbeit, Univ. Stuttgart.
 BÄLZ, U. & SCHUBERT, K. (1969). *J. Less-Common Metals*, **19**, 300.
 BURKHARDT, W. & SCHUBERT, K. (1959). *Z. Metallk.* **50**, 196.
 BURKHARDT, K. & SCHUBERT, K. (1965). *Z. Metallk.* **56**, 864.
 ELLNER, M., BHAN, S. & SCHUBERT, K. (1969). *J. Less-Common Metals*, **19**, 245.
 HANSEN, M. & ANDERKO, K. (1958). *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw-Hill.
 MANNSMANN, M. (1965). *Z. Kristallogr.* **122**, 399.
 PILSTRÖM, G. (1961). *Acta Chem. Scand.* **15**, 893.
 SAINI, G. S., CALVERT, L. D. & TAYLOR, J. B. (1964). *Canad. J. Chem.* **42**, 1511.
 SCHUBERT, K. (1964). *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*, Berlin: Springer Verlag.
 SCHUBERT, K. (1968a). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **91**, 575.
 SCHUBERT, K. (1968b). *Helv. Phys. Acta* **41**, 1155.
 SCHUBERT, K. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S96.
 SCHUBERT, K. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 266.

Acta Cryst. (1971). **B27**, 920

Die Kristall- und Molekülstruktur von heterozyklischen Schwefelverbindungen. Röntgenstrukturanalyse von 2,2-Dimethyl-thioindoxyl-1,1-dioxid, 2,2-Dimethyl-thiochromanon-1,1-dioxid, und Homothiochromanon-1,1-dioxid

VON L. PREUSS,* W. HOPPE, S. HECHTFISCHER UND K. ZECHMEISTER

Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung, München, und Physikalisch-Chemisches Institut der T.H. München, Deutschland

(Eingegangen am 15. April 1970 und wiedereingereicht am 22. Juli 1970)

A description is given of the structure analysis of 2,2-dimethylthioindoxyl 1,1-dioxide, of 2,2-dimethylthiochromanone 1,1-dioxide and of homothiochromanone 1,1-dioxide. The intensities of 2,2-dimethylthioindoxyl 1,1-dioxide were measured by the oscillation method and by the diffractometer. To solve the structure the convolution method was used. The crystal structure of 2,2-dimethylthiochromanon 1,1-dioxide was determined by direct methods and that of homothiochromanon 1,1-dioxide by a version of the symbolic phase addition method.

Einleitung

Die Röntgenstrukturanalyse von 2,2-Dimethyl-thioindoxyl-1,1-dioxid und 2,2-Dimethyl-thiochromanon-1,1-dioxid sowie von Homothiochromanon-1,1-dioxid

wurde durchgeführt, um das Ausmass und die sterische Beeinflussbarkeit der Wechselwirkung von Sulfon (-SO₂-)Funktionen mit einem resonanzfähigen π-Elektronensystem zu untersuchen und dadurch Einblick in die Bindungsverhältnisse am Schwefel zu erhalten. Sie stehen in enger Verbindung zu spektroskopischen Untersuchungen von G. Kresze und Mitarbeitern zum

* Auszug aus der Dissertation, München 1969.