

We also gratefully acknowledge the skillful technical assistance of Mr H. Karlsson and Mr S. Åhlin, and the guidance of Drs J.-O. Lundgren and J. O. Thomas in questions of computational procedure.

References

- BARGOUTH, M. O. & WILL, G. (1981). ICTP Report. International Centre for Theoretical Physics, Trieste, Italy.
- BECKER, P. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–147.
- BEEVERS, C. A. & LIPSON, H. (1932). *Z. Kristallogr.* **83**, 123–135.
- COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 255–261.
- COPPENS, P. (1985). *Coord. Chem. Rev.* **65**, 285–307.
- COPPENS, P., BOEHME, R., PRICE, P. F. & STEVENS, E. D. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 857–863.
- COPPENS, P. & HALL, M. B. (1982). Editors. *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Sections 5 and 6. New York: Plenum.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DELAPLANE, R. D., TELLGREN, R. & OLOVSSON, I. (1990). *Acta Cryst.* Submitted.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–399.
- EISENSTEIN, M. & HIRSHFELD, F. L. (1983). *Acta Cryst.* **B39**, 61–75.
- FEIL, D. (1986). *Chem. Scr.* **26**, 395–408.
- FENDER, B. E. F., FIGGIS, B. N. & FORSYTH, J. B. (1986). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **404**, 139–145.
- HALL, M. B. (1986). *Chem. Scr.* **26**, 389–394.
- HAREL, M. & HIRSHFELD, F. L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 162–172.
- HERMANSSON, K. (1984). *Acta Univ. Ups. Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups.* No. 744.
- HERMANSSON, K., OLOVSSON, I. & LUNELL, S. (1984). *Theor. Chim. Acta*, **64**, 265–276.
- HIRSHFELD, F. L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 769–781.
- HIRSHFELD, F. L. (1977). *Isr. J. Chem.* **16**, 226–229.
- LARSEN, F. K. & HANSEN, N. K. (1984). *Acta Cryst.* **B40**, 169–170.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- LUNDGREN, J.-O. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1774–1781.
- LUNDGREN, J.-O. (1982). *Crystallographic Computer Programs*. Report UUIC-B13-04-05. Institute of Chemistry, Univ. of Uppsala, Sweden.
- LUNELL, S. (1984). *J. Chem. Phys.* **80**, 6185–6193.
- MASLEN, E. N., RIDOUT, S. C. & WATSON, K. J. (1988). *Acta Cryst.* **B44**, 96–101.
- MASLEN, E. N., WATSON, K. J. & MOORE, F. H. (1988). *Acta Cryst.* **B44**, 102–107.
- MOROKUMA, K. (1971). *J. Chem. Phys.* **55**, 1236–1244.
- O'CONNOR, B. H. & DALE, D. H. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 705–709.
- SEARS, V. F. (1986). *Methods of Experimental Physics*, Vol. 23A, *Neutron Scattering*, edited by K. SKÖLD & D. L. PRICE, pp. 521–550. Orlando: Academic Press.
- STADNICKA, K., GLAZER, A. M. & KORALEWSKI, M. (1987). *Acta Cryst.* **B43**, 319–324.
- THOMAS, J. O. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 819–823.
- THORNLEY, F. R. & NELMES, R. J. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 748–757.
- VAALSTA, T. P. & MASLEN, E. N. (1987). *Acta Cryst.* **B43**, 448–454.
- VARGHESE, J. N. & MASLEN, E. N. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 184–190.
- WATSON, R. E. & FREEMAN, A. J. (1960). *Phys. Rev.* **120**, 1134–1141.
- YAMABE, S. & MOROKUMA, K. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4458–4465.

Acta Cryst. (1990). **B46**, 39–44

Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum

VON KATSUO KATO

Mukizaishitsu Kenkyusho,* 1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 2. Mai 1989; angenommen am 28. Juli 1989)

Abstract

The superspace-group approach formulated for composite crystals by Janner & Janssen [*Acta Cryst.* (1980), **A36**, 408–415] was programmed for computer and applied successfully to the structure refinements of 'LaCrS₃' (La₇₂Cr₆₀S₁₉₂) [Kato, Kawada & Takahashi (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3437–3443] and M₁₀Cu₁₇O₂₉ (M = Bi_{0.031}Ca_{0.564}Sr_{0.405}) [Kato, Takayama-Muromachi, Kosuda & Uchida (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1881–1884]. The structure of 'LaCrS₃' refined to R = 0.056 for 2087 reflections and that of M₁₀Cu₁₇O₂₉ refined to R = 0.028 for 1006 reflections.

* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung (National Institute for Research in Inorganic Materials).

Einleitung

Unter einem Kompositkristall versteht man denjenigen Kristall, dessen Struktur aus mehreren ineinandergreifenden Teilen verschiedener Translationsperioden besteht. Jeder einzelne Teil bildet für sich ein System, das Teilsystem, das die Symmetrie einer bestimmten dreidimensionalen Raumgruppe aufweist. Besitzen die Translationsgitter der Teilsysteme eines Kompositkristalls kein gemeinsames dreidimensionales Teilgitter, so ist der Kompositkristall nicht kommensurabel, andernfalls ist er kommensurabel. Im reziproken Raum gibt es Reflexe, die allein von einem einzigen Teilsystem stammen, aber auch diejenigen, zu denen mehrere oder alle Teilsysteme beitragen.

Da sich die Struktur der einzelnen Teilsysteme, die Teilstruktur, jede für sich getrennt lösen läßt, ist es allgemein nicht schwer, die gesamte Struktur im Grundriß zu bestimmen. Die Verfeinerung einer Teilstruktur kann jedoch meistens nicht getrennt erfolgen, weil die Atomanordnung eines Teilsystems von derjenigen der benachbarten Teilsysteme beeinflußt wird. Eine Verschiebung der Atome eines Teilsystems bewirkt eine Intensitätsänderung nicht nur der eigenen Reflexe dieses Teilsystems, sondern auch der Reflexe der benachbarten Teilsysteme, welche diese Verschiebung veranlaßt haben. Bei einem kommensurablen Kompositkristall läßt sich die gesamte Struktur in bezug auf das allen Teilsystemen gemeinsame Teilgitter beschreiben und verfeinern; es handelt sich hierbei um eine Überstruktur. Für einen nicht kommensurablen Kompositkristall ist es angebracht, die von Janner & Janssen (1980b) vorgeschlagene Methode heranzuziehen, in der er als ein 'Kristall' im mehrdimensionalen Raum betrachtet wird. In Hinblick auf weitere Anwendungsmöglichkeiten hat der Verfasser diese Methode für Computer programmiert und auf zwei Beispiele von Kompositkristallen angewendet. Im folgenden soll vorerst die Handhabung der Methode und dann die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen kurz beschrieben werden. Die aus Janner & Janssen (1980b) zitierten Formeln werden mit (JJ*n*) gekennzeichnet, wobei *n* die Nummer in der Original-Literatur darstellt.

Verfeinerungsmethode

Seien $\mathbf{a}_{\nu 1}, \mathbf{a}_{\nu 2}, \mathbf{a}_{\nu 3}$ sowie $\mathbf{a}_{\nu 1}^*, \mathbf{a}_{\nu 2}^*, \mathbf{a}_{\nu 3}^*$ die realen bzw. die reziproken Basisvektoren des ν -ten Teilsystems. Ein Minimalsystem $\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_{3+d}^*$ mit

$$\mathbf{a}_{3+j}^* = \sum_{i=1}^3 \sigma_{ji} \mathbf{a}_i^*, \quad j = 1, \dots, d, \quad (\text{JJ5})$$

sei so definiert, daß jedes $\mathbf{a}_{\nu i}^*$ mit ganzzahligen Koeffizienten Z_{ik}^ν wie

$$\mathbf{a}_{\nu i}^* = \sum_{k=1}^{3+d} Z_{ik}^\nu \mathbf{a}_k^* \quad (\text{JJ2})$$

ausgedrückt wird und daß alle Reflexe einschließlich Satellitenreflexe ganzzahlig indiziert werden. Die reziproken und die realen Basisvektoren des $(3+d)$ -dimensionalen Raums sind

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_i^* &= (\mathbf{a}_i^*, 0), & i &= 1, 2, 3, \\ \mathbf{a}_{3+j}^* &= (\mathbf{a}_{3+j}^*, \mathbf{b}_j^*), & j &= 1, \dots, d \end{aligned} \quad (\text{JJ3})$$

bzw.

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_i &= (\mathbf{a}_i, - \sum_{j=1}^d \sigma_{ji} \mathbf{b}_j), & i &= 1, 2, 3, \\ \mathbf{a}_{3+j} &= (0, \mathbf{b}_j), & j &= 1, \dots, d. \end{aligned} \quad (\text{JJ4})$$

Ein Atom wird extern mit einem Vektor (\mathbf{x}, \mathbf{t}) dargestellt. \mathbf{x} stellt die dreidimensionalen Atomkoordinaten in dem Teilsystem dar, zu dem das Atom gehört; \mathbf{t} ist ein beliebiger d -dimensionaler Vektor. Unter der Schreibweise (\mathbf{x}, \mathbf{t}) wird ein Spaltenvektor verstanden, in dem die Komponenten von \mathbf{x} und \mathbf{t} hintereinander zusammengefügt sind. Die $(3+d)$ -dimensionale, interne Darstellung eines Atoms x , die sich auf die Basis von (JJ4) bezieht, ergibt sich aus

$$x = P(\mathbf{x}, \mathbf{t}). \quad (1)$$

Hierbei ist P eine $(3+d) \times (3+d)$ -Matrix, deren Inverse P^{-1} durch

$$\begin{aligned} P_{ik}^{-1} &= Z_{ik}^\nu, & i &= 1, 2, 3, \quad k = 1, \dots, 3+d, \\ P_{3+j,i}^{-1} &= -\sigma_{ji}, & i &= 1, 2, 3, \quad j = 1, \dots, d, \\ P_{3+j,3+l}^{-1} &= \delta_{jl}, & j &= 1, \dots, d, \quad l = 1, \dots, d \end{aligned} \quad (2)$$

definiert wird. ν ist die Nummer des Teilsystems, zu dem das Atom gehört. Formel (1) entspricht der Formel (JJ8) in Janner & Janssen (1980b).

Die Strukturfaktorformel für eine modulierte Struktur in mehrdimensionaler Darstellung wurde zuerst von de Wolff (1974) abgeleitet und später von Yamamoto (1982) verallgemeinert. Für einen Kompositkristall kann die Formel wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} F(h) &= \sum_n \sum_m \frac{f_n}{\Delta t_1 \dots \Delta t_d \text{Det}(P)} \\ &\times \int_{\Delta t_1} \dots \int_{\Delta t_d} a_n \exp\{2\pi i h [R_m P(\mathbf{x}, \mathbf{t})_n \\ &+ v_m] - h R_m P B_n (h R_m P)\} dt_1 \dots dt_d. \end{aligned} \quad (3)$$

Hierbei stellt n die Nummer eines Atoms in der asymmetrischen Einheit dar. Die Symmetrie-Operationen $\{R|v\}$ der $(3+d)$ -dimensionalen Raumgruppe sind mit m numeriert. B_n ist eine $(3+d) \times (3+d)$ -Matrix mit den Elementen

$$\begin{aligned} (B_n)_{ij} &= \beta_{ij}, & i, j &= 1, 2, 3, \\ &= 0, & i, j &= 4, \dots, 3+d, \end{aligned} \quad (4)$$

wobei β_{ij} den auf das betreffende Teilsystem bezüglichen (d. h. den gewöhnlichen) Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors darstellt. f_n und a_n sind der Atomformfaktor bzw. die Besetzungswahrscheinlichkeit des n -ten Atoms. h ist ein $(3+d)$ -dimensionaler Zeilenvektor, der sich auf die Basis von (JJ3) bezieht. Die Intervalle der d -fachen Integration werden so gewählt, daß die Integration über eine Periode des Atoms erfolgt. Für ein Atom mit isotropen Temperaturfaktor ist der zweite Term in den geschweiften Klammern durch $T_n \|h\|^2 / 4$ zu ersetzen.

Bei Kompositkristallen ist eine Modulation der Atomlagen auch dann anzunehmen, wenn keine Satellitenreflexe experimentell beobachtet werden. So ist \mathbf{x} kein konstanter Vektor, sondern eine Funktion von \mathbf{t} , die mit einer Fourier-Reihe

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 + \sum_k \{ \mathbf{a}_k \cos[2\pi k P(\mathbf{x}_0, \mathbf{t})] + \mathbf{b}_k \sin[2\pi k P(\mathbf{x}_0, \mathbf{t})] \} \quad (5)$$

dargestellt wird. Der Wellenvektor k ist ein $(3+d)$ -dimensionaler Zeilenvektor auf der Basis von (JJ3). \mathbf{x}_0 , \mathbf{a}_k und \mathbf{b}_k sind dreidimensionale Vektoren des betreffenden Teilsystems. Bei einem Atom in spezieller Lage sind die möglichen Werte von \mathbf{a}_k und \mathbf{b}_k irgendwie eingeschränkt (Janner & Janssen, 1980a). Auch die Besetzungswahrscheinlichkeit sowie die Temperaturfaktorkoeffizienten können gegebenenfalls mit Fourier-Reihen ausgedrückt werden. Die Strukturverfeinerung erfolgt nach der Methode der kleinsten Quadrate, in der die gewichtete Summe von $[|F_c(h)| - |F_s(h)|]^2$ minimalisiert wird.

Interatomare Abstände sind nur dann physikalisch sinnvoll, wenn sie zwischen den Atomen mit gleichem \mathbf{t} -Vektor berechnet werden. Allgemein variieren die Abstände je nach dem Wert des \mathbf{t} -Vektors, den die betreffenden Atome annehmen. Zwischen zwei Atomen gleichen Teilsystems existieren sowohl der minimale als auch der maximale Abstand, während es für zwei Atome verschiedener Teilsysteme nur den ersteren gibt. Bei Aufführung der berechneten Abstände (Tabellen 3 und 6) werden die angewandten Symmetrie-Operationen als dreidimensionale Operationen dargestellt, es handelt sich hierbei um Projektionen ins betreffende Teilsystem. Derartige Projektion ist jedoch nicht möglich, wenn eine Symmetrie-Operation der Raumgruppe ein Atom in ein anderes Atom im anderen Teilsystem überführt (Janner & Janssen, 1980b).

Strukturverfeinerung des 'LaCrS₃'

Die Struktur dieser Verbindung wurde von Kato, Kawada & Takahashi (1977) bestimmt. Obwohl es durchaus möglich war, die Struktur als eine Quasi-Überstruktur zu verfeinern, haben die Autoren darauf verzichtet, um den Charakter als einen Kompositkristall und eine OD-Struktur deutlich zum Ausdruck zu bringen. Über den Chemismus der Verbindung erhoben Otero-Diaz, FitzGerald, Williams & Hyde (1985) einen Einwand gegen die von den obigen Autoren angenommene statistische Besetzung und schlossen, daß die aus der Strukturbestimmung sich ergebende Zusammensetzung La₇₂Cr₆₀S₁₉₂ wahrscheinlich die richtige ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist diese Zusammensetzung angenommen. Ferner sei noch zu erwähnen, daß kürzlich

zahlreiche komplexe Sulfide mit ähnlichen Strukturen synthetisch hergestellt worden sind (Guemas, Rabu, Meerschaut & Rouxel, 1988; Williams & Hyde, 1988; Meerschaut, Rabu & Rouxel, 1989; Oosawa, Gotoh & Onoda, 1989).

Die Kristalldaten sowie die Intensitätsdaten stammen aus der Arbeit von Kato, Kawada & Takahashi (1977). Die Struktur läßt sich im vierdimensionalen Raum behandeln. Als die reziproken Gitterparameter und die σ -Matrix des Minimalystems wurden zugrundegelegt: $a^* = 0,169187$, $b^* = 0,173847$, $c^* = 0,091005 \text{ \AA}^{-1}$, $\cos\alpha^* = 0,005737$, $\cos\beta^* = 0,092375$, $\cos\gamma^* = 0,000964$, $\sigma = (0, 1,67441, \frac{1}{6})$. Die entsprechenden realen Zellparameter errechnen sich zu $a = 5,936$, $b = 5,752$, $c = 11,036 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,33$, $\beta = 95,30$ und $\gamma = 90,02^\circ$. In der Literatur sind die Standardabweichungen der Zellparameter als 0,1% und 0,02° abgeschätzt. Die Struktur besteht aus zwei Teilsystemen mit folgenden Z-Matrizen:

$$\begin{aligned} \text{Teilsystem 1 (LaS)} \quad Z^1 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \text{Teilsystem 2 (CrS}_2) \quad Z^2 &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Die Zellparameter des ersten Teilsystems sind die eben angeführten, die des zweiten sind $a_2 = 5,936$, $b_2 = 3,435$, $c_2 = 11,054 \text{ \AA}$, $\alpha_2 = 93,29$, $\beta_2 = 95,29$, $\gamma_2 = 90,02^\circ$. Die Symmetrie-Operationen der Raumgruppe sind

$$(0,0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) + x, y, z, u; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \bar{u}.$$

Sie als 'Punktlagen' darzustellen, ist zwar kurz und bündig, aber sehr irreführend. Die Atome eines Kompositkristalls sind im vierdimensionalen Raum keineswegs punktförmig. Irreführend ist im gleichen Zusammenhang auch die Bezeichnung einer 'speziellen Lage'. Die hier verwendeten vierdimensionalen Indizes beziehen sich wie folgt auf die dreidimensionalen in der früheren Arbeit:

$$h_1 = h, \quad h_2 = k/3, \quad h_3 = l/6, \quad h_4 = 0$$

$$\text{falls } k \equiv 0 \pmod{3},$$

$$h_1 = h, \quad h_2 = 0, \quad h_3 = (l-k/5)/6, \quad h_4 = k/5$$

$$\text{falls } k \equiv 0 \pmod{5}.$$

Als Wellenvektoren der Atomlagenverschiebung wurden 0001 und 0002 für Teilsystem 1, 0100 und 0200 für Teilsystem 2 angenommen. Die Atomformfaktoren wurden aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. Extinktionskorrektur erfolgte in Anlehnung an Zachariasen (1967, 1968) und Becker & Coppens

(1974, 1975) unter Verwendung einer vereinfachten Formel

$$F_c = sF[(1 + gF^2/\sin 2\theta)^{-1/2} + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta \times (1 + gF^2 \cos^2 2\theta / \sin 2\theta)^{-1/2}]^{1/2} \times (1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta)^{-1/2}$$

mit $2\theta_M = 12,17^\circ$ als Glanzwinkel des Graphit-Monochromators, $g = 1,06(9) \times 10^{-5}$ als freiem Koeffizienten und $s = 34,02(12)$ als Angleichungsfaktor; der minimale Korrekturfaktor war 0,8713. Alle beobachteten Strukturamplituden wurden gleich gewichtet. Die Parameteränderung im letzten Zyklus war höchstens 0,3% der geschätzten Standardabweichung. Die pauschalen R -Werte waren $R = 0,056$ und $wR = 0,064$ für 2087 beobachtete Strukturamplituden.*

Die verfeinerten Werte der Parameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In Tabelle 2 sind die R -Werte von verschiedenen Modellen für verschiedene Reflexklassen aufgelistet. Klasse 1 bzw. 2 enthält diejenigen Reflexe, deren Intensitäten bei fehlender Modulation allein von der betreffenden Teilstruktur abhängen würden. Man ersieht aus der Tabelle, daß die Modulation der ersten Teilstruktur nicht nur auf Reflexklasse 1 sondern auch auf Reflexklasse 2 großen Einfluß ausübt. Dies hängt mit der großen Verschiebung [maximal 0,14(1) Å] des schweren La-Atoms zusammen. Der relativ große R -Wert von 0,074 für Reflexklasse 2 ist zum größten Teil auf die Verzwilligung des Kristalls zurückzuführen, welche die Messung dieser Reflexe erschwert. Eine Differenz-Fouriersynthese ergab $\Delta\rho = -3,9$ bis $4,3 \text{ e \AA}^{-3}$. Die interatomaren Abstände sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Strukturverfeinerung des $M_{10}Cu_{17}O_{29}$

Diese Verbindung ist ein Nebenprodukt der Untersuchungen über Supraleiteroxide im System Bi-Sr-Ca-Cu-O (Takayama-Muromachi, Uchida, Ono, Izumi, Onoda, Matsui, Kosuda, Takekawa & Kato, 1988). Ihre Struktur ist von Kato, Takayama-Muromachi, Kosuda & Uchida (1988) bestimmt und als eine orthorhombische Quasi-Überstruktur verfeinert worden. Auch Siegrist, Schneemeyer, Sunshine, Waszczak & Roth (1988) haben die Strukturen verwandter Verbindungen untersucht. Bei $M_{10}Cu_{17}O_{29}$ mit $M = Bi_{0,031}Ca_{0,564}Sr_{0,405}$ handelt es sich ebenso um einen nicht kommensurablen Kompositkristall aus zwei Teilsystemen. Das erste Teilsystem besteht aus $M_2Cu_2O_3$ und das zweite aus CuO_2 .

* Die Liste der Strukturamplituden sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52182: 13 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Parameterwerte der $LaCrS_3$ -Struktur mit Standardabweichungen in Klammern

	x	y	z
La (Teilsystem 1)			
x_0	0,27747 (11)	0,00001 (13)	0,16244 (4)
a_{0001}	-0,0084 (3)	0,0019 (6)	-0,00031 (15)
b_{0001}	-0,0211 (2)	0,0009 (5)	-0,00008 (13)
a_{0002}	0,0001 (3)	0,0086 (4)	-0,00170 (18)
b_{0002}	-0,0002 (3)	0,0068 (4)	0,00299 (17)
S(1) (Teilsystem 1)			
x_0	0,7675 (4)	-0,0002 (5)	0,10308 (16)
a_{0001}	-0,0006 (11)	-0,001 (2)	-0,0004 (6)
b_{0001}	-0,0069 (12)	0,002 (2)	0,0006 (6)
a_{0002}	-0,0001 (14)	-0,0050 (15)	-0,0005 (7)
b_{0002}	0,0001 (14)	-0,0020 (15)	0,0018 (7)
Cr* (Teilsystem 2)			
x_0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
a_{0100}	-0,0024 (10)	-0,001 (7)	0,0026 (3)
b_{0100}	0	0	0
a_{0200}	0	0	0
b_{0200}	0,0006 (11)	-0,014 (4)	-0,0001 (4)
S(2) (Teilsystem 2)			
x_0	0,56211 (16)	0,2277 (3)	0,37747 (9)
a_{0100}	-0,0023 (11)	0,002 (8)	0,0016 (4)
b_{0100}	-0,0009 (11)	0,003 (7)	0,0000 (4)
a_{0200}	0,0009 (12)	-0,000 (4)	0,0046 (4)
b_{0200}	0,0001 (12)	0,014 (4)	0,0001 (4)
	β_{11}	β_{12}	β_{13}
	β_{22}	β_{23}	β_{33}
La	0,00801 (16)	-0,0013 (2)	0,00029 (5)
	0,0125 (2)	-0,00013 (6)	0,00147 (3)
S(1)	0,0094 (6)	-0,0005 (8)	0,0003 (2)
	0,0107 (7)	-0,0001 (2)	0,00128 (10)
Cr	0,00282 (18)	0,0001 (3)	0,00014 (8)
	0,0128 (12)	0,0002 (2)	0,00103 (6)
S(2)	0,00292 (19)	-0,0005 (4)	0,00028 (10)
	0,0153 (14)	0,0005 (3)	0,00126 (7)

* Besetzungswahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$.

Tabelle 2. Ungewichtete/Gewichtete R -Werte verschiedener Modelle mit (+) oder ohne (-) Modulation für verschiedene Reflexklassen von $LaCrS_3$

Modulation von		1003 Refl. mit	925 Refl. mit	159 Refl. mit
Teilsystem	Teilsystem	$h_2 \neq 0, h_4 = 0$	$h_2 = 0, h_4 \neq 0$	$h_2 = h_4 = 0$
1 (LaS)	2 (CrS ₂)	(Klasse 1)	(Klasse 2)	(Klasse 3)
+	+	0,043/0,046	0,074/0,086	0,044/0,063
+	-	0,054/0,058	0,079/0,090	0,043/0,063
-	+	0,122/0,125	0,191/0,233	0,109/0,114
-	-	0,126/0,130	0,195/0,234	0,109/0,114

Tabelle 3. Ausgewählte interatomare Abstände (Å) im $LaCrS_3$ mit Standardabweichungen in Klammern

	Minimum	Abstand bei $t = 0$	Maximum
La-S(1)	2,943 (12)	2,978 (12)	3,134 (11)
S(1)	2,953 (11)	3,101 (12)	3,140 (12)
S(1 ^m)	2,896 (11)	2,903 (11)	2,948 (11)
S(1 ^{m'})	2,892 (16)	3,013 (17)	3,014 (17)
S(1 ^{m''})	2,899 (16)	2,912 (16)	3,010 (18)
S(2)	2,876 (8)	2,897 (7)	
S(2 ^m)	2,852 (8)	3,004 (11)	
S(2 ^{m'})	2,852 (8)	3,53 (2)	
Cr-S(2)	2,358 (10)	2,386 (10)	2,426 (9)
S(2 ['])	2,38 (3)	2,41 (3)	2,42 (3)
S(2 ^{''})	2,38 (2)	2,39 (2)	2,41 (2)
S(2 ^m)	2,38 (2)	2,41 (2)	2,41 (2)
S(2 ^{m'})	2,38 (3)	2,40 (3)	2,42 (3)
S(2 ^{m''})	2,358 (10)	2,381 (12)	2,426 (9)

Symmetrie-Operationen: (i) $-1+x, y, z$; (ii) $1-x, -y, -z$; (iii) $-\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}+y, z$; (iv) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$; (v) $1-x, -y, 1-z$; (vi) $1-x, 1-y, 1-z$; (vii) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, 1-z$.

Die Kristalldaten sowie die Intensitätsdaten stammen aus Kato, Takayama-Muromachi, Kosuda & Uchida (1988). Die reziproken Gitterparameter und die σ -Matrix des Minimal systems sind $a^* = 0,078059$ (10), $b^* = 0,088148$ (4), $c^* = 0,25618$ (2) Å⁻¹, $\sigma = (0, 0, 1,4169)$. Die entsprechenden realen Zellparameter sind $a = 12,811$ (2), $b = 11,3446$ (5), $c = 3,9035$ (2) Å. Die Z-Matrizen sind

$$Z^1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad Z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Die Zellparameter des zweiten Teilsystems sind $a_2 = 12,811$ (2), $b_2 = 11,3446$ (5) und $c_2 = 2,755$ (2) Å. Die Symmetrie-Operationen sind

$$(0,0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0) + \\ x, y, z, u; \quad x, \bar{y}, \bar{z}, \bar{u}; \quad \bar{x}, y, \bar{z}, \bar{u}; \quad \bar{x}, \bar{y}, z, u.$$

Die vierdimensionalen Indizes beziehen sich wie folgt auf die dreidimensionalen in der früheren Arbeit:

$$h_1 = h, \quad h_2 = k, \quad h_3 = l/5, \quad h_4 = 0$$

$$\text{falls } l \equiv 0 \pmod{5},$$

$$h_1 = h, \quad h_2 = k, \quad h_3 = 0, \quad h_4 = l/7$$

$$\text{falls } l \equiv 0 \pmod{7}.$$

Als Wellenvektoren der Atomlagenverschiebung wurden 0001 und 0002 für das erste Teilsystem, 0010 und 0020 für das zweite angenommen. Die Atomformfaktoren wurden aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. Extinktionskorrektur (Zachariasen, 1967, 1968; Becker & Coppens, 1974, 1975) erfolgte mit der Formel

$$F_c = sF[\cos^2 2\theta_M (1 + g\bar{T}F^2/\sin 2\theta)^{-1/2} + \cos^2 2\theta (1 + g\bar{T}F^2 \cos^2 2\theta / \sin 2\theta)^{-1/2}]^{1/2} \\ \times (\cos^2 2\theta_M + \cos^2 2\theta)^{-1/2},$$

mit $2\theta_M = 12,17^\circ$, $s = 8,883$ (16), $g = 1,18$ (4) $\times 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$ und $\bar{T} = 0,047$ bis $0,102 \text{ mm}$ als den mit Absorption gewichteten mittleren Strahlengängen im Kristall; der minimale Korrekturfaktor war $0,8103$. Die Reflexe wurden ihren Standardabweichungen entsprechend gewichtet. Die Parameteränderungen im letzten Zyklus waren innerhalb 4% der betreffenden Standardabweichungen. Die pauschalen R-Werte waren $R = 0,028$ und $wR = 0,022$ für 1006 beobachtete Strukturamplituden,† das AIC (Akaike, 1973) betrug 7697.

Die verfeinerten Werte der Parameter sind in Tabelle 4 zusammengestellt. In Tabelle 5 sind die R-Werte von verschiedenen Modellen für verschiedene Reflexklassen aufgeführt. Die R-Werte des

† Siehe vorgehende Fußnote.

Tabelle 4. Parameterwerte der $M_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ -Struktur mit Standardabweichungen in Klammern

	x	y	z
<i>M</i> (Teilsystem 1)			
x_0	0,13057 (3)	0	0
a_{0001}	-0,0010 (12)	0	0
b_{0001}	0	0,00493 (13)	-0,002 (7)
a_{0002}	-0,00006 (17)	0	0
b_{0002}	0	-0,0007 (12)	0,0094 (4)
<i>Cu</i> (1) (Teilsystem 1)			
x_0	0	0,33415 (3)	0
a_{0001}	0	-0,0012 (12)	0
b_{0001}	-0,0042 (5)	0	0,011 (9)
a_{0002}	0	0,0002 (4)	0
b_{0002}	0,001 (2)	0	0,0011 (14)
<i>O</i> (1) (Teilsystem 1)			
x_0	0	0,16725 (19)	0
a_{0001}	0	0,003 (4)	0
b_{0001}	-0,004 (2)	0	0,049 (3)
a_{0002}	0	0,0006 (15)	0
b_{0002}	-0,002 (2)	0	0,003 (6)
<i>O</i> (2)* (Teilsystem 1)			
x_0	0	0	$\frac{1}{2}$
a_{0001}	0	0	0
b_{0001}	0	0	0,038 (15)
a_{0002}	0	0	0
b_{0002}	0	0	0,002 (7)
<i>Cu</i> (2)* (Teilsystem 2)			
x_0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
a_{0010}	0	0	-0,032 (4)
b_{0010}	0	0	0
a_{0020}	0	0	0
b_{0020}	0	0	0,0059 (8)
<i>O</i> (3) (Teilsystem 2)			
x_0	$\frac{1}{2}$	0,63599 (18)	$\frac{1}{2}$
a_{0010}	-0,0247 (4)	0	-0,021 (9)
b_{0010}	0	0,0035 (17)	0
a_{0020}	0	-0,0030 (7)	0
b_{0020}	-0,007 (2)	0	0,022 (3)
	β_{11}	β_{12}	β_{13}
	β_{22}	β_{23}	β_{33}
<i>M</i>	0,00129 (3)	0	0
	0,00139 (3)	0,0021 (4)	0,0145 (3)
<i>Cu</i> (1)	0,00241 (6)	0	0,0005 (5)
	0,00052 (3)	0	0,004 (2)
<i>O</i> (1)	0,0033 (3)	0	0,007 (2)
	0,0007 (3)	0	-0,023 (4)
<i>O</i> (2)	0,0039 (2)	0	0
	0,00049 (14)	0	-0,005 (14)
<i>Cu</i> (2)	0,00191 (2)	0	0
	0,00093 (2)	0	0,073 (2)
<i>O</i> (3)	0,0020 (4)	0	0,002 (3)
	0,00121 (19)	0	0,084 (5)

* Relative Besetzungswahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$.

Tabelle 5. Ungewichtete/Gewichtete R-Werte verschiedener Modelle mit (+) oder ohne (-) Modulation für verschiedene Reflexklassen von $M_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$

Modulation von	529 Refl. mit	356 Refl. mit	121 Refl. mit
Teilsystem	Teilsystem	Teilsystem	Teilsystem
1 ($M_2\text{Cu}_2\text{O}_3$)	2 (CuO_2)	3 (CuO_2)	4 (CuO_2)
	$h_3 \neq 0, h_4 = 0$	$h_3 = 0, h_4 \neq 0$	$h_3 = h_4 = 0$
	(Klasse 1)	(Klasse 2)	(Klasse 3)
+	0,028/0,020	0,029/0,017	0,027/0,027
+	0,045/0,049	0,101/0,072	0,061/0,061
-	0,090/0,062	0,123/0,124	0,034/0,032
-	0,103/0,076	0,156/0,142	0,066/0,064

endgültigen Modells sind für alle Reflexklassen praktisch gleich. Zum Vergleich wurde die Verfeinerung als eine Quasi-Überstruktur unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Es ergaben sich $R = 0,026$, $wR = 0,020$ und $\text{AIC} = 7734$. Das vorliegende

Tabelle 6. *Ausgewählte interatomare Abstände (Å) im $M_{10}Cu_{17}O_{29}$ mit Standardabweichungen in Klammern*

	Minimum	Abstand bei $t = 0$	Maximum
$M-O(1)$	2,49 (3)	2,55 (4)	2,57 (4)
$O(1')$	2,49 (3)	2,55 (4)	2,57 (4)
$O(2'')$	2,43 (5)	2,46 (4)	2,70 (6)
$O(2)$	2,43 (5)	2,46 (4)	2,70 (6)
$O(3''')$	2,33 (2)	2,48 (2)	
$O(3'')$	2,33 (2)	2,81 (2)	
$O(3''')$	2,33 (2)	2,81 (2)	
$O(3''')$	2,33 (2)	2,48 (2)	
$Cu(1)-O(1)$	1,84 (6)	1,84 (6)	1,94 (4)
$O(1''')$	1,770 (14)	2,144 (18)	2,145 (21)
$O(1''')$	1,770 (14)	2,144 (18)	2,145 (21)
$O(2''')$	1,866 (13)	1,892 (16)	1,896 (7)
$Cu(2)-O(3'')$	1,785 (16)	1,861 (18)	2,000 (18)
$O(3'')$	1,785 (16)	1,931 (18)	2,000 (18)
$O(3''')$	1,785 (16)	1,861 (18)	2,000 (18)
$O(3''')$	1,785 (16)	1,931 (18)	2,000 (18)

Symmetrie-Operationen: (i) $-x, -y, z$; (ii) $x, y, -1+z$; (iii) $x, -\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$; (iv) $x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; (v) $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}-z$; (vi) $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$; (vii) $-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (viii) $-x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (ix) $x, 1-y, -z$; (x) $x, 1-y, 1-z$.

Modulationsmodell hat 32 freie Lageparameter und 22 freie thermale Parameter. Beim Quasi-Überstrukturmodell sind sie jeweils 36 und 96. Das Modulationsmodell hat sich also wegen der Ökonomie von freien Parametern als das bessere erwiesen.

Die interatomaren Abstände sind in Tabelle 6 aufgeführt. Berechnet man sie für ein Modell ohne Modulation, in dem die Atome die in Tabelle 4 unter x_0 aufgeführten festen Koordinaten besitzen, so ergibt sich ein kurzer Minimalabstand $M-O(3)$ 2,173 (7) Å. Wie bereits in Kato, Takayama-Muromachi, Kosuda & Uchida (1988) bemerkt, werden die Atome so verschoben, daß zu kurze Abstände vermieden werden.

Frau Dr M. Onoda danke ich für die Anregung zu dieser Veröffentlichung und für den Hinweis auf

wichtige Literatur über Sulfide. Ihr und den Herren Doktoren T. Takahashi (z. Z. an der Firma 3M) und A. Yamamoto danke ich für wertvolle Diskussionen. Herr Dr Yamamoto überließ mir freundlicherweise die Intensitätsdaten von Thioharnstoff und Pyrrhotit, wofür ich mich zu Dank verpflichtet fühle. Diese Daten dienten zum Programmtest im früheren Stadium.

Literatur

- AKAIKE, H. (1973). *Second International Symposium on Information Theory*, herausgegeben von B. N. PETROV & F. CSAKI, S. 267–281. Budapest: Akademiai Kiado.
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–147, 148–153.
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
- GUEMAS, L., RABU, P., MEERSCHAUT, A. & ROUXEL, J. (1988). *Mater. Res. Bull.* **23**, 1061–1069.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JANNER, A. & JANSSEN, T. (1980a). *Acta Cryst.* **A36**, 399–408.
- JANNER, A. & JANSSEN, T. (1980b). *Acta Cryst.* **A36**, 408–415.
- KATO, K., KAWADA, I. & TAKAHASHI, T. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3437–3443.
- KATO, K., TAKAYAMA-MUROMACHI, E., KOSUDA, K. & UCHIDA, Y. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1881–1884.
- MEERSCHAUT, A., RABU, P. & ROUXEL, J. (1989). *J. Solid State Chem.* **78**, 35–45.
- OOSAWA, Y., GOTOH, Y. & ONODA, M. (1989). *Chem. Lett. S.* 523–524.
- OTERO-DIAZ, L., FITZGERALD, J. D., WILLIAMS, T. B. & HYDE, B. G. (1985). *Acta Cryst.* **B41**, 405–410.
- SIEGRIST, T., SCHNEEMEYER, L. F., SUNSHINE, S. A., WASZCZAK, J. V. & ROTH, R. S. (1988). *Mater. Res. Bull.* **23**, 1429–1438.
- TAKAYAMA-MUROMACHI, E., UCHIDA, Y., ONO, A., IZUMI, F., ONODA, M., MATSUI, Y., KOSUDA, K., TAKEKAWA, S. & KATO, K. (1988). *Jpn J. Appl. Phys.* **27**, L365–L368.
- WILLIAMS, T. B. & HYDE, B. G. (1988). *Acta Cryst.* **B44**, 467–474.
- WOLFF, P. M. DE (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 777–785.
- YAMAMOTO, A. (1982). *Acta Cryst.* **A38**, 87–92.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.