

Die Kristallstruktur von $\text{TiP}_{0.63}$

H. BÄRNIGHAUSEN, M. KNAUSENBERGER UND G. BRAUER

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, 78 Freiburg (Breisgau), Albertstrasse 21, Deutschland

(Eingegangen am 12. Oktober 1964)

The crystal structure of Ti_5P_3 , a new phase with a noticeable homogeneity range, was solved with the use of a single crystal with the composition $\text{TiP}_{0.63}$. The X-ray data (Mo $K\alpha$ -radiation) were taken from integrated equi-inclination Weissenberg photographs and from integrated Buerger precession patterns. $\text{TiP}_{0.63}$ crystallizes in the Mn_5Si_3 -type (space group $P6_3/mcm$). The lattice parameters of the hexagonal cell are $a = 7.2381 \pm 0.0005$, $c = 5.088 \pm 0.003$ Å. The refinement of the positional and thermal parameters was carried out with the aid of Fourier and difference-Fourier syntheses and led to a final reliability index of 4.1 % for the 324 observed reflexions. The structure of the alloy-like titanium phosphide may be compared with the so called Nowotny phases. In addition there exists a close relationship to some phosphides of other transition elements. In these phosphide structures a tetrakaidecahedral arrangement of nine metal atoms occurs around the phosphorus atom.

1. Einleitung

In einer vorläufigen Mitteilung berichteten Brauer, Gingerich & Knausenberger (1964) über ein neues Titanphosphid Ti_5P_3 , dessen strukturelle Zugehörigkeit zum Mn_5Si_3 -Typ durch Auswertung integrierter, mit Cu $K\alpha$ -Strahlung aufgenommener Weissenberg-Filme gesichert werden konnte. Das Strukturmodell liess sich jedoch nicht weiter als bis zu einem Zuverlässigkeitsindex $R = 0,2$ verfeinern, da offenbar die vorliegenden Röntgeninterferenzdaten infolge starker Absorption erheblich verfälscht waren. Eine genaue Strukturbestimmung schien aber aus folgendem Grunde geboten: Nach Knausenberger, Brauer & Gingerich (1965) besitzt Ti_5P_3 ein merkliches Homogenitätsgebiet, das sich von der Idealformel $\text{TiP}_{0,6}$ ausgehend nach der phosphorreichereren Seite hin erstreckt. Es blieb nun zu klären, ob die Phasenbreite durch Leerstellen im Teilgitter der Titanatome entsteht oder ob sie durch Aufnahme zusätzlicher Phosphoratome in charakteristische Gitterlücken des Mn_5Si_3 -Typs verursacht wird. Für beide Möglichkeiten finden sich in der Literatur bei den eng verwandten Nowotny-Phasen Vorschläge, ohne dass bisher ein vollgültiger struktureller Beweis in diesem oder jenem Sinne erbracht worden wäre. (Bezüglich Literaturangaben und näherer Einzelheiten sei auf eine zusammenfassende Arbeit von Aronsson (1960a) verwiesen).

2. Experimentelles und Kristalldaten

Über die präparative Darstellung und über die chemische Analyse von Titanphosphiden, unter denen sich auch die Phase Ti_5P_3 befindet, berichteten Knausenberger, Brauer & Gingerich (1965) an anderer Stelle. Der zur vorliegenden röntgenographischen Untersuchung verwendete Einkristall liess sich aus einer vorsichtig zerstoßenen Probe der Zusammensetzung $\text{TiP}_{0,68 \pm 0,04}$ isolieren, die zuvor im elektrischen Lichtbogen unter Argon als Schutzgas kurzzeitig über den Schmelz-

punkt erhitzt worden war ('Knopfschmelzen'). Da die Probe sicherlich nicht völlig homogen erstarrte – sie befand sich während des Schmelzvorganges und während der Abkühlung auf einer wassergekühlten Kupferplatte – braucht die Zusammensetzung des Einkristalls nicht streng mit der oben genannten übereinstimmen. Der Querschnitt des äusserlich schlecht ausgebildeten, stäbchenförmigen Einkristalls schwankte zwischen 0,01 und 0,013 cm, so dass zur Abschätzung des Absorptionseinflusses in erster Näherung ein zylinderförmiges Modell mit dem Radius $R = 0,0058$ cm zugrunde gelegt werden konnte. Während für Cu $K\alpha$ -Strahlung infolge des hohen linearen Absorptionskoeffizienten das Produkt $\mu \cdot R$ ca. 4,7 beträgt und sich damit die Absorption gemäss der Tabelle von Bond (1959) ausserordentlich stark mit dem Beugungswinkel ändert, ist bei Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\mu \cdot R = 0,55$) der Absorptionseinfluss unerheblich. Zur Strukturverfeinerung dienten daher ausschliesslich die mit Mo $K\alpha$ -Strahlung gewonnenen Interferenzintensitäten. Letztere erhielten wir in Form relativer Intensitäten durch Photometrieren integrierter Weissenberg-Aufnahmen und integrierter Buerger-Präzessionsdiagramme, wobei uns das Schnellphotometer der optischen Werke Jena und die Einkristallgoniometer der Firma Enraf-Nonius, Delft, zur Verfügung standen. Um alle Reflexe im linearen Bereich der Schwärzungskurve messen zu können, wurde jede Schicht des reziproken Gitters unter Abstufung der Belichtungszeit (Faktor 3) dreimal exponiert (multiple exposure technique). Die Intensitäten der sehr schwachen Reflexe liessen sich allerdings nur auf den zugehörigen nichtintegrierten Aufnahmen durch Vergleich mit einer Intensitäts-Schwärzungs-Skala schätzen und sind daher weniger genau (vgl. die Reflexe mit $F_0 < 10$ in Tabelle 2). Zur Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur der gemessenen Intensitäten verwendeten wir die in Abschnitt 5 aufgeführten Rechenprogramme.

Im einzelnen wurden folgende Schichten des reziproken Gitters aufgenommen: Äquator $hk(0)$, 1.

Schichtlinie ($hk1$) und 2. Schichtlinie ($hk2$) in der Weissenberg-Kamera nach dem 'equi-inclination'-Verfahren bei Drehung des Kristalls um seine Längsachse (c -Achse); die Schichten ($h0l$), ($h1l$), ($h2l$) und ($h3l$) in der Präzessionskamera unter Beibehaltung der Kristalljustierung durch Übernahme des Goniometerkopfes. Die Datensätze von beiden Kameratypen ergänzten sich in willkommener Weise und gestatteten insbesondere die experimentelle Bestimmung der Angleichungsfaktoren (scale factors) zwischen den einzelnen Schichten, da genügend viele Reflexe verschiedener Schichten des einen Datensatzes jeweils in einer einzigen Schicht des anderen enthalten waren. Von den 72 möglichen Reflexpaaren eigneten sich 52 zur Ableitung der Angleichungsfaktoren, die anderen waren zu intensitätsschwach. Die Gesamtzahl der auf den angefertigten Filmen überhaupt möglichen, kristallographisch ungleichwertigen Interferenzen betrug 381; von diesen lagen 57 unterhalb der Grenze der Wahrnehmbarkeit (in Tabelle 2 gekennzeichnet durch Auslassung des F_0 -Wertes). Die Strukturformeln F_0 der übrigen 324 Reflexe brachten wir zunächst mit Hilfe der Angleichungsfaktoren auf eine gemeinsame, wenn auch noch relative Basis und vollzogen später parallel zur Strukturverfeinerung den Anschluss an die absoluten Werte durch Vergleich mit den berechneten Strukturformeln F_c .

Die hexagonale Symmetrie von Ti_5P_3 sowie die Laue-Symmetriegruppe $6/mmm$ ging unmittelbar aus dem charakteristischen Interferenzbild der Weissenberg-Aufnahmen hervor. Da das Präzessionsdiagramm der Schicht ($h0l$) nur Interferenzen mit geradzahligem l -Index zeigte, sonst aber keine weiteren systematischen Auslöschungen beobachtet wurden, kamen als Raumgruppen zunächst $P6_3/mcm$, $P6_3cm$ oder $P\bar{6}c2$ in Frage. Von diesen erwies sich im Verlaufe der weiteren Strukturauflösung die Raumgruppe mit der höchsten Symmetrie $P6_3/mcm$ als zutreffend.

Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten a wurde ein Drehkristalldiagramm um $[001]$ mit Cu $K\alpha$ -Strahlung bei asymmetrischer Filmeinlage nach Straumanis aufgenommen. Die Auswertung der Äquatorinterferenzen ($hk0$) im Rückstrahlbereich ergab bei graphischer Extrapolation nach Nelson & Riley (1945) den Wert $a = 7,2381 \pm 0,0005 \text{ \AA}$. Die Gitterkonstante c , für die keine direkte Messung vergleichbarer Genauigkeit möglich war, wurde nach sorgfältiger Bestimmung des c/a -Verhältnisses auf dem Präzessionsdiagramm der $h0l$ -Reflexe zu $c = 5,088 \pm 0,003 \text{ \AA}$ berechnet ($c/a = 0,7030$). Legt man für den Inhalt der Elementarzelle die aus der Strukturverfeinerung folgende Formel $Ti_{10}P_{6,3}$ zugrunde, so stimmt die aus dem Zellvolumen $230,85 \text{ \AA}^3$ berechnete Dichte $4,856 \text{ g.cm}^{-3}$ gut mit der pyknometrisch ermittelten Dichte $4,85 \text{ g.cm}^{-3}$ überein.

3. Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Der Formeltyp, die hexagonale Symmetrie des Gitters und die Grösse der Gitterkonstanten liessen vermuten,

dass Ti_5P_3 im Mn_5Si_3 -Typ (Aronsson, 1960b) kristallisiert. Die Annahme wurde noch unterstrichen durch die periodische Wiederholung der Intensitätsverteilung auf den Schichten des reziproken Gitters senkrecht zur c -Achse, und zwar stimmen jeweils korrespondierende $hk0$ - und $hk4$ -Reflexe, $hk2$ - und $hk6$ -Reflexe sowie korrespondierende hkl -Reflexe der ungeradzahlig-schichten ($l = 2n + 1$) überein. Diese charakteristischen Parallelen im Intensitätsverlauf lassen sich nur durch eine Verteilung sämtlicher Atome der Elementarzelle auf Punktlagen mit den festen z -Parametern 0 , $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$ erklären, wie sie im Mn_5Si_3 -Typ vorliegen. Die endgültige Sicherung des Strukturtyps erbrachte der Vergleich zwischen experimentell ermittelten und berechneten Strukturformeln, wobei zu den Berechnungen die bekannten Atomlageparameter von Mn_5Si_3 dienten.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, scheiterte der Versuch, die Struktur zu verfeinern, zunächst daran, dass die mit Cu $K\alpha$ -Strahlung gewonnenen Interferenzdaten trotz Absorptionskorrektur für den angenähert zylinderförmigen Einkristall zu ungenau waren. Demgegenüber gestatteten die mit Mo $K\alpha$ -Strahlung registrierten Reflexe des gleichen Kristalls auch ohne Berücksichtigung der Absorption eine weitgehende Verfeinerung, und es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, dass der letztgenannte Datensatz bei Verwendung der von Brauer, Gingerich & Knausenberger (1964) angegebenen Atomparameter schon einen erheblich besseren Zuverlässigkeitsindex ergab ($R = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_c| = 0,13$), obwohl wegen der kürzeren Wellenlänge eine beträchtliche Zahl hochindizierter Reflexe darin enthalten war.

Nach Verfeinerung der freien x -Parameter von Ti und P, die wir mit Hilfe einer Fourier- und einer Differenzfourier-synthese (Cochran, 1951b) unter Einschluss sämtlicher Reflexe ausführten, sank der R -Wert auf $0,08$ ab. In diesem Stadium fiel beim kritischen Vergleich der Strukturformeln F_0 und F_c auf, dass die Zahlenpaare bei den Reflexen mit ungeradzahligem l -Index wesentlich besser übereinstimmten als bei den übrigen Reflexen und dass in der letztgenannten Gruppe die positiven F_c -Werte fast alle kleiner, die Beträge der negativen F_c -Werte dagegen meist grösser als die zugehörigen F_0 -Werte waren. Die Erklärung hierfür liegt auf der Hand: In der Elementarzelle müssen noch weitere Atome enthalten sein, die bisher bei den Strukturformelberechnungen nicht berücksichtigt worden sind. Da der Strukturformelbeitrag der fehlenden Atome offenbar stets positiv ist, können sich diese nur auf einer Punktlage befinden, die den Ursprung der Elementarzelle einschliesst (zweizählige Punktlage (b) der Raumgruppe $P6_3/mcm$).

In der Tat zeigte eine zweite Differenzfouriersynthese im Nullpunkt der Zelle ein Maximum, das sich von den grössten beobachteten Abweichungen des übrigen Zahlenfeldes etwa um den Faktor 8 unterschied. Gleichwohl ist die Zahl der Elektronen, die dieses Maximum bilden, relativ gering ($2,25 e$). Nimmt

ten Extinktionsfehlern von 300 und 112 angeglichen.

Um Aufschlüsse darüber zu erhalten, ob die Punktlagen (*d*) und (*g*) in Tabelle 1 voll mit den entsprechenden Atomen besetzt sind und um gegebenenfalls Hinweise auf die Bindungsverhältnisse zu gewinnen, berechneten wir eine dritte Differenzfouriersynthese, bei der wir uns auf die Teilprojektion der Elementarzelle längs *c* zwischen $z=0$ und $\frac{1}{2}$ beschränkten und wiederum die Reflexe des Rückstrahlbereichs der Weissenberg-Aufnahmen ausschlossen. Nach Cochran (1951a) gilt für die effektive Elektronenzahl n_0 eines Atoms die Beziehung $n_0 = n_c + \Delta S \Sigma D$. n_c ist die in der Modellrechnung angenommene Elektronenzahl und entspricht im vorliegenden Falle der Ordnungszahl, da bei den Strukturfaktorberechnungen die Atomformfaktoren der neutralen Atome P und Ti verwendet wurden (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962). Die zwischen benachbarten Stützstellen der Differenzfunktion *D* aufgespannte Fläche ΔS betrug $0,018148 \text{ \AA}^2$. Die Summation der Funktionswerte *D* erstreckte sich jeweils über eine angenähert kreisförmige Fläche rings um den Atomschwerpunkt. Zur Abgrenzung der einzelnen Bereiche wählten wir für Ti den Metallradius $1,45 \text{ \AA}$ und für P den Kovalenzradius $1,10 \text{ \AA}$ (vgl. Tabelle 3). Unter diesen Umständen traten in der Projektion bei guter Ausfüllung der gesamten Fläche nur geringe Überlappungen zwischen den Atomen auf. Die Berechnungen ergaben für Ti(1) 21,9 e, für Ti(2) 22,1 e und für P(1) 14,7 e. Auf Grund dieser Zahlen können im Teilgitter der Titanatome keinesfalls Lücken vorliegen, und es ist damit gesichert, dass die Phasenbreite von Ti_5P_3 ausschliesslich durch Einbau zusätzlicher Phosphoratome in Punktlage (*b*) verursacht wird. Das Ergebnis steht im Einklang mit der von Aronsson (1958) ausgesprochenen Hypothese über die mutmassliche Struktur der sogenannten Nowotny-Phasen. Da sich $\text{TiP}_{0,63}$ den letzteren zwanglos an die Seite stellen lässt, konnte erstmals für ein spezielles Beispiel die Modellvorstellung von Aronsson (1958) durch eine genaue Strukturbestimmung bestätigt werden. Die effektiven Elektronenzahlen zeigen ferner, dass in dem neuen Titanphosphid keine nennenswerten ionischen Bindungsanteile vorkommen können; vielmehr dominiert in Übereinstimmung mit der durch hohe Koordinationszahlen ausgezeichneten Kristallstruktur des Mn_5Si_3 -Typs der legierungsartige Charakter.

Tabelle 3. *Interatomare Abstände in $\text{TiP}_{0,63}$ und Atomradien von Ti und P*

Die Genauigkeit der in \AA -Einheiten angegebenen Abstände beträgt etwa $\pm 0,004 \text{ \AA}$.

P(1)–2 Ti(2)	2·487	Ti(1)–2 Ti(1')	2·544
P(1)–4 Ti(1)	2·567	Ti(1)–6 Ti(2)	3·051
P(1)–Ti(2')	2·603	Ti(2)–2 Ti(2'')	3·110
P(1)–2 Ti(2')	2·750	Ti(2)–4 Ti(2'')	3·114
P(1)–2 P(1')	2·984	Ti(1)–3 Ti(1'')	4·179

Metallradius von Ti bei der Koordinationszahl 12 nach Goldschmidt: $1,45 \text{ \AA}$. Kovalenzradius von P ('tetraedrischer Standardradius') nach Pauling: $1,10 \text{ \AA}$.

4. Diskussion der Struktur

Obwohl $\text{TiP}_{0,63}$ in einem gut bekannten Strukturtyp kristallisiert, dessen Besonderheiten schon unter verschiedenen Aspekten diskutiert worden sind (zusammenfassende Darstellung und Literatur bei Schubert, 1964), soll die Struktur an dieser Stelle unter einem weiteren Gesichtspunkt beschrieben werden, da sich hierbei enge Beziehungen zu anderen Übergangsmetallphosphiden ähnlicher Zusammensetzung erkennen lassen. Nach Rundqvist (1962) zeichnen sich die Phosphidstrukturen der Übergangsmetalle mit Phosphorgehalten unter 40 At% ($\text{TiP}_{0,63}$ liegt gerade knapp unter dieser Grenze) dadurch aus, dass niemals P–P-Bindungen vorkommen (die kürzesten P–P-Abstände liegen bei 3 \AA gegenüber einer normalen P–P-Bindung von $2,2 \text{ \AA}$) und dass die Phosphoratome sehr häufig von 9 Metallatomen in Form eines mehr oder weniger deformierten Tetrakaidekaeders umgeben sind. Bei $\text{TiP}_{0,63}$, dem ersten Fall eines Phosphids im Mn_5Si_3 -Typ, findet man die gleichen Strukturmerkmale vor: Der kürzeste Abstand zwischen benachbarten P(1)-Atomen beträgt $2,984 \text{ \AA}$ und ist damit deutlich länger als der mittlere Abstand $2,594 \text{ \AA}$ zwischen einem P(1)-Atom und seinen 9 nächsten Ti-Nachbarn, die ein verzerrtes Tetrakaidekaeder bilden (vgl. Fig. 1). Anschaulich verständlich wird das Koordinationspolyeder des P(1)-Atoms, wenn man sich 6 Ti-Atome zu einem trigonalen Prisma vereinigt denkt, auf dessen Prismenflächen die restlichen 3 Ti-Atome als Polkugeln sitzen. In Tabelle 3 sind die Abmessungen des Polyeders der Fig. 1 zusammengestellt. Während 7 Entfernungen zwischen dem Zentralatom P(1) und den koordinierten Ti-Atomen recht gut mit der Radiensumme von Ti und P ($2,55 \text{ \AA}$) übereinstimmen, weichen die zwei übr-

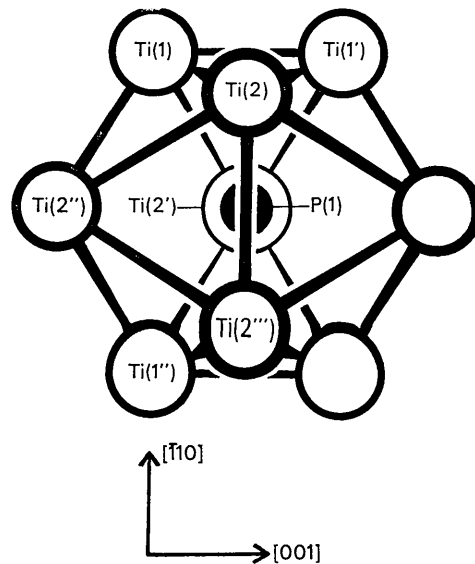


Fig. 1. Koordinationspolyeder des P(1)-Atoms in der Blickrichtung $[110]$. Die Abmessungen des Polyeders, das entsprechend der Punktsymmetrie des Zentralatoms P(1) die Symmetrie mm besitzt, sind in Tabelle 3 aufgeführt.

gen Abstände stärker ab (ca. 8%). Weit grössere Differenzen treten aber bei den Ti-Ti-Abständen auf. Gleichwohl häufen sich die meisten Werte um 3.07 Å, einer Entfernung, die knapp 6% grösser als der Durchmesser eines Titanatoms ist. Der Grund für die starke Verzerrung des Tetrakaidekaeders, bei dem zwei Paare von Dreiecksflächen zu quasiquadratischen Rhomben (z. B. $\text{Ti}(1)\text{-Ti}(2')\text{-Ti}(1'')\text{-Ti}(2'')$ in Fig. 1) entartet sind, liegt darin, dass die Titanatome ihrerseits hohe Koordinationszahlen (14 und 15) anstreben. So lässt sich insbesondere der extrem kurze Ti-Ti-Abstand von 2,544 Å zwanglos aus dem Kasper-Polyeder des Ti(1)-Atoms verstehen. (Vgl. die ausführliche Diskussion bei Aronsson, 1960a).

Die Betrachtung der Struktur vom Standpunkt der Koordination der P(1)-Atome aus ist nun insofern vorteilhaft, als sich diese auf kristallographisch äquivalenten Plätzen befinden, wodurch ein einziges Bauelement, das deformierte Tetrakaidekaeder der Fig. 1, zur Beschreibung der Gesamtstruktur ausreicht. In erster Näherung bilden die Schwerpunkte der Tetrakaidekaeder (also die P(1)-Atome) hexagonale Schichten senkrecht zur c -Achse, wobei die Abfolge der Schichten dem Stapelfolgeschema $\cdots ABAB \cdots$ der hexagonal dichtesten Kugelpackung entspricht. Allerdings weicht das beobachtete c/a -Verhältnis 1,2 beträchtlich vom Idealwert 1,633 ab, da die Polyeder über die infolge starker Verzerrung gebildeten Vierecksflächen besonders eng verknüpft sind, so dass Ketten längs [001] entstehen. Dieser Verknüpfungstyp, den schon Rundqvist (1962) bei Re_2P beobachtet hatte, ist in Fig. 2 anschaulich dargestellt. Man beachte aber, dass nicht etwa isolierte Polyederketten im Gitter vorliegen,

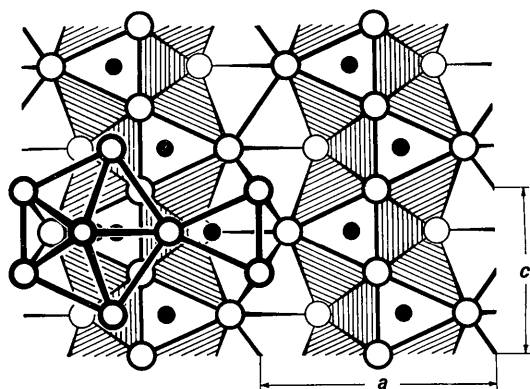


Fig. 2. Teilansicht der Ti_5P_3 -Struktur senkrecht zur a - c -Ebene. Dargestellt sind die Koordinationspolyeder der P(1)-Atome in der von Rundqvist (1962) gewählten Form. Jedes P(1)-Atom (Vollkreis) ist von 9 Ti-Atomen (offene Kreise) umgeben. Allerdings sind bei den Polyedern der durch Schraffierung hervorgehobenen Polyederketten von diesen 9 Ti-Atomen jeweils nur 6 zu sehen; die 3 übrigen Ti-Atome werden von den stark gezeichneten Kreisen gerade verdeckt, da die hier gewählte Blickrichtung streng parallel zur Polyederkante $\text{Ti}(2)\text{-Ti}(2''')$ von Fig. 1 verläuft. Die Verknüpfungspunkte zwischen nichtschraffierten Dreiecken in den Polyederketten sind ausschliesslich Ti(1)-Atome und liegen auf einer dreizähligen Achse. Weitere Erläuterungen im Text.

wie man der Fig. 2 nach vermuten könnte, sondern dass die Tetrakaidekaeder in Wirklichkeit noch über Dreiecksflächen räumlich zusammenhängen. Die Art des Zusammenhalts folgt zwangsläufig aus den Symmetrieelementen der Raumgruppe. Die linke Bildhälfte von Fig. 2 soll einen Eindruck von dieser räumlichen Verknüpfung vermitteln. Hier sind über die durchlaufende Polyederkette noch zwei Polyeder aus unmittelbar benachbarten Ketten gezeichnet. Diese 3 Ketten gruppieren sich um eine dreizählige Achse, auf der die Ti(1)-Atome liegen. Da aber nicht alle Flächen eines Tetrakaidekaeders andere Polyeder berühren – die beiden Dreiecke, welche die Prismenvorderkante $[\text{Ti}(2)\text{-Ti}(2''')$ in Fig. 1 bilden, bleiben frei – entstehen charakteristische Hohlräume im dreidimensionalen Netzwerk, die längs der c -Achse einen durchgehenden Kanal bilden (vgl. Fig. 2). Die Hohlräume sind nahezu ideale Oktaederlücken beträchtlicher Grösse (Kantenlänge 3,11 Å, Entfernung vom Zentrum nach den Eckpunkten 2,20 Å) und können daher leicht weitere Atome aufnehmen. Während bei $\text{TiP}_{0.63}$ im statistischen Mittel nur etwa jede sechste Oktaederlücke von Phosphor [P(2)] besetzt ist, fanden Pötzschke & Schubert (1962) bei der Legierung Ti_3Ga_4 erstmals eine totale Auffüllung der freien Plätze, die freilich mit stärkeren Verschiebungen der Atomparameter verbunden war. Abschliessend sei noch auf eine Arbeit von Wondratschek, Merker & Schubert (1964) hingewiesen, in der die engen strukturellen Beziehungen zwischen dem Mn_5Si_3 -Typ und der Apatit-Struktur diskutiert wurden.

5. Aufstellung der verwendeten Rechenprogramme

Programm zur Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur bei Buerger-Präzessionsdiagrammen, in der Sprache ALGOL verfasst von H. Bärnighausen. Die folgenden Programme schrieb A. v. Plehwe für die Rechenmaschine SIEMENS 2002 nach Vorlagen von H. Bärnighausen: Programm zur Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur bei 'equi-inclination'-Weissenberg-Aufnahmen; Programm zur Berechnung von dreidimensionalen Fouriersynthesen, von Schnitten, Projektionen oder Teilprojektionen; Strukturfaktorprogramm; Programm zur Berechnung von Bindungslängen und -winkeln.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Albrecht v. Plehwe, der durch das Schreiben der Rechenprogramme wesentlich zur rationellen Aufklärung der Struktur beitrug. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte die Röntgenanlagen, die Einkristallgoniometer und das Photometer zur Verfügung.

Literatur

- ARONSSON, B. (1958). *Acta chem. Scand.* **12**, 31.
 ARONSSON, B. (1960a). *Ark. Kemi*, **16**, 379 (insbesondere S. 400 ff.).
 ARONSSON, B. (1960b). *Acta chem. Scand.* **14**, 1414.

- BOND, W. L. (1959). In *International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. II, Tabelle 5.3.5B. Birmingham: Kynoch Press.
- BRAUER, G., GINGERICH, K. & KNAUSENBERGER, M. (1964). *Angew. Chem.* **76**, 187.
- COCHRAN, W. (1951a). *Acta Cryst.* **4**, 81.
- COCHRAN, W. (1951b). *Acta Cryst.* **4**, 408.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, Tabelle 3.3.1A. Birmingham: Kynoch Press.
- KARTHA, G. & AHMED, F. R. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 532.
- KNAUSENBERGER, M., BRAUER, G. & GINGERICH, K. (1965). *J. Less-common Metals*. **8**, 136.
- LIPSON, H. & COCHRAN, W. (1957). *The Determination of Crystal Structures*, p. 308. London: Bell.
- NELSON, J. B. & RILEY, D. P. (1945). *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160.
- PÖTZSCHKE, M. & SCHUBERT, K. (1962). *Z. Metallk.* **53**, 474.
- RUNDQVIST, S. (1962). *Ark. Kemi*, **20**, 67.
- SCHUBERT, K. (1964). *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. S. 305 ff. Berlin, Göttingen, Heidelberg. Springer-Verlag.
- VOS, A. & SMITS, D. W. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1299.
- WONDRATSCHEK, H., MERKER, L. & SCHUBERT, K. (1964). *Z. Kristallogr.* **120**, 393.

Acta Cryst. (1965). **19**, 6

The Crystal Structures of V_2C and Ta_2C *

BY ALLEN L. BOWMAN, TERRY C. WALLACE, JOHN L. YARNELL, ROBERT G. WENZEL AND EDMUND K. STORMS
Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, Los Alamos, New Mexico, U.S.A.

(Received 10 August 1964)

A neutron diffraction study of V_2C and Ta_2C has shown that V_2C has the $L'3$ structure, while Ta_2C has the $C6$ cadmium iodide antitype structure. The Ta_2C space group is $P\bar{3}m1 (D_{3d}^3)$. Two tantalum atoms are in $2(d)$ with $z=0.2537$ and one carbon atom is in $1(a)$.

Introduction

The structures of the metal hemicarbides V_2C , Nb_2C , Ta_2C , Mo_2C and W_2C are listed in modern reviews (Pearson, 1958; Smithells, 1962) as the hexagonal $L'3$ -type structure. This structure requires that one carbon atom be distributed randomly between two equivalent sites. However, it has been shown recently from neutron-diffraction data (Parthé & Sadagopan, 1963) that the carbon distribution in Mo_2C is ordered, resulting in a different structure based on an orthorhombic unit cell. In this work the structures of V_2C and Ta_2C are determined from neutron-diffraction data.

Experimental

The carbide samples were prepared by heating the powdered elements in a graphite crucible in vacuum for several hours. The resulting sintered plugs were pulverized and screened to -325 mesh. Iron which was present as starting material was removed from the V_2C sample by hydrochloric acid extraction. The powders were heated and ground several times, Ta_2C at 1600° and V_2C at 1400° . X-ray powder patterns were taken in a 11.46 cm Debye-Scherrer camera, using copper $K\alpha$ radiation, $\lambda=1.54051$ Å. The lattice parameters were obtained from the back-reflection lines by a least-squares extrapolation (Vogel & Kempster, 1959). Both

patterns were indexed on a hexagonal cell, with $a_0=2.9043 \pm 0.0002$, $c_0=4.5793 \pm 0.0002$ Å for V_2C and $a_0=3.1030 \pm 0.0001$, $c_0=4.9378 \pm 0.0001$ Å for Ta_2C . The vanadium carbide sample had a small VC impurity in its powder pattern and an analyzed composition of $VC_{0.55}$, with <500 ppm oxygen and nitrogen. The V_2C phase thus should have a composition $VC_{0.50}$ (Storms & McNeal, 1962). The tantalum carbide sample had a small tantalum impurity and an analyzed composition of $TaC_{0.42}$, with <500 ppm oxygen and nitrogen. The Ta_2C phase thus should have a composition $TaC_{0.48}$ (Bowman, 1964).

The neutron-diffraction data were obtained at the Los Alamos Omega West Reactor. A monochromatic neutron beam was produced by reflection from an aluminum single crystal. The beam intensity was monitored by means of a thin fission counter. The samples were contained in a parallel-sided holder, made from a null-matrix (Ti-Zr) alloy (Sidhu, Heaton, Zauberis & Campos, 1956) with zero coherent scattering, and were located symmetrically between the incident and scattered beams. The samples intercepted the entire incident beam over the range of scattering angles employed. Soller slit collimators were placed between the monochromator and sample, and between the sample and BF_3 detector.

The data were recorded automatically as number of neutron counts per fixed number of monitor counts, at intervals of 0.2° in 2θ . Several separate runs were made and the results averaged. Calibration runs were made on nickel and niobium monoxide standards. A

* Work done under auspices of the U.S. Atomic Energy Commission.