

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

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

Alle diese Einzelfehler addiert ergeben einen relativen maximalen Fehler

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

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

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

Speziell für $\nu = 70^\circ$

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

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

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

Acta Cryst. (1971). B27, 916

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

VON K. FRANK* UND K. SCHUBERT

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

(Eingegangen am 25. März 1970)

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

Vorbemerkung

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

Beobachtungen zur Konstitution

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

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

* Teil einer Dissertation von K. Frank.

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

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

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

Strukturuntersuchung

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

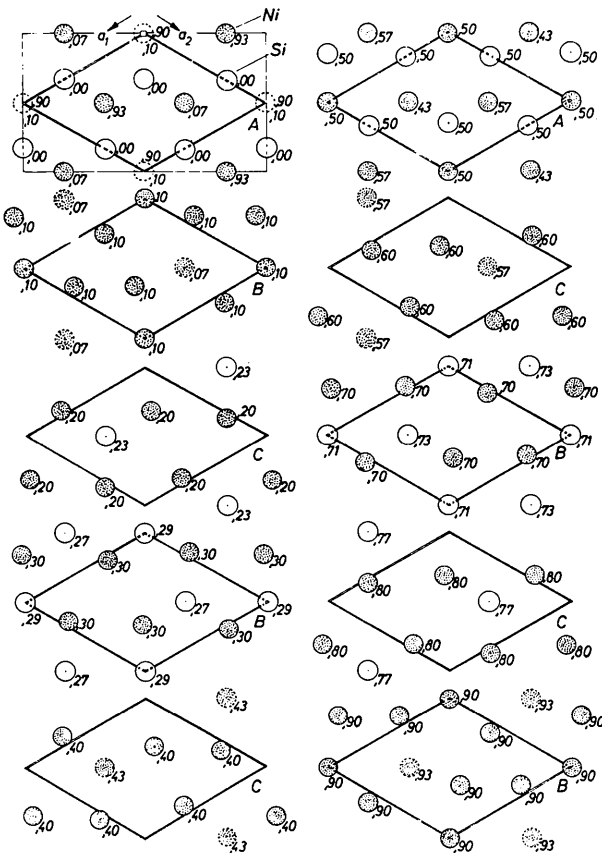


Fig. 1. Kristallstruktur von Ni₃₁Si₁₂: P321, a = 6,67_{1±1}, c = 12,28_{8±2} Å c/a = 1,842. 1Ni(b), 0,0, 0,5; 2Ni(c), 0,0, 0,095; 2 × 2Ni(d), 0,333, 0,667, 0,72; 0,333, 0,667, 0,567; 4 × 6Ni(g), 0,413, 0,079, 0,096; 0,664, 0,962, 1,98; 0,358, 0,034, 0,306; 0,627, 0,936, 0,405; 2Si(c), 0,0, 0,287; 2 ×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

Tabelle 1. Struktur von Ni₃₁Si₁₂

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

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

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

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

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

Diskussion

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

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

3 1 7	6 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -7	13 21 100	1 2 6 15	20 46	1 0 3 11	29 38
3 1 2	7 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -8	13 21 100	1 2 7 16	20 46	1 0 4 12	29 38
3 1 3	8 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -9	13 21 100	1 2 8 17	20 46	1 0 5 13	29 38
3 1 4	9 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -10	13 21 100	1 2 9 18	20 46	1 0 6 14	29 38
3 1 5	10 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -11	13 21 100	1 2 10 19	20 46	1 0 7 15	29 38
3 1 6	11 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -12	13 21 100	1 2 11 20	20 46	1 0 8 16	29 38
3 1 7	12 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -13	13 21 100	1 2 12 21	20 46	1 0 9 17	29 38
3 1 8	13 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -14	13 21 100	1 2 13 22	20 46	1 0 10 18	29 38
3 1 9	14 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -15	13 21 100	1 2 14 23	20 46	1 0 11 19	29 38
3 1 10	15 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -16	13 21 100	1 2 15 24	20 46	1 0 12 20	29 38
3 1 11	16 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -17	13 21 100	1 2 16 25	20 46	1 0 13 21	29 38
3 1 12	17 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -18	13 21 100	1 2 17 26	20 46	1 0 14 22	29 38
3 1 13	18 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -19	13 21 100	1 2 18 27	20 46	1 0 15 23	29 38
3 1 14	19 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -20	13 21 100	1 2 19 28	20 46	1 0 16 24	29 38
3 1 15	20 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -21	13 21 100	1 2 20 29	20 46	1 0 17 25	29 38
3 1 16	21 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -22	13 21 100	1 2 21 30	20 46	1 0 18 26	29 38
3 1 17	22 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -23	13 21 100	1 2 22 31	20 46	1 0 19 27	29 38
3 1 18	23 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -24	13 21 100	1 2 23 32	20 46	1 0 20 28	29 38
3 1 19	24 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -25	13 21 100	1 2 24 33	20 46	1 0 21 29	29 38
3 1 20	25 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -26	13 21 100	1 2 25 34	20 46	1 0 22 30	29 38
3 1 21	26 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -27	13 21 100	1 2 26 35	20 46	1 0 23 31	29 38
3 1 22	27 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -28	13 21 100	1 2 27 36	20 46	1 0 24 32	29 38
3 1 23	28 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -29	13 21 100	1 2 28 37	20 46	1 0 25 33	29 38
3 1 24	29 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -30	13 21 100	1 2 29 38	20 46	1 0 26 34	29 38
3 1 25	30 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -31	13 21 100	1 2 30 39	20 46	1 0 27 35	29 38
3 1 26	31 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -32	13 21 100	1 2 31 40	20 46	1 0 28 36	29 38
3 1 27	32 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -33	13 21 100	1 2 32 41	20 46	1 0 29 37	29 38
3 1 28	33 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -34	13 21 100	1 2 33 42	20 46	1 0 30 38	29 38
3 1 29	34 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -35	13 21 100	1 2 34 43	20 46	1 0 31 39	29 38
3 1 30	35 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -36	13 21 100	1 2 35 44	20 46	1 0 32 40	29 38
3 1 31	36 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -37	13 21 100	1 2 36 45	20 46	1 0 33 41	29 38
3 1 32	37 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -38	13 21 100	1 2 37 46	20 46	1 0 34 42	29 38
3 1 33	38 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -39	13 21 100	1 2 38 47	20 46	1 0 35 43	29 38
3 1 34	39 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -40	13 21 100	1 2 39 48	20 46	1 0 36 44	29 38
3 1 35	40 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -41	13 21 100	1 2 40 49	20 46	1 0 37 45	29 38
3 1 36	41 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -42	13 21 100	1 2 41 50	20 46	1 0 38 46	29 38
3 1 37	42 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -43	13 21 100	1 2 42 51	20 46	1 0 39 47	29 38
3 1 38	43 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -44	13 21 100	1 2 43 52	20 46	1 0 40 48	29 38
3 1 39	44 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -45	13 21 100	1 2 44 53	20 46	1 0 41 49	29 38
3 1 40	45 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -46	13 21 100	1 2 45 54	20 46	1 0 42 50	29 38
3 1 41	46 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -47	13 21 100	1 2 46 55	20 46	1 0 43 51	29 38
3 1 42	47 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -48	13 21 100	1 2 47 56	20 46	1 0 44 52	29 38
3 1 43	48 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -49	13 21 100	1 2 48 57	20 46	1 0 45 53	29 38
3 1 44	49 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -50	13 21 100	1 2 49 58	20 46	1 0 46 54	29 38
3 1 45	50 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -51	13 21 100	1 2 50 59	20 46	1 0 47 55	29 38
3 1 46	51 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -52	13 21 100	1 2 51 60	20 46	1 0 48 56	29 38
3 1 47	52 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -53	13 21 100	1 2 52 61	20 46	1 0 49 57	29 38
3 1 48	53 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -54	13 21 100	1 2 53 62	20 46	1 0 50 58	29 38
3 1 49	54 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -55	13 21 100	1 2 54 63	20 46	1 0 51 59	29 38
3 1 50	55 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -56	13 21 100	1 2 55 64	20 46	1 0 52 60	29 38
3 1 51	56 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -57	13 21 100	1 2 56 65	20 46	1 0 53 61	29 38
3 1 52	57 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -58	13 21 100	1 2 57 66	20 46	1 0 54 62	29 38
3 1 53	58 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -59	13 21 100	1 2 58 67	20 46	1 0 55 63	29 38
3 1 54	59 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -60	13 21 100	1 2 59 68	20 46	1 0 56 64	29 38
3 1 55	60 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -61	13 21 100	1 2 60 69	20 46	1 0 57 65	29 38
3 1 56	61 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -62	13 21 100	1 2 61 70	20 46	1 0 58 66	29 38
3 1 57	62 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -63	13 21 100	1 2 62 71	20 46	1 0 59 67	29 38
3 1 58	63 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -64	13 21 100	1 2 63 72	20 46	1 0 60 68	29 38
3 1 59	64 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -65	13 21 100	1 2 64 73	20 46	1 0 61 69	29 38
3 1 60	65 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -66	13 21 100	1 2 65 74	20 46	1 0 62 70	29 38
3 1 61	66 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -67	13 21 100	1 2 66 75	20 46	1 0 63 71	29 38
3 1 62	67 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -68	13 21 100	1 2 67 76	20 46	1 0 64 72	29 38
3 1 63	68 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -69	13 21 100	1 2 68 77	20 46	1 0 65 73	29 38
3 1 64	69 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -70	13 21 100	1 2 69 78	20 46	1 0 66 74	29 38
3 1 65	70 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -71	13 21 100	1 2 70 79	20 46	1 0 67 75	29 38
3 1 66	71 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -72	13 21 100	1 2 71 80	20 46	1 0 68 76	29 38
3 1 67	72 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -73	13 21 100	1 2 72 81	20 46	1 0 69 77	29 38
3 1 68	73 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -74	13 21 100	1 2 73 82	20 46	1 0 70 78	29 38
3 1 69	74 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -75	13 21 100	1 2 74 83	20 46	1 0 71 79	29 38
3 1 70	75 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -76	13 21 100	1 2 75 84	20 46	1 0 72 80	29 38
3 1 71	76 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -77	13 21 100	1 2 76 85	20 46	1 0 73 81	29 38
3 1 72	77 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -78	13 21 100	1 2 77 86	20 46	1 0 74 82	29 38
3 1 73	78 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -79	13 21 100	1 2 78 87	20 46	1 0 75 83	29 38
3 1 74	79 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -80	13 21 100	1 2 79 88	20 46	1 0 76 84	29 38
3 1 75	80 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -81	13 21 100	1 2 80 89	20 46	1 0 77 85	29 38
3 1 76	81 109	0 3 6	0 9	51 56	3 1 10	10 58	0 5 -82	13 21 100	1 2 81 90	20 46	1 0 78 86	

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

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

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

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

lationenmodell der metallischen Phasen ansehen (Schubert, 1969).

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

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

Literatur

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

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

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

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

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

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

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

Einleitung

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

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

* Auszug aus der Dissertation, München 1969.