

Liaisons hydrogène

La cohésion de la structure est assurée par un ensemble de liaisons hydrogène $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ répertoriées dans le Tableau 3.

Les molécules d'eau autour de l'atome d'aluminium forment douze liaisons hydrogène dont dix avec les atomes d'oxygène appartenant au tétraèdre SO_4 et deux avec les molécules d'eau O(11). Les valeurs des distances sont comprises entre 2,608 et 2,659 Å; elles correspondent à des liaisons plus fortes que celles reliant les molécules d'eau, situées autour du cuivre, aux atomes d'oxygène O(11) et O(1) (tétraèdre SO_4), et dont les valeurs sont toutes deux égales à 2,708 Å. Toutes ces liaisons hydrogène sont plus fortes que celles reliant les molécules d'eau O(10) et O(11) soit entre elles (2,761 Å) soit avec les atomes O(1) et O(4) du tétraèdre SO_4 (2,805 à 2,887 Å).

Le clivage parfait {010} du cristal s'explique par le fait que les différents polyèdres sont tous situés dans des plans parallèles à (010).

Nous remercions M B. Bachet pour sa contribution efficace dans l'obtention des données diffractométriques.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CESBRON, F., GINDEROW, D., SICHERE, M. C. & VACHEY, H. (1979). *Bull. Minéral.* **102**, 348–350.
- FANG, J. H. & ROBINSON, P. D. (1976). *Am. Mineral.* **61**, 311–317.
- FLEET, M. E. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 183–187.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- OKAYA, Y., AHMED, M. S., PEPINSKY, R. & VAND, V. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 367–378.
- SABELLI, C. & ZANAZZI, P. F. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1182–1189.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2502–2509

Die Kristallstruktur von Tantalpentajodid und ihre Fehlordnung

VON ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 29. März 1979; angenommen am 26. Juni 1979)

Abstract

X-ray diffraction patterns of tantalum pentaiodide crystals show sharp and diffuse reflexions that give evidence of a one-dimensional disorder. From the previously theoretically predicted structural possibilities for pentahalides, an averaged orthorhombic sub-structure has been deduced and refined from the sharp reflexions alone; this averaged sub-structure has the space group *C₂mm* and the lattice constants $a_o = 6.97 \pm 0.01$, $b_o = 20.07 \pm 0.01$ and $c = 6.61 \pm 0.01$ Å. The averaged structure consists of iodine atoms in a hexagonal-close-packing arrangement in which $\frac{2}{3}$ of the octahedral holes are occupied statistically by Ta atoms with a site-occupation factor of $\frac{1}{2}$. In the true structure the lattice constant *a* is doubled and *b* has no definite value owing to the disorder. Structural details including the molecular structure were obtained by analysis of the intensities of the diffuse reflexions. The true structure consists of layers of $(\text{TaI}_5)_2$ molecules that are stacked with displacement faults in the direction of *b*.

There are four displacement positions for which the sequence probabilities were calculated by the method of Kakinoki & Komura. The *Reichweite* of layer interaction to be considered is $s = 3$.

Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit waren mit Hilfe von gruppentheoretischen Überlegungen die Strukturmöglichkeiten von Pentahalogeniden aufgezeigt worden (Müller, 1978). Durch Vergleich der abgeleiteten Strukturmodelle mit den von Rolsten (1958) publizierten Gitterkonstanten für Tantalpentajodid wurde dabei eine Vorhersage für dessen wahrscheinliche Kristallstruktur gemacht. Zur Überprüfung dieser Vorhersage wurde nun die Kristallstruktur untersucht. Dabei zeigte sich, dass die von uns untersuchten Kristalle andere Gitterkonstanten haben als von Rolsten angegeben und dass die Kristalle ausserdem fehlgeordnet sind. Trotz der Fehlordnung kann das

generelle Strukturprinzip durch Vergleich mit den theoretisch abgeleiteten Strukturmöglichkeiten ermittelt werden. Strukturelle Details, insbesondere auch eine sichere Aussage über die Molekularstruktur, können jedoch nur durch Analyse der Art der Fehlordnung ermittelt werden.

Experimentelles

Tantalpentajodid wurde nach einer Literaturvorschrift im geschlossenen Rohr ans Tantal und Jod präpariert (Brauer, 1962). In einer Zone des Rohrs, welche eine Temperatur von etwa 470 K hatte, schied sich das Präparat in gut kristalliner Form ab. Für die Röntgenaufnahmen wurden einige Kristalle unter Feuchtigkeitsausschluss in je eine dünnwandige Kapillare aus Quarzglas eingebracht. Alle Kristalle zeigten das gleiche Beugungsmuster auf den Röntgenaufnahmen. Der Kristall, der für die Intensitätsmessungen diente, mass in Richtung c 0,30 mm und senkrecht dazu 0,19 bis 0,26 mm.

Es wurde eine Reihe von Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen bei Drehung um c angefertigt. Auf den Aufnahmen finden sich abwechselnd scharfe Reflexe und diffuse Streifen parallel zu b^* (Fig. 1). Die Intensitäten von 896 scharfen, kristallographisch unabhängigen Reflexen wurden bei einer Temperatur von 294 K an einem Vierkreisdiffraktometer der Firma

Enraf-Nonius mit monochromatischer $Mo K\alpha$ -Strahlung gemessen (ω -scan, Messbereich $\theta < 33^\circ$). Bei 270 dieser Reflexe lag die Intensität unterhalb des statistischen Messfehlers; sie wurden als unbeobachtet behandelt und gingen mit $F = \frac{1}{2}\sigma(F)$ in die Rechnungen ein. Ausserdem wurden Intensitätswerte bestimmter Bereiche der diffusen Linien auf vier Präzessionsaufnahmen visuell mit Hilfe einer Schwärzungsskala geschätzt (näheres dazu siehe unten). Das Intensitätsprofil des diffusen Streifens $1\eta 1$ (= Zone $[\bar{1}01]$; η = kontinuierlich variabler Index) wurde punktweise am Diffraktometer gemessen, indem die Richtung $[\bar{1}01]$ exakt in die ω -Achse positioniert wurde und dann bei zahlreichen Positionen $\omega_{1\eta 1}$ und $2\theta_{1\eta 1}$ mit stehenden Achsen für je 30 s Dauer gemessen wurde; Details zu dieser Messmethode und über den pro Messwert anzubringenden Korrekturfaktor $\Delta\omega$ siehe bei Müller (1979).

Alle Messdaten wurden der Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur unterzogen. Bei den Diffraktometer-Messdaten wurde ausserdem eine Absorptionskorrektur nach dem Gausschen Näherungsverfahren für die Integration (Busing & Levy, 1957) angebracht ($\mu = 26,97 \text{ mm}^{-1}$, Cromer & Liberman, 1970). Die Berechnungen wurden an der Anlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Marburg mit den Programmen CADLP (Müller, 1971) und SHELX (Sheldrick, 1976) durchgeführt. Die Lp-Korrektur der Präzessionsdaten und der Intensitätsverlauf der diffusen Streifen wurde mit Hilfe eines programmierbaren Tischrechners Hewlett-Packard, Modell 9820 A berechnet.

Die gemittelte Struktur (Unterstruktur)

Auf den Röntgendiagrammen von eindimensional fehlgeordneten Kristallen werden scharfe Reflexe neben diffusen Linien beobachtet (Jagodzinski, 1949). Bei Lagefehlordnungen, die sich durch eine ungeordnete Stapelfolge von gegeneinander versetzten gleichartigen Schichten ergeben, können die scharfen Reflexe für sich betrachtet auf eine gemittelte Struktur zurückgeführt werden, die sich durch Ueberlagerung der verschiedenen Schichtlagen ergibt (Jagodzinski, 1964).

Die den scharfen Reflexen entsprechende gemittelte Struktur des Tantalpentajodids hat eine Zelle mit den Abmessungen $a_o = 6,97 \pm 0,01$, $b_o = 20,07 \pm 0,01$ und $c = 6,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (berechnet mit am Diffraktometer ermittelten Beugungswinkeln von 16 ausgewählten Reflexen).

Bezogen auf diese Zelle beobachtet man Auslöschungen für die Reflexe $h_o k_o l$ mit $h_o + k_o = 2n + 1$ und $0k_o l$ mit $l = 2n + 1$, welches die Auslöschungen sind, die der Raumgruppe $Ccmm$ (Nr. 63) entsprechen [die nicht konventionelle Achsenwahl in

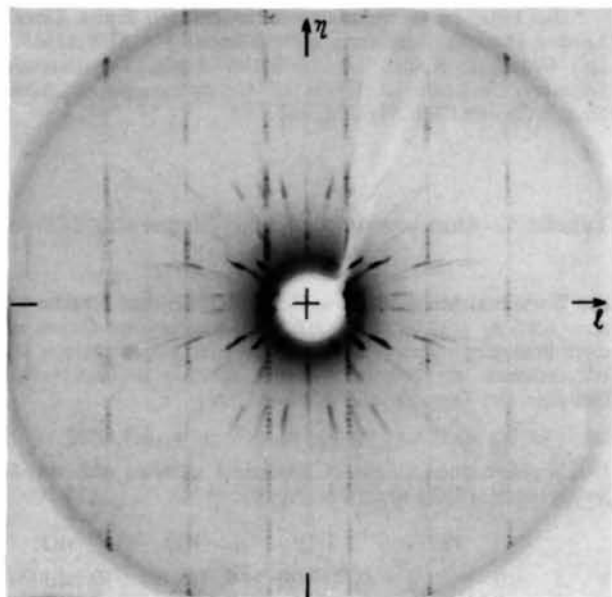


Fig. 1. Präzessionsaufnahme der reziproken Gitterebene $1\eta l$ von Tantalpentajodid. Man erkennt starke diffuse Linien bei $l = 2n + 1$ mit einem Intensitätsverlauf gemäss Fig. 3. Bei $l = 2n$ ($l \neq 0$) treten kaum erkennbare weitere sehr schwache Linien auf. Aufnahmebedingungen: $Mo K\alpha$ -Strahlung (Zr-Filter), 50 kV, 24 mA, Kamerafaktor $F = 75 \text{ mm}$, $Fd^* = 3,82 \text{ mm}$, Belichtungszeit 11 h.

der Raumgruppe $Cmcm$ statt $Cmcm$ wurde gewählt, um den Vergleich mit den Strukturmodellen nach Müller (1978) zu erleichtern]. Ein Vergleich mit den theoretisch abgeleiteten Strukturmöglichkeiten für Pentahalogenide (Müller, 1978) zeigt sofort, dass nur das Strukturmodell gemäss Fig. 2(a) in Betracht zu ziehen ist. Danach bilden die Jodatome eine hexagonal dichteste Kugelpackung, die Tantalatome besetzen $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von je $\frac{1}{2}$. In diesem Modell liegen alle Jodatome auf einer Spiegelebene in $z = \frac{1}{4}$, sie könnten aber auch mit jeweils halber Besetzungswahrscheinlichkeit symmetrisch nach beiden Seiten geringfügig neben der Spiegelebene liegen.

Das Strukturmodell wurde durch Minimalisieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme verfeinert, mit Gewichten w aus der Zählstatistik der Messwerte und mit Hilfe der Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968). Eine Entscheidung, ob die Jodatome exakt in $z = \frac{1}{4}$ liegen oder nicht, konnte dabei nicht getroffen werden, da bei den Versuchen, die Jodatome knapp neben die Spiegelebene zu legen, so hohe Parameterkorrelationen auftraten, dass die Verfeinerungsmatrix instabil wurde. Mit anisotropen Temperaturfaktoren und z -Koordinaten, die auf $z = \frac{1}{4}$ festgehalten wurden, ergab die Ver-

feinerung schliesslich einen Uebereinstimmungsindex $R = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ von 5,2% für die 626 beobachteten scharfen Reflexe. Durch Einsatz und Festhalten der tatsächlichen z -Koordinaten, die aus den diffusen Reflexen ermittelt worden waren (siehe unten), konnte der R -Wert noch auf 4,9% verbessert werden (7,6% bei Einschluss der unbeobachteten Reflexe); gleichzeitig ergaben sich für die Temperaturparameter u_{33} Werte, die bis zu $0,008 \text{ \AA}^2$ kleiner waren. Die Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.*

In der gemittelten Struktur wird eine statistische Verteilung der Ta-Atome auf die Positionen $(0, \pm y_o, 0)$ und $(0, \pm y_o, \frac{1}{2})$ [$y_o = 0,1110$] simuliert. Dieses Modell lasst keine Entscheidung über die tatsächliche Verteilung der Ta-Atome zu, eine eindeutige Aussage über die Molekularstruktur ist nicht möglich. Nur durch Berücksichtigung der diffusen Linien können hier klare Aussagen gemacht werden.

Ermittlung der Schicht- und Molekularstruktur

Die nachfolgend angestellten Ueberlegungen gehen auf eine kürzlich beschriebene Methode zurück (Müller, 1979). Die Lage der diffusen Reflexe auf den Röntgendiagrammen des Tantaljodids zeigt, dass in der wahren Struktur die Gitterkonstante a doppelt so gross sein muss wie in der gemittelten Struktur ($a = 2a_o = 13,94 \text{ \AA}$). Bezogen auf die Gitterkonstante a , treten die

* Die Liste der Strukturfaktoren ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34565: 9 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

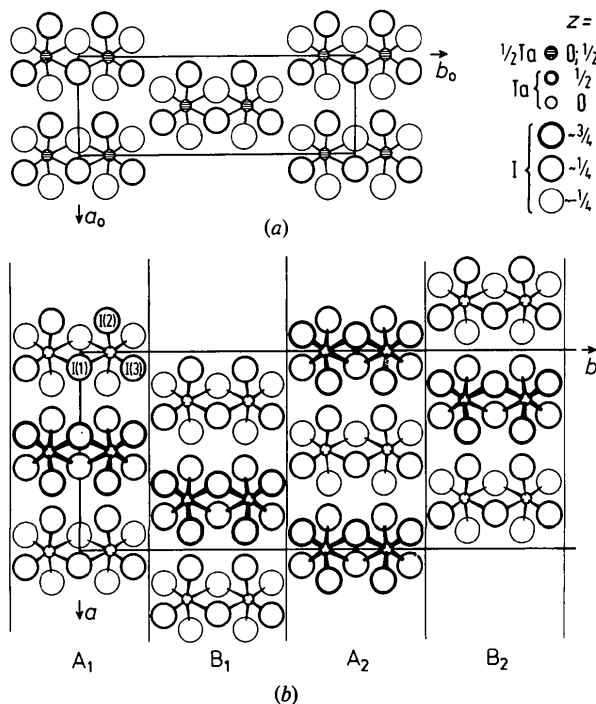


Fig. 2. (a) Gemittelte Struktur von Tantalpentajodid; schraffiert: Ta-Atome in $z = 0$ und $z = \frac{1}{2}$, je mit Besetzungswahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$. (b) Die $(TaI_5)_2$ -Moleküle sind zu Schichten senkrecht b gepackt. Es sind vier Schichtlagen A_1, B_1, A_2 und B_2 möglich; die Schichtenfolge ist fehlgeordnet. Symmetrie der einzelnen Schicht: $Pc(m)a$.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren für $(TaI_5)_2$

Die Werte beziehen sich auf die Zelle der gemittelten Struktur mit $a_o = 6,97, b_o = 20,07$ und $c = 6,61 \text{ \AA}$, Raumgruppe $Cmcm$, mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von $\frac{1}{2}$ für jede Atomlage. Die z -Koordinaten der Jodatome wurden über die diffusen Reflexe bestimmt. Der Temperaturfaktor hat die Form

$$\exp[-2\pi^2(u_{11}h_o^2a_o^{*2} + u_{22}k_o^2b_o^{*2} + u_{33}l_o^2c_o^{*2} + 2u_{12}h_o k_o a_o^* b_o^* + \dots)].$$

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die jeweils letzte(n) Stelle(n) der Zahlenwerte.

	Ta	I(1)	I(2)	I(3)
x	0	0,1569 (4)	-0,3144 (2)	0,1691 (3)
y	0,1110 (1)	0	0,0992 (1)	0,1942 (1)
z	0	0,2362 (19)	0,2372 (9)	0,2478 (14)
$u_{11} (\text{\AA}^2)$	0,0135 (5)	0,0176 (8)	0,0180 (6)	0,0261 (8)
u_{22}	0,0110 (6)	0,0137 (9)	0,0266 (8)	0,0217 (8)
u_{33}	0,0219 (7)	0,0265 (14)	0,0327 (10)	0,0310 (12)
u_{12}	0	0	-0,005 (2)	-0,010 (4)
u_{13}	0,0012 (6)	-0,007 (2)	0,009 (2)	-0,004 (5)
u_{23}	0	0	0,000 (1)	-0,005 (1)

scharfen Reflexe immer mit Indices $h = 2n$, die diffusen mit $h = 2n + 1$ auf; die diffusen Linien verlaufen parallel zu \mathbf{b}^* und zeigen, dass eine eindimensionale Fehlordnung vorliegt, das heisst senkrecht zu \mathbf{b} haben wir in sich geordnete Schichten, deren Stapelung fehlgeordnet ist. Die Verdoppelung der Gitterkonstanten a_0 lässt im Einklang mit der gemittelten Struktur zwei Möglichkeiten für die Ordnung innerhalb einer Schicht zu:

(1) Ta-Atome in $(0, \pm y, 0)$ und $(\frac{1}{2}, \pm y, \frac{1}{2})$. Die Schicht besteht aus dimeren Molekülen $(\text{TaI}_5)_2$ und ist in Fig. 2(b) wiedergegeben. Sie hat die Schichtsymmetrie $P2_1/c(2/m)2_1/a$ [Symmetriesymbol nach Dornberger-Schiff (1956), Bohm & Dornberger-Schiff (1967)].

Der Schichtstrukturfaktor F_o ist analog zum Strukturfaktor für die Raumgruppe $Pcma$ gemäss *International Tables for X-ray Crystallography* (1969):

wenn $l = 2n + 1$

$$\begin{aligned} F_o(h\eta l) &= F_o^*(h\eta l) \\ &= 4f_{\text{Ta}} W_{\text{Ta}} \cos 2\pi\eta y_{\text{Ta}} \\ &\quad + 4f_1 W_1 \cos 2\pi h x_1 \cos 2\pi z_1 \\ &\quad + 8f_1 \sum_{j=2}^3 W_j \cos 2\pi h x_j \cos 2\pi\eta y_j \cos 2\pi z_j, \quad (1) \end{aligned}$$

wenn $l = 2n$

$$\begin{aligned} F_o(h\eta l) &= F_o^*(h\eta l) \\ &= -4f_1 W_1 \sin 2\pi h x_1 \sin 2\pi z_1 \\ &\quad - 8f_1 \sum_{j=2}^3 W_j \sin 2\pi h x_j \cos 2\pi\eta y_j \sin 2\pi z_j. \quad (2) \end{aligned}$$

(2) Ta-Atome in $(0, y, 0)$, $(0, -y, \frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2}, -y, 0)$, $(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2})$. In der Schicht erstrecken sich polymere Moleküle (eckenverknüpfte Oktaeder) als Zickzackkette in Richtung \mathbf{c} . Die Schichtsymmetrie ist $P2_1/c(2/a)2_1/a$. Der Schichtstrukturfaktor ist wie für die Raumgruppe $Pcaa$, das heisst gleichartige Formeln wie zuvor, jedoch mit sin- und cos-Funktion vertauscht bei den hx - und ηy -Gliedern und mit dem Ta-abhängigen Glied bei $l = 2n$ statt bei $l = 2n + 1$.

Die Formeln gelten nur für die diffusen Reflexe ($h = 2n + 1$). η ist der kontinuierlich variable Index in Richtung \mathbf{b}^* ; \mathbf{b}^* und die y -Koordinaten werden auf die Dicke b einer Schicht bezogen ($b = b_0/2 = 10,035 \text{ \AA}$). f steht für den Atomformfaktor, W für den Temperaturfaktor und der Index j bezieht sich auf die Nummerierung der Jodatome. Die zu verwendenden x - und y -Koordinaten sind aus der gemittelten Struktur bekannt (nach Transformation von der Zelle $\mathbf{a}_0 \mathbf{b}_0 \mathbf{c}$ auf \mathbf{abc}), während von den z -Koordinaten der Jodatome nur bekannt ist, dass sie nahe bei 0,25 liegen.

Die Intensität der diffusen Linien hängt direkt vom Schichtstrukturfaktor gemäss der unten angegebenen

Gleichung (3) ab. Aus dem Vergleich des beobachteten Intensitätsverlaufs mit den berechneten Schichtstrukturfaktoren folgt eindeutig, dass Schichttyp (1) mit dimeren $(\text{TaI}_5)_2$ -Molekülen zutrifft: Da für die Jodatome $z \simeq 0,25$ ist, sind in Gleichung (1) und (2) die jodabhängigen Glieder sehr klein; bei $l = 2n + 1$ wird $F_o(h\eta l) \simeq 4f_{\text{Ta}} W_{\text{Ta}} \cos 2\pi\eta y_{\text{Ta}}$ während bei $l = 2n$ $F_o(h\eta l) \simeq 0$ ist; das entspricht genau den Beobachtungen (vgl. Fig. 1 und 3). Bei Schichttyp (2) müsste bei $l = 2n + 1$ $F_o(h\eta l) \simeq 0$ und bei $l = 2n$ $F_o(h\eta l) \simeq -4f_{\text{Ta}} W_{\text{Ta}} \sin 2\pi\eta y_{\text{Ta}}$ sein, entgegen den Beobachtungen.

Die genauere Betrachtung zeigt auch bei $l = 2n$ ($l \neq 0$) das Vorhandensein von sehr schwachen diffusen Linien, ausserdem zeigen alle diffusen Linien eine gewisse Intensitätsabhängigkeit von h und l . Daraus folgt, dass die z -Koordinaten der Jodatome etwas von 0,25 abweichen. Die z -Koordinaten können ermittelt werden, wenn man auf verschiedenen diffusen Linien je die Intensität eines gleich grossen Bereichs $\Delta\eta$ bei gleichem η misst (Müller, 1979). An gleichen Stellen η hängen nämlich die relativen Intensitäten nur von $F_o(h\eta l)$ gemäss Gleichung (1) bzw. (2) ab. Das folgt aus der Gleichung (3), in welcher der Ausdruck in der eckigen Klammer bei konstantem η konstant ist. Gleich grosse Bereiche $\Delta\eta$ an gleichen Stellen η erfasst man auf einer Präzessionsaufnahme einer reziproken Gitterebene, die senkrecht zu den diffusen Linien verläuft (Müller, 1979). Mit 124 visuell geschätzten Intensitätswerten von vier Präzessionsaufnahmen der Ebenen $h\eta l$ mit $\eta = 0,25$, $\eta = 0,75$, $\eta = 2,0$ und $\eta = 2,5$ wurden die drei z -Koordinaten der Jodatome verfeinert [mit je einem eigenen Skalierungsfaktoren für jede der vier reziproken Gitterebenen um den von η abhängigen Faktor in Gleichung (3) zu berücksichtigen]; dabei ergab sich ein Uebereinstimmungsindex von $R = 14,9\%$ für die 124 Werte. Die gefundenen Koordinaten sind in Tabelle 1 mit angegeben.

Analyse der Fehlordnung

Um Aussagen über die Fehlordnung zu erhalten, muss der Intensitätsverlauf auf den diffusen Linien untersucht werden (Jagodzinski, 1949). Die Berechnung des Intensitätsverlaufs erfolgt am zweckmässigsten mit den Formeln für die Lagenfehlordnung nach Kakinoki & Komura (1965), und zwar in der Art wie von Kakinoki (1967) beschrieben. Nach Gleichung (KK-32)† ergibt sich die Intensität nach

$$I(h\eta l) = F_o(h\eta l) F_o^*(h\eta l) [ND(\eta) + H(\eta)] \quad (3)$$

wobei N die Zahl der Schichten ist; da die Zahl der Schichten im Kristall gross ist, kann $H(\eta)$ für die

† Die Bezeichnung (KK-32) bezieht sich auf Gleichung 32 bei Kakinoki & Komura (1965). (K-37) bezieht sich auf Gleichung 37 bei Kakinoki (1967).

diffusen Linien vernachlässigt werden [bei geordneten Kristallen ist $D(\eta) = 0$ und $H(\eta)$ ist die Laue-Funktion].

Wie in Fig. 2(b) erkennbar, können die Schichten vier verschiedene Lagen einnehmen, die mit A_1, B_1, A_2 und B_2 bezeichnet werden mögen. Um die dichteste Packung der Jodatome zu gewährleisten, muss auf eine A -Schicht immer eine B -Schicht folgen und umgekehrt. Eine Sequenz von drei Schichten kann eine von vier Konfigurationen annehmen, die mit m, r, m' und r' bezeichnet seien und die in Tabelle 2 zusammengestellt sind [m steht für monoklin, weil eine ununterbrochene Folge von m -Konfigurationen zum monoklinen Strukturtyp des Niobpentajodids führt (Müller, 1978), r steht für orthorhombisch. m und r sind analog zu verstehen wie die gebräuchlichen Symbole h und c bei den Kugelpackungen]. Bei einer Folge von vier Schichten haben wir zwei ineinandergreifende Dreiersequenzen; die Schichtenfolge $A_2 B_2 A_1 B_2$ können wir so z.B. mit mr' bezeichnen.

Wenn die Lagewahrscheinlichkeit für eine Schicht von der Lage der s vorangehenden Schichten abhängt, so sprechen wir nach Jagodzinski (1949) von einer Reichweite s . Die in Betracht zu ziehende Reichweite ergibt sich aus der Gleichung (K-37):

$$M \leq L = 2^{s-1} \quad (4)$$

wobei M die Zahl der beobachteten Maxima pro Periode b^* auf einer diffusen Linie ist. Beim Tantalpentajodid werden $M = 4$ Maxima beobachtet, so dass eine Reichweite von $s = 3$ zu berücksichtigen ist.

Wir führen nun die Wahrscheinlichkeiten α und β ein, welche uns angeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine vierte Schicht auftritt, wenn eine vorangehende Sequenz dreier Schichten vorgegeben ist, oder, anders gesagt, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Dreierkonfiguration auf eine vorangehende folgt. Die Folgewahrscheinlichkeiten sind folgendermassen definiert:

Tabelle 2. Konfigurationen der 16 möglichen Sequenzen von je drei Schichten und der 8 möglichen Sequenzen von je zwei Schichten

m	r	r'	m'
$A_2 B_2 A_1$	$A_1 B_2 A_1$	$A_1 B_1 A_1$	$A_2 B_1 A_1$
$B_2 A_1 B_1$	$B_1 A_1 B_1$	$B_1 A_2 B_1$	$B_2 A_2 B_1$
$A_1 B_1 A_2$	$A_2 B_1 A_2$	$A_2 B_2 A_2$	$A_1 B_2 A_2$
$B_1 A_2 B_2$	$B_2 A_2 B_2$	$B_2 A_1 B_2$	$B_1 A_1 B_2$
	p		q
	$B_2 A_1$		$B_1 A_1$
	$A_1 B_1$		$A_2 B_1$
	$B_1 A_2$		$B_2 A_2$
	$A_2 B_2$		$A_1 B_2$

$$\begin{matrix} m & r & r' & m' \\ m & \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 1-\alpha & 0 \\ \beta & 0 & 1-\beta & 0 \\ 0 & 1-\beta & 0 & \beta \\ 0 & 1-\alpha & 0 & \alpha \end{pmatrix} & & \end{matrix} \quad (5)$$

Diese Tafel entspricht der $P_{1,2}$ -Tafel von Kakinoki (1967) und kann als Summe von zwei Matrizen P_1 und P_2 verstanden werden:

$$\begin{matrix} P_1 = & \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1-\beta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\alpha & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ P_2 = & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1-\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1-\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (6)$$

Wenn wir die Tafel (5) ausführlich ausschreiben, indem wir statt der Konfigurationen m, r, r' und m' alle 16 Dreiersequenzen der Tabelle 2 zeilenweise nacheinander schreiben, kommen wir zur Matrix P von Kakinoki & Komura (1965):

$$\begin{matrix} \underbrace{A_2 A_1 A_1 A_2}_{A_2 A_1 A_1 A_1} & \underbrace{B_2 B_2}_{A_1 \dots A_2} & \underbrace{A_1 A_1}_{B_1 \dots B_2} & \underbrace{B_1 B_1}_{A_2 \dots A_1} \\ \underbrace{B_2 B_2 B_1 B_1}_{B_1 B_1} & \underbrace{A_1 \dots A_2}_{B_1 B_1} & \underbrace{B_1 \dots B_2}_{A_2 A_2} & \underbrace{A_2 \dots A_1}_{B_2 B_2} \end{matrix}$$

$$P = \begin{pmatrix} 0 & P_1 & 0 & P_2 \\ P_2 & 0 & P_1 & 0 \\ 0 & P_2 & 0 & P_1 \\ P_1 & 0 & P_2 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} A_2 B_2 A_1 \\ A_1 B_2 A_1 \\ A_1 B_1 A_1 \\ A_2 B_1 A_1 \\ \vdots \\ B_2 A_2 B_1 \\ A_1 B_1 A_2 \\ \vdots \\ A_1 B_2 A_2 \\ B_1 A_2 B_2 \\ \vdots \\ B_1 A_1 B_2 \end{matrix} \right\} \end{matrix} \quad (7)$$

Die Matrixelemente geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die neben der Zeile angegebene Dreiersequenz von der über der Spalte angegebenen Sequenz fortgesetzt wird; die Matrix ist so geordnet, dass die vier Dreiersequenzen, die sich auf eine Untermatrix beziehen, die gleiche Endschrift haben.

Die Existenzwahrscheinlichkeiten $w_m, w_r, w_{r'}$ und $w_{m'}$ für die vier Konfigurationen von Dreiersequenzen ergeben sich durch Lösung des Gleichungssystems (K-7):

$$\text{Spur } H = 1 \quad \text{und} \quad H(P_1 + P_2) = H$$

mit

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} w_m & w_r & w_{r'} & w_{m'} \\ w_m & w_r & w_{r'} & w_{m'} \\ w_m & w_r & w_{r'} & w_{m'} \\ w_m & w_r & w_{r'} & w_{m'} \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Die algebraische Lösung ergibt analog zu (K-33):

$$w_m = w_{m'} = \frac{\beta}{2(1 - \alpha + \beta)} \quad w_r = w_{r'} = \frac{1 - \alpha}{2(1 - \alpha + \beta)}. \quad (9)$$

Mit diesen Werten definieren wir analog zu (K-5) die Diagonalmatrix \mathbf{F} :

$$\mathbf{F} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \mathbf{W} & & & \\ & \mathbf{W} & & \\ & & \mathbf{W} & \\ & & & \mathbf{W} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \mathbf{W} = \begin{pmatrix} w_m & & & \\ & w_r & & \\ & & w_{r'} & \\ & & & w_{m'} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Die Existenzwahrscheinlichkeit für eine Zweiersequenz p oder q (Tabelle 2) ergibt sich folgendermassen: Unabhängig von der vorausgegangenen Schicht taucht die Sequenz p immer in den Dreiersequenzen m und r auf, die Sequenz q in r' und m' . Deshalb ist $w_p = w_m + w_r = \frac{1}{2}$ und $w_q = w_{r'} + w_{m'} = \frac{1}{2}$. Weil es je vier Schichtpaare pro Sequenz p bzw. q gibt, ist die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Schichtpaar (z.B. $B_2 A_1$) anzutreffen gleich $\frac{1}{4} w_p = \frac{1}{8} w_q = \frac{1}{8}$. Eine Schicht A_1 kann man antreffen wenn B_1 oder B_2 vorausging, die Existenzwahrscheinlichkeit für eine Schicht A_1 (genauso B_1, A_2, B_2) ist deshalb $2 \times \frac{1}{8} = \frac{1}{4}$.

Nun ist noch analog zu (K-4) die Matrix $\boldsymbol{\varepsilon}$ aufzustellen, deren Untermatrizen das gleiche Ordnungsprinzip wie bei \mathbf{P} in Gleichung (7) haben:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} A_1 & B_1 & A_2 & B_2 \\ \mathbf{M} & \pm \mathbf{I} & -\mathbf{M} & \mp \mathbf{I} \\ \mp \mathbf{I} & \mathbf{M} & \pm \mathbf{I} & -\mathbf{M} \\ -\mathbf{M} & \mp \mathbf{I} & \mathbf{M} & \pm \mathbf{I} \\ \pm \mathbf{I} & -\mathbf{M} & \mp \mathbf{I} & \mathbf{M} \end{pmatrix} \begin{matrix} A_1 \\ B_1 \\ A_2 \\ B_2 \end{matrix} \quad (11)$$

mit

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} i & i & i & i \\ i & i & i & i \\ i & i & i & i \\ i & i & i & i \end{pmatrix}.$$

Die Elemente der Matrix $\boldsymbol{\varepsilon}$ sind nach (KK-5) definiert als $(\boldsymbol{\varepsilon})_{kj} = \varepsilon_j \varepsilon_k^*$, wobei ε_j der Phasenfaktor aufgrund der Lagenversetzung der Schicht j gegenüber der Bezugsschicht A_1 ist. Wie man auf Fig. 2(b) erkennen kann, sind die Schichten B_1, A_2 und B_2 gegenüber A_1 in Richtung \mathbf{a} um $\frac{1}{4}x, \frac{1}{2}x$ bzw. $-\frac{1}{4}x$ versetzt. Die zugehörigen Schichtstrukturfaktoren sind deshalb:

$$F_{A_1} = F_0(h\eta l) \varepsilon_{A_1} \quad F_{B_1} = F_0(h\eta l) \varepsilon_{B_1}$$

$$F_{A_2} = F_0(h\eta l) \varepsilon_{A_2} \quad F_{B_2} = F_0(h\eta l) \varepsilon_{B_2}$$

mit

$$\varepsilon_{A_1} = 1 \quad \varepsilon_{B_1} = \exp(2\pi i h \cdot \frac{1}{4}),$$

$$\varepsilon_{A_2} = \exp(2\pi i h \cdot \frac{1}{2}) \quad \text{und} \quad \varepsilon_{B_2} = \exp(-2\pi i h \cdot \frac{1}{4}).$$

Da bei den diffusen Reflexen $h = 2n + 1$ gilt, ist:

$$\varepsilon_{A_1} = 1, \quad \varepsilon_{B_1} = \pm i, \quad \varepsilon_{A_2} = -1, \quad \varepsilon_{B_2} = \mp i$$

wobei das obere Vorzeichen gilt, wenn $h = 4n + 1$, das untere wenn $h = 4n - 1$. Mit diesen Werten für ε_j erhält man die in Gleichung (11) angegebene Matrix.

Wir können jetzt mit der grundlegenden Gleichung (K-2) die Grössen T_m berechnen:

$$T_m = \text{Spur } \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{F} \mathbf{P}^m \quad (12)$$

$$(m = 1 \text{ bis } m = L - 1 = 3), \quad T_0 = 1.$$

In dieser Gleichung haben die Matrizen die Ordnung 16, dank der Symmetrie der Matrizen können wir sie jedoch analog zu (K-6) auf Matrizen der Ordnung 4 zurückführen. Wie sich mathematisch leicht nachvollziehen lässt, ist dann:

$$T_m = \text{Spur } \mathbf{H} [\pm i (\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_1)]^m. \quad (13)$$

Setzt man die Werte aus den Gleichungen (6) und (8) ein und löst Gleichung (13), so erhält man:

$$T_0 = 1, \quad T_1 = T_3 = 0 \quad \text{und} \quad T_2 = \frac{1 - \alpha - \beta}{1 - \alpha + \beta}. \quad (14)$$

Die zu (K-8) analoge charakteristische Gleichung wird nun expandiert um die Koeffizienten a_n zu erhalten:

$$\det \{x\mathbf{E} - [\pm i (\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_1)]\} = \sum_{n=0}^4 a_n x^{4-n} = 0$$

(\mathbf{E} = Einheitsmatrix). Dabei erhält man

$$a_0 = 1, \quad a_1 = a_3 = 0, \quad a_2 = \alpha^2 - (1 - \beta)^2$$

$$\text{und} \quad a_4 = -(\alpha - \beta)^2. \quad (15)$$

Mit den Werten T_m und a_n kann man schliesslich an Hand der bei Kakinoki (1967) unter 'Formel 4' angegebenen Gleichungen und nach einigen algebraischen Umformungen den Term des diffusen Intensitätsverlaufs berechnen:

$$D(\eta) = 4 \frac{1 + \alpha - \beta}{1 - \alpha + \beta} [1 + (\alpha - \beta)^2] (1 - \alpha) \beta / \\ \{1 + (\alpha - \beta)^4 + [\alpha^2 - (1 - \beta)^2]^2 \\ + 2[\alpha^2 - (1 - \beta)^2] [1 - (\alpha - \beta)^2] \cos 4\pi\eta \\ - 2(\alpha - \beta)^2 \cos 8\pi\eta\}. \quad (16)$$

Da der Koeffizient des letzten Gliedes im Nenner immer negativ ist, zeigt $D(\eta)$ Maxima wenn $\cos 8\pi\eta = 1$ ist, also bei $\eta = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \dots$, und Minima wenn $\eta = \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \dots$. Durch das $\cos 4\pi\eta$ -Glied werden die Maxima abwechselnd verstärkt und geschwächt. Dies entspricht genau den Beobachtungen (vgl. Fig. 1). Für die Maxima vereinfacht sich Gleichung (16) zu

$$D(\eta) = \frac{(1-\alpha)[1+(\alpha-\beta)^2]}{\beta[1-(\alpha-\beta)^2]} \quad \text{wenn } \eta = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots \quad (17)$$

und

$$D(\eta) = \frac{\beta[1+(\alpha-\beta)^2]}{(1-\alpha)[1-(\alpha-\beta)^2]} \quad \text{wenn } \eta = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{4}, \dots \quad (18)$$

Die relative Höhe der Maxima ist

$$\frac{D(0, \frac{1}{2}, \dots)}{D(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \dots)} = \frac{(1-\alpha)^2}{\beta^2} = \frac{w_r^2}{w_m^2} \quad (19)$$

Aus den experimentell ermittelten relativen Höhen der Maxima und Minima kann man über die Gleichung (16) bis (19) die Wahrscheinlichkeiten α und β berechnen. In unserem Falle ergeben sich dabei die Werte

$$\alpha = 0,83 \quad \text{und} \quad \beta = 0,36$$

aus denen man mit Gleichung (9) auch die Existenzwahrscheinlichkeiten der Konfigurationen m und r berechnen kann:

$$w_m = w_{m'} = 0,34 \quad w_r = w_{r'} = 0,16.$$

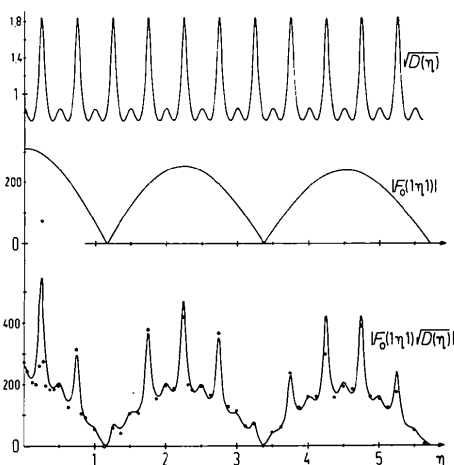


Fig. 3. Intensitätsverlauf entlang der diffusen Linie $1\eta 1$ von Tantalpentajodid. Oben: Funktion $[D(\eta)]^{1/2}$ gemäss Gleichung (16) mit $\alpha = 0,834$ und $\beta = 0,365$; Mitte: Schichtstrukturfaktor $|F_o(1\eta 1)|$ gemäss Gleichung (1); unten: berechnete Wurzel der Intensitätsfunktion $[I(1\eta 1)]^{1/2} = |F_o(1\eta 1)|[D(\eta)]^{1/2}$ und gemessene Werte (Punkte).

In Fig. 3 wird der berechnete Intensitätsverlauf für die diffuse Linie $1\eta 1$ mit den gemessenen Werten verglichen. Man erkennt eine gute Übereinstimmung, abgesehen davon, dass beim 1. Maximum bei $\eta = 0,25$ der beobachtete Wert viel grösser ist als berechnet und dass bei der berechneten Kurve die hohen Maxima breiter sind als beobachtet.

Diskussion

Tantalpentajodid ist ebenso wie die meisten anderen Pentahalogenide (Müller, 1978) aus dimeren Molekülen $(\text{TaI}_5)_2$ aufgebaut, in denen zwei Oktaeder über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Die in Tabelle 3 zusammengestellten interatomaren Abstände und Winkel stimmen sehr gut mit den entsprechenden Werten des $(\text{NbI}_5)_2$ überein (Krebs, 1979). Die Packung der Moleküle ist so, dass die Jodatome eine hexagonal-dichteste Kugelpackung bilden, in der ein Fünftel aller Oktaederlücken von Ta-Atomen besetzt ist. Die Kugelpackung ist geringfügig verzerrt, indem die besetzten Oktaeder ein wenig kleiner sind als die unbesetzten.

Die Moleküle sind zu geordneten Schichten gepackt (Fig. 2b), doch ist die Ordnung bei der Stapelung der Schichten bemerkenswert gering. Bei einer Reichweite von $s = 3$ zwischen den Schichten würde man vermuten, dass die Lage der zweitnächsten Schicht stark von der Lage der Bezugsschicht abhängt, oder, anders gesagt, dass die Existenzwahrscheinlichkeit für eine der Stapelkonfiguration m oder r gross, für die andere klein ist. Tatsächlich ist die Wahrscheinlichkeit für das Antreffen einer m -Konfiguration $w_m + w_{m'} = 0,69$, für eine r -Konfiguration $w_r + w_{r'} = 0,31$, d.h. sie treten in einem Mengenverhältnis von 2,19:1 auf. Würde nur die m -Konfiguration auftreten, so läge der Strukturtyp des monoklinen $(\text{NbI}_5)_2$ vor (Müller, 1978); würde nur die r -Konfiguration auftreten, so entspräche das der orthorhombischen Struktur in der Raumgruppe $Pnma$, welche aufgrund der von Rolsten (1958) angegebenen Gitterkonstanten für das $(\text{TaI}_5)_2$ vorausgesagt worden war (Müller, 1978). Vermutlich kann das Tantalpentajodid beide Strukturtypen realisieren, je nach Darstellungsbedingungen tritt jedoch eine mehr oder weniger fehlgeordnete Kombination von beiden auf.

Tabelle 3. Interatomare Abstände und Winkel im $(\text{TaI}_5)_2$ -Molekül

Ta-I(1)	2,932 (7) Å	Ta-I(1)-Ta	99,0 (4)°
Ta-I(2)	2,704 (4)	I(1)-Ta-I(1')	81,0 (4)
Ta-I(3)	2,619 (6)	I(2)-Ta-I(2')	170 (2)
Ta...Ta	4,456 (2)	I(3)-Ta-I(3')	100,8 (5)
I(1)...I(1')	3,81 (2)	I(1)-Ta-I(3)	89,1 (1)

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmittelspenden.

Literatur

- BOHM, J. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 913–933.
- BRAUER, G. (1962). *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. II, S. 1152. Stuttgart: F. Enke-Verlag.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 600.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Bd. I, 3. Aufl., S. 404. Birmingham: Kynoch Press.
- JAGODZINSKI, H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 201–207.
- JAGODZINSKI, H. (1964). *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*, Bd. I, S. 167–198. Braunschweig: Vieweg; New York: Interscience.
- KAKINOKI, J. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 875–885.
- KAKINOKI, J. & KOMURA, Y. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 137–147.
- KREBS, B. (1979). Privatmitteilung.
- MÜLLER, U. (1971). *CADLP*. Ein Algol-Programm zur Lp-Korrektur und Auswertung von Diffraktometerdaten, Marburg.
- MÜLLER, U. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 256–267.
- MÜLLER, U. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 957–961.
- ROLSTEN, R. F. (1958). *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2952–2953.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2509–2514

Structure Cristalline de Nb₇₈Fe₄₀Si₈₀

PAR J. STEINMETZ ET B. ROQUES

Laboratoire de Chimie du Solide, associé au CNRS n° 158, Service de Chimie Minérale, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy CEDEX, France

ET A. COURTOIS ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy CEDEX, France

(Reçu le 27 février 1979, accepté le 6 juillet 1979)

Abstract

The crystal structure of Nb₇₈Fe₄₀Si₈₀ has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The structure is of a new type with one formula unit in a tetragonal unit cell of space group *P4₂/mcm*, having the dimensions $a = 23.76(1)$, $c = 4.959(1)$ Å [$D_x = 6.96$, $D_m = 6.90 \pm 0.05$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Cu } K\alpha) = 115.07$ mm⁻¹]. Direct methods, absorption correction, and least-squares refinements led to $R = 0.056$ for 671 independent reflexions. The homogeneity range of the new silicide has also been determined. It may be characterized as intermediate between the W₅Si₃ structure and the MgZn₂-type structure (Laves phases).

1. Introduction

Trois siliciures de niobium–fer contenant 30 à 50 at.% de silicium étaient déjà connus: NbFeSi, phase de type

E et Nb₄Fe₄Si₇, phase de type *V* (Jeitschko, Jordan & Beck, 1969), NbFeSi₂, isotype de TiFe(Mn)Si₂ (Steinmetz, Albrecht, Zanne & Roques, 1975).

La présente étude décrit une nouvelle phase dans le même domaine de composition: Nb_{~2}Fe_{~1}Si_{~2} qui est en équilibre à 1373 K avec NbSi₂, Nb₅Si_{3a}, NbFeSi, Nb₄Fe₃Si₅, Nb₄Fe₄Si₇. Nb₄Fe₃Si₅ est également un nouveau composé, isotype avec la phase de Laves NbFe₂, stable jusque 1403 K, et dont les caractéristiques seront publiées prochainement (Steinmetz & Steinmetz, 1979).

2. Préparation et études préliminaires

Le siliciure Nb_{~2}Fe_{~1}Si_{~2} a été identifié par l'analyse radiocristallographique de poudres préparées par synthèse à 1373 K en ampoules de quartz et en présence de tétrachlorure de silicium. Il possède un faible domaine d'homogénéité.