

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, Nb₅Si₃, 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.

Deux lots de cristaux, de mêmes caractéristiques cristallographiques, ont été obtenus dans des conditions différentes:

– le premier lot est constitué de cristaux assez gros mais associés qui ont été préparés par recuit à 1473 K sous atmosphère de SiCl₄ d'un alliage de composition Nb₅₀Fe₁₅Si₃₅. Ils ont été analysés à la microsonde électronique Cameca MS 46 avec les tensions d'analyse suivantes pour les trois éléments: Nb = 8 kV, Fe = 20 kV, Si = 5 kV.

Deux témoins de NbFeSi et Nb₄Fe₄Si₇, ont été utilisés pour améliorer la précision des résultats et les mesures ont été corrigées à l'aide du programme CØR 2 (Henoc, 1974).

La composition est uniforme et correspond à la formule Nb_{40,2 ± 1,0}Fe_{19,8 ± 0,5}Si_{40 ± 1}.

– le second lot, constitué uniquement d'un petit nombre de cristaux, non associés, mais de trop petite taille pour être analysés, a été ensuite obtenu par transport chimique dans les conditions suivantes: composition de l'alliage traité: Nb₄₂Fe₁₈Si₄₀; températures: 1373 K dans la zone d'évaporation et 1463 K dans la zone de dépôt; agent de transport: I₂ à une

concentration de 1,25 kg m⁻³. L'analyse des strates *hk0*, *hk1* et *hk2*, développées à partir de l'un de ces cristaux, orienté suivant l'axe préférentiel de croissance (*c*), montre que Nb_{~2}Fe_{~1}Si_{~2} cristallise dans le système quadratique avec les groupes d'espace possibles suivants: *P4₂/mcm*, *P4₂cm* et *P4c2*.

3. Détermination de la structure

1816 intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD-4F avec les conditions suivantes: rayonnement: Cu Kα isolé par un monochromateur en graphite; balayage θ, 0,33θ; angle de 'take-off': 4,3°; domaine de Bragg: 1 ≤ θ ≤ 78°.

La valeur relativement élevée du produit μ_r (1,7) a nécessité de corriger l'absorption par l'emploi du programme *CAMEL JOCKEY* (Flack, 1975).

Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. 673 réflexions satisfaisant au critère statistique σ(*I*)/*I* < 0,3 ont été conservées pour la résolution et l'affinement de la structure.

La distribution des valeurs de *E*(*H*) est normale et correspond à la distribution théorique calculée pour les groupes centrosymétriques; nous avons donc retenu comme hypothèse de départ le groupe spatial *P4₂/mcm*. La résolution complète de la structure confirme ce choix.

La structure a été déterminée par l'emploi conjugué des méthodes directes (Main, Woolfson, Lessinger, Germain & Declercq, 1978) et des synthèses de Fourier.*

28 atomes sont répartis dans l'unité asymétrique (10 Nb, 6 Fe, 12 Si). En utilisant les coordonnées atomiques de ces 28 atomes indépendants et avec un facteur d'agitation thermique général et isotrope, l'affinement par moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962) conduit à une valeur de l'indice résiduel *R* égale à 0,080.

Toutefois pour cette composition Nb₇₆Fe₄₆Si₇₆, les synthèses de Fourier font apparaître une occupation incertaine de trois sites de Fe. Ce sont les sites Fe(3) et Fe(6), présentant un excès d'électrons, et Fe(1) qui possède un déficit électronique. Les deux sites Fe(3) et Fe(6) se distinguent par ailleurs des quatre autres sites de Fe par leur nombre de coordination plus élevé (14 contre 12) et leur taille supérieure (Tableau 1): ils peuvent donc être le siège d'une substitution partielle de Fe par Nb. Le site Fe(1) doit par contre être occupé par un mélange de Fe et Si. Les valeurs prises par les coefficients de multiplicité *m_j* correspondant aux trois

* *Remarque*: Un premier enregistrement de Nb_{~2}Fe_{~1}Si_{~2} avec une anticathode de molybdène avait permis de résoudre la structure; malheureusement le faible nombre de réflexions (310) avait empêché une détermination précise des coordonnées atomiques et de l'occupation des sites Fe(1), Fe(3) et Fe(6).

Tableau 1. Distances interatomiques (Å) et entourage de chaque atome de fer dans Nb₇₈Fe₄₀Si₈₀

	Nombre de voisins		Nombre de voisins			
Fe(1) (Fe,Si)	2Nb(2)	2,931 (11)	Fe(2)	2Nb(8)	2,888 (7)	
	2Nb(3)	2,807 (11)		4Nb(10)	2,874 (7)	
	2Nb(10)	2,799 (11)				
	1Fe(1)	2,440 (30)	2Fe(1)	2,414 (12)		
	1Fe(1)	2,519 (30)	2Si(10)	2,411 (14)		
	1Fe(2)	2,414 (12)	2Si(1)	2,306 (17)		
	1Si(3)	2,330 (16)				
	2Si(10)	2,468 (16)				
	Fe(3) (Fe,Nb)	8Nb(7)	3,158 (3)	Fe(4)	2Nb(1)	2,985 (5)
		2Fe(3)	2,480 (1)		2Nb(9)	2,974 (5)
4Si(4)		2,608 (13)	2Fe(4)	2,480 (1)		
			2Si(5)	2,418 (13)		
			2Si(2)	2,401 (13)		
			2Si(11)	2,367 (13)		
Fe(5)	1Nb(2)	3,002 (8)	Fe(6) (Fe,Nb)	2Nb(4)	3,339 (4)	
	1Nb(4)	2,896 (8)		2Nb(9)	3,200 (4)	
	1Nb(5)	2,812 (8)		2Nb(8)	3,185 (4)	
	1Nb(6)	2,808 (8)				
	1Nb(8)	2,894 (8)	2Fe(6)	2,480 (1)		
	1Nb(10)	2,720 (8)				
	1Fe(5)	2,437 (20)	2Si(8)	2,480 (14)		
	1Fe(5)	2,522 (20)	2Si(9)	2,483 (13)		
	1Si(8)	2,404 (16)	2Si(11)	2,528 (13)		
	1Si(9)	2,404 (14)				
	1Si(10)	2,351 (14)				
	1Si(12)	2,297 (15)				

Tableau 2. *Etude de l'occupation des sites Fe(1), Fe(3) et Fe(6) [m_j est tel que $F_c(hkl) = \sum_j f_j m_j T_j A_j$]*

Composition du motif	Sites	Occupation des sites	R	Multiplicateur m_j (th.)	Multiplicateur m_j (exp.)
Nb ₇₆ Fe ₄₆ Si ₇₆	Fe(1)	8Fe	0,080	0,50	0,39 (2)
	Fe(3)	2Fe		0,125	0,166 (6)
	Fe(6)	8Fe		0,50	0,54 (1)
Nb ₇₆ Fe ₃₈ Si ₈₄	Fe(1)	8Si	0,079	0,50	0,60 (2)
	Fe(3)	2Fe		0,125	0,164 (6)
	Fe(6)	8Fe		0,50	0,54 (1)
Nb ₇₆ Fe ₄₂ Si ₈₀	Fe(1)	4Fe + 4Si	0,068	0,50	0,492 (15)
	Fe(3)	2Fe		0,125	0,165 (5)
	Fe(6)	8Fe		0,50	0,545 (11)
Nb ₇₈ Fe ₄₀ Si ₈₀	Fe(1)	4Fe + 4Si	0,068	0,50	0,492 (15)
	Fe(3)	2Nb		0,125	0,090 (5)
	Fe(6)	8Fe		0,50	0,545 (11)
Nb ₇₇ Fe ₄₁ Si ₈₀	Fe(1)	4Fe + 4Si	0,064	0,50	0,492 (15)
	Fe(3)	1Fe + 1Nb		0,125	0,120 (5)
	Fe(6)	8Fe		0,50	0,545 (11)
Nb ₇₈ Fe ₄₀ Si ₈₀	Fe(1)	4Fe + 4Si	0,062	0,50	0,492 (15)
	Fe(3)	1Fe + 1Nb		0,125	0,120 (5)
	Fe(6)	7Fe + 1Nb		0,50	0,510 (11)

Tableau 3. Nb₇₈Fe₄₀Si₈₀: *coordonnées des atomes indépendants, facteurs d'agitation thermique et écarts types (groupe spatial: P4₂/mcm)*

	Sites	x	y	z	B (Å ²)	
Nb(1)	4(i)	0,6143 (2)	0,6143 (2)	0,0	0,40 (13)	
Nb(2)	8(n)	0,9030 (2)	0,7522 (3)	0,5	0,39 (9)	
Nb(3)	8(n)	0,9068 (2)	0,8223 (2)	0,0	0,39 (9)	
Nb(4)	8(n)	0,9067 (2)	0,5392 (2)	0,5	0,38 (9)	
Nb(5)	8(n)	0,9599 (2)	0,5857 (3)	0,0	0,52 (10)	
Nb(6)	8(n)	0,9564 (2)	0,7042 (2)	0,0	0,39 (10)	
Nb(7)	8(n)	0,9680 (2)	0,8820 (2)	0,5	0,37 (9)	
Nb(8)	8(n)	0,7611 (2)	0,6217 (2)	0,0	0,33 (9)	
Nb(9)	8(n)	0,6915 (2)	0,5848 (2)	0,5	0,32 (9)	
Nb(10)	8(n)	0,7850 (2)	0,6985 (2)	0,5	0,40 (9)	
Fe(1)	4Fe + 4Si	8(o)	0,8030 (3)	0,8030 (3)	0,7460 (34)	0,22 (18)
Fe(2)		4(i)	0,7417 (4)	0,7417 (4)	0,0	0,60 (24)
Fe(3)	1Fe + 1Nb	2(b)	0,0	0,0	0,75	0,49 (22)
Fe(4)		8(m)	0,6156 (4)	0,5	0,75	0,33 (15)
Fe(5)		16(p)	0,8696 (2)	0,6425 (3)	0,7543 (19)	0,42 (10)
Fe(6)	7Fe + 1Nb	8(m)	0,7822 (3)	0,50	0,75	0,20 (13)
Si(1)		8(o)	0,6844 (5)	0,6844 (5)	0,7441 (47)	0,30 (25)
Si(2)		4(j)	0,5779 (8)	0,5779 (8)	0,5	0,47 (40)
Si(3)		4(j)	0,8621 (8)	0,8621 (8)	0,5	0,57 (35)
Si(4)		4(i)	0,9317 (8)	0,9317 (8)	0,0	0,72 (50)
Si(5)		4(i)	0,5359 (9)	0,5359 (9)	0,0	1,00 (49)
Si(6)		8(l)	0,0	0,7903 (7)	0,75	0,29 (25)
Si(7)		4(e)	0,0	0,50	0,75	0,57 (42)
Si(8)		8(n)	0,8524 (9)	0,5570 (9)	0,0	0,65 (33)
Si(9)		8(n)	0,8027 (8)	0,5882 (9)	0,5	0,61 (31)
Si(10)		8(n)	0,8413 (8)	0,7223 (9)	0,0	0,84 (35)
Si(11)		8(n)	0,5308 (8)	0,6947 (8)	0,0	0,78 (34)
Si(12)		8(n)	0,9503 (8)	0,6471 (9)	0,5	0,59 (32)

sites concernés par des mélanges atomiques et pour différentes occupations de ceux-ci confirment cette hypothèse (Tableau 2).

Un dernier affinement des coordonnées atomiques avec coefficients d'agitation thermique isotropes et individuels aboutit à $R = 0,056$ (Tableau 3) pour la formule Nb₇₈Fe₄₀Si₈₀.*

4. Description de la structure

L'examen de la structure originale de Nb₇₈Fe₄₀Si₈₀, projetée suivant *c* (Fig. 1), fait apparaître un certain

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34644: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

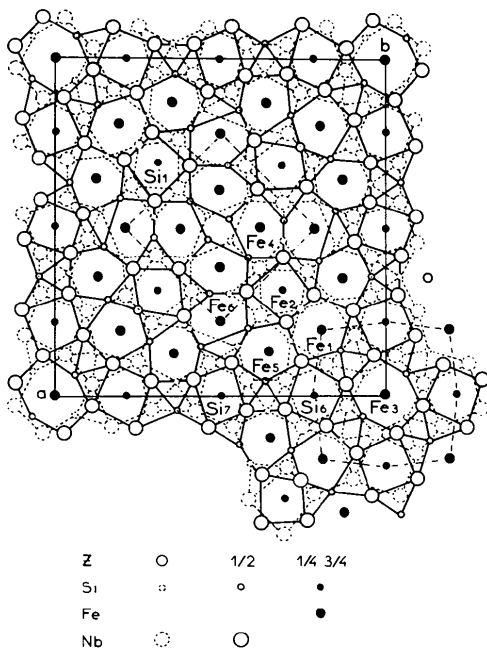


Fig. 1. Projection de Nb₇₈Fe₄₀Si₈₀ sur le plan (001) [Fe(1) = 4Fe + 4Si; Fe(3) = 1Fe + 1Nb; Fe(6) = 7Fe + 1Nb].

nombre d'analogies structurales entre ce composé et les siliciures binaires et ternaires qui sont en équilibre avec lui à 1373 K.

Au centre de la maille, l'assemblage de huit pentagones (quatre en cote $z = 0$ et quatre 'retournés' en cote $z = 0,5$), centrés par des atomes de Fe(4) ($z = 0,25$ et $0,75$), se retrouve dans la maille quadratique de Nb₄Fe₄Si₇, avec rigoureusement les mêmes distributions atomiques (Fig. 2, Tableau 4).

Cette figure est peu déformée puisque la distance Si(1)–Si(1) (Fig. 1) égale à 12,39 Å est voisine du paramètre *a* de Nb₄Fe₄Si₇ ($a = 12,65$ Å).

Huit autres pentagones du même type, centrés par Fe(6), accentuent la ressemblance entre les deux structures.

En outre l'association d'antiprismes d'Archimède de Nb centrés par Si(6) et du site de Fe(3) avec un environnement métalloïdique du type tétraédrique rapproche cette structure de celle de la forme β de Nb₃Si₃, isotype de W₅Si₃ (Parthé, Lux & Nowotny,

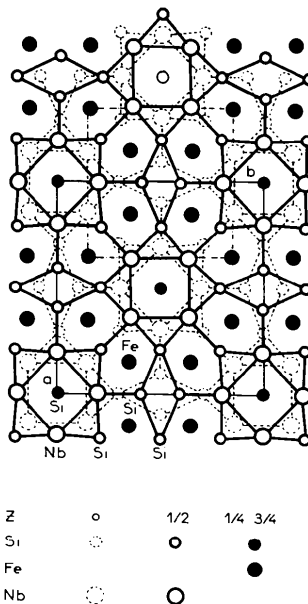


Fig. 2. Projection de Nb₄Fe₄Si₇ sur le plan (001).

Tableau 4. Comparaison des sites Fe(3) et Fe(4) de Nb₇₈Fe₄₀Si₈₀ avec ceux des phases apparentées: Nb₄Fe₄Si₇, Nb₃Si₃β et Nb₄CrSi₃

	Nb ₇₈ Fe ₄₀ Si ₈₀	Nb ₃ Si ₃ β	Nb ₄ CrSi ₃	Nb ₄ Fe ₄ Si ₇																								
Fe(3) (Fe,Nb)	<table border="0"> <tr><td>8Nb</td><td>3,158 (3)</td></tr> <tr><td>2Fe</td><td>2,480 (1)</td></tr> <tr><td>4Si</td><td>2,608 (13)</td></tr> </table>	8Nb	3,158 (3)	2Fe	2,480 (1)	4Si	2,608 (13)	<table border="0"> <tr><td>8Nb</td><td>3,14</td></tr> <tr><td>Nb 2Nb</td><td>2,54</td></tr> <tr><td>4Si</td><td>2,72</td></tr> </table>	8Nb	3,14	Nb 2Nb	2,54	4Si	2,72	<table border="0"> <tr><td>8Nb</td><td>3,098 (4)</td></tr> <tr><td>Cr 2Cr</td><td>2,467 (6)</td></tr> <tr><td>4Si</td><td>2,565 (9)</td></tr> </table>	8Nb	3,098 (4)	Cr 2Cr	2,467 (6)	4Si	2,565 (9)							
8Nb	3,158 (3)																											
2Fe	2,480 (1)																											
4Si	2,608 (13)																											
8Nb	3,14																											
Nb 2Nb	2,54																											
4Si	2,72																											
8Nb	3,098 (4)																											
Cr 2Cr	2,467 (6)																											
4Si	2,565 (9)																											
Fe(4)	<table border="0"> <tr><td>4Nb</td><td>{ 2,985 (5) × 2</td></tr> <tr><td></td><td>{ 2,974 (5) × 2</td></tr> <tr><td>2Fe</td><td>2,480 (1)</td></tr> <tr><td>6Si</td><td>{ 2,418 (13) × 2</td></tr> <tr><td></td><td>{ 2,401 (13) × 2</td></tr> <tr><td></td><td>{ 2,367 (13) × 2</td></tr> </table>	4Nb	{ 2,985 (5) × 2		{ 2,974 (5) × 2	2Fe	2,480 (1)	6Si	{ 2,418 (13) × 2		{ 2,401 (13) × 2		{ 2,367 (13) × 2			<table border="0"> <tr><td>4Nb</td><td>{ 2,97 × 2</td></tr> <tr><td></td><td>{ 2,99 × 2</td></tr> <tr><td>Fe 2Fe</td><td>2,49</td></tr> <tr><td>6Si</td><td>{ 2,42 × 2</td></tr> <tr><td></td><td>{ 2,38 × 2</td></tr> <tr><td></td><td>{ 2,36 × 2</td></tr> </table>	4Nb	{ 2,97 × 2		{ 2,99 × 2	Fe 2Fe	2,49	6Si	{ 2,42 × 2		{ 2,38 × 2		{ 2,36 × 2
4Nb	{ 2,985 (5) × 2																											
	{ 2,974 (5) × 2																											
2Fe	2,480 (1)																											
6Si	{ 2,418 (13) × 2																											
	{ 2,401 (13) × 2																											
	{ 2,367 (13) × 2																											
4Nb	{ 2,97 × 2																											
	{ 2,99 × 2																											
Fe 2Fe	2,49																											
6Si	{ 2,42 × 2																											
	{ 2,38 × 2																											
	{ 2,36 × 2																											

1955). Dans cette dernière structure (Fig. 3), le site cristallographique identique à celui de Fe(3) peut être occupé soit par Nb ($\text{Nb}_5\text{Si}_3\beta$), soit par le chrome, métal proche du fer, dans Nb_4CrSi_3 (Steinmetz, Malaman, Albrecht & Roques, 1976). Le mélange (1Nb + 1Fe) n'est donc par surprenant dans le site Fe(3) de $\text{Nb}_{78}\text{Fe}_{40}\text{Si}_{80}$.

D'autres antiprismes quadratiques de Nb centrés par Si(7), et pentagonaux, centrés par Fe(5) et Fe(1), complètent l'assemblage de cette structure.

Enfin $\text{Nb}_{78}\text{Fe}_{40}\text{Si}_{80}$ présente également certaines analogies structurales avec la phase de Laves NbFe_2 (type MgZn_2). En effet l'examen de la structure de NbFe_2 , projetée sur le plan (110) (Fig. 4), montre qu'elle peut être représentée par un assemblage de colonnes d'antiprismes pentagonaux centrés par des atomes de Fe.

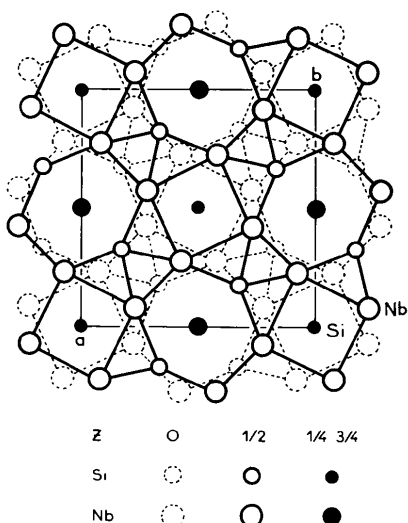


Fig. 3. Projection de $\text{Nb}_5\text{Si}_3\beta$ sur le plan (001).

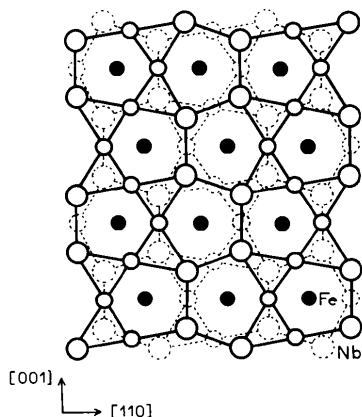


Fig. 4. Projection de NbFe_2 sur le plan (110). Les deux couches de pentagones de Nb-Fe (traits pleins et traits en pointillés) sont séparées par une couche d'atomes de fer (cercles pleins) qui centrent les antiprismes pentagonaux.

5. Domaine d'homogénéité de $\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$

L'étude chimique préliminaire a montré que le siliciure $\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ admet une faible variation de composition. L'existence dans la structure d'un site de multiplicité huit admettant un mélange Fe-Si et de sites de multiplicités deux et huit possédant un mélange Fe-Nb corrobore cette observation.

A partir des résultats de l'étude du cristal de $\text{Nb}_{78}\text{Fe}_{40}\text{Si}_{80}$, l'examen d'une série d'alliages en poudres a permis de définir le domaine d'homogénéité du siliciure. Les résultats de ce travail, rassemblés dans le Tableau 5, montrent que seul le remplissage des sites Fe(3) et Fe(6) doit varier puisque la teneur en silicium reste constante. L'étendue du domaine d'homogénéité est limitée par les compositions $\text{Nb}_{76}\text{Fe}_{42}\text{Si}_{80}$ et $\text{Nb}_{80}\text{Fe}_{38}\text{Si}_{80}$. Les paramètres *a* et *c* de ces alliages ont été affinés par une méthode de moindres carrés à partir des distances réticulaires mesurées sur des clichés de poudres avec un étalon de silicium de haute pureté ($a = 5,4309 \text{ \AA}$ à 293 K).

Les valeurs du paramètre *c* (Tableau 5) fournissent un renseignement supplémentaire au sujet des variations de composition des sites Fe(3) et Fe(6) puisque, dans ces positions cristallographiques, les atomes forment des chaînes parallèles à l'axe [001] caractérisées par des distances métal-métal = *c*/2. Ce paramètre varie très peu et ses valeurs semblent tout à fait incompatibles avec un remplissage du site Fe(3) par

Tableau 5. Détermination du domaine d'homogénéité du siliciure $\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ par l'étude aux RX (rayonnement $\text{K}\alpha$ du Co) d'alliages en poudre recuits à 1373 K pendant 15 jours

Teneur en Si (at. %)	Alliages de départ	Phases identifiées par les RX
40,4	$\text{Nb}_{74}\text{Fe}_{44}\text{Si}_{80}$	$\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ + $\text{Nb}_4\text{Fe}_3\text{Si}_5$
	$\text{Nb}_{76}\text{Fe}_{42}\text{Si}_{80}$	$\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ $a = 23,72$ (3) \AA $c = 4,955$ (7)
	$\text{Nb}_{78}\text{Fe}_{40}\text{Si}_{80}$	$\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ $a = 23,76$ (1) $c = 4,959$ (1)
	$\text{Nb}_{80}\text{Fe}_{38}\text{Si}_{80}$	$\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ $a = 23,78$ (3) $c = 4,960$ (7)
	$\text{Nb}_{82}\text{Fe}_{36}\text{Si}_{80}$	$\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ + $\text{Nb}_3\text{Si}_3\alpha$
38,4	$\text{Nb}_{76}\text{Fe}_{46}\text{Si}_{76}$	$\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ + $\text{NbFeSi}(E)$
	$\text{Nb}_{78}\text{Fe}_{44}\text{Si}_{76}$	$\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ + $\text{NbFeSi}(E)$
	$\text{Nb}_{80}\text{Fe}_{42}\text{Si}_{76}$	$\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ + $\text{NbFeSi}(E)$ + $\text{Nb}_3\text{Si}_3\alpha$
42,4	$\text{Nb}_{76}\text{Fe}_{38}\text{Si}_{84}$	$\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ + NbSi_2
	$\text{Nb}_{78}\text{Fe}_{36}\text{Si}_{84}$	$\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ + NbSi_2
	$\text{Nb}_{70}\text{Fe}_{34}\text{Si}_{84}$	$\text{Nb}_{\sim 2}\text{Fe}_{\sim 1}\text{Si}_{\sim 2}$ + NbSi_2

du niobium pur puisque les distances Nb–Nb sont normalement supérieures à 2,5 Å (2,54 Å dans Nb₅Si₃β) dans ces types d'alliages.

Ces distances métal–métal (2,48 Å) de la structure de Nb₇₈Fe₄₀Si₈₀ sont par ailleurs très voisines de celles caractérisant les chaînes Fe–Fe de Nb₄Fe₄Si₇ (2,49 Å) ou Cr–Cr de Nb₄CrSi₃ (2,47 Å).

Donc, à partir d'une occupation des sites Fe(3) et Fe(6) en fer pur, correspondant à la formule Nb₇₆Fe₄₂Si₈₀ l'alliage au niobium doit être limité et le domaine d'homogénéité ne s'étend pas bien au-delà de la composition des cristaux analysés, comme le confirment les résultats de l'étude cristallographique sur poudres, et la deuxième composition limites Nb₈₀Fe₃₈Si₈₀, doit correspondre pour les deux sites concernés par les substitutions Nb–Fe à un taux d'alliage d'environ 50%.

Les auteurs remercient le Dr H. D. Flack (Université de Genève) pour les conseils qu'il leur a donnés lors de la mise en œuvre du programme *CAMEL JOCKEY* sur l'ordinateur Iris 80 de Nancy.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- FLACK, H. D. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 520–521.
- HENOC, J. (1974). *Application du Programme CØR à la Microanalyse par Sonde Electronique*. Document PEC n° 176, CNET.
- JEITSCHKO, W., JORDAN, A. G. & BECK, P. A. (1969). *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245**, 335–339.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1978). *MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- PARTHÉ, E., LUX, B. & NOWOTNY, H. (1955). *Monatsh. Chem.* **86**, 859–867.
- STEINMETZ, J., ALBRECHT, J. M., ZANNE, M. & ROQUES, B. (1975). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **281**, 831–833.
- STEINMETZ, J., MALAMAN, B., ALBRECHT, J. M. & ROQUES, B. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **282**, 823–825.
- STEINMETZ, J. & STEINMETZ, P. (1979). A paraître.

Acta Cryst. (1979). B35, 2514–2518

Hydrogen Bonding in MgHPO₄·3H₂O (Newberyite)

By F. ABBONA,* R. BOISTELLE AND R. HASER

Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, CNRS, Centre Scientifique de St Jérôme, 13397 Marseille CEDEX 4, France

(Received 31 May 1979; accepted 9 July 1979)

Abstract

The structure of pure synthetic crystals of MgHPO₄·3H₂O (newberyite) [$a = 10.203$ (3), $b = 10.678$ (4), $c = 10.015$ (3) Å, $Z = 8$, space group *Pbca*] was refined to $R = 0.047$ for 1137 non-zero reflections measured on an automatic diffractometer with Cu $K\alpha$ radiation. All H atoms were located on a difference map and included in the refinement. The structure can be described as layers parallel to (010), built up by Mg octahedra sandwiched between phosphate tetrahedra, both running along [001]. These layers are only connected by hydrogen bonds involving the water molecules. The hydrogen-bond system is discussed and the functions of the different water molecules are described. One of them forms a bifurcated hydrogen bond.

* On leave from Istituto di Mineralogia e Cristallografia dell'Università, Via S. Massimo 22, 10123 Torino, Italy.

0567-7408/79/112514-05\$01.00

Introduction

MgHPO₄·3H₂O is found as a mineral (newberyite) and as a constituent of human and animal calculi. The significance of its presence in human urinary stones is still controversial: the question is whether newberyite has its primary origin in stones or, as is more probable, it is a decomposition product of struvite (MgNH₄PO₄·6H₂O), with which it is usually associated (Sücker, 1963; Sutor, 1968; Whitaker, 1968). In felines, on the contrary, newberyite appears to be deposited as such (Sutor, Wooley & Jackson, 1970).

The crystal structure of newberyite, as regards the heavy atoms, was determined by Sutor (1967) on a small elongated fragment of natural crystal from Skipton Caves (Victoria, Australia), but no attempt was made to locate the H atoms; nevertheless some hydrogen bonds were suggested on the basis of O...O contacts.

© 1979 International Union of Crystallography