

Die Kristallstruktur von $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$

Von

E. Ganglberger*

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Uppsala

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. Oktober 1967)

Die Struktur von $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ wird mit Hilfe von Einkristallmethoden bestimmt und verfeinert. Die Abmessungen der tetragonalen, innenzentrierten Elementarzelle sind: $a = 10,1908$ und $c = 3,6004$ Å. Die Zelle beinhaltet 2 Formeleinheiten, die Raumgruppe ist C_{4h}^2 —I4/m.

The crystal structure of $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ has been determined and refined by single-crystal X-ray methods. The cell dimensions of the tetragonal body-centered unit cell are found to be: $a = 10,1908$ and $c = 3,6004$ Å. The cell content is 2 formula units, the space group is C_{4h}^2 —I4/m.

In einer großen Anzahl von Dreistoffsystemen des allgemeinen Typs T^I — T^{II} —Si** findet man Phasen, welche zum geordneten Anti- PbCl_2 -Typ gehören (E-Phasen)^{1, 2, 3}. Wie das Auftreten der isotypen Phasen ZrCuSi und HfCuSi ³ zeigt, ist es auch möglich, das Eisenmetall durch Kupfer zu ersetzen.

Die Untersuchung der Dreistoffsysteme (V, Nb, Ta)—Cu—Si ergab nur im Fall von Nb—Cu—Si die Bildung einer ternären Phase⁴, welche

* Derzeitige Adresse: Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde, D-7 Stuttgart.

** T^I = Übergangselement der IVa- bzw. Va-Gruppe, T^{II} = Übergangselement der Eisengruppe.

¹ F. X. Spiegel, D. Bardos und P. A. Beck, Trans. AIME **227**, 574 (1963).

² C. B. Shoemaker und D. P. Shoemaker, Acta Cryst. **18**, 900 (1965).

³ E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **98**, 95 (1967).

⁴ E. Ganglberger, Dissertation Univ. Wien 1966.

jedoch nicht zum geordneten Anti-PbCl₂-Typ gehört. Eine Charakterisierung dieser neu aufgefundenen, ternären Phase erschien von Interesse, im besonderen sollte geprüft werden, ob diese Kristallart mit den E-Phasen strukturell verwandt ist.

Experimentelles

Die Herstellung der Proben erfolgte durch Mischen der pulverförmigen Ausgangskomponenten, welche zu Pillen gepreßt und bei 1100° C 15 Stdn. unter gegetertem Argon gesintert wurden. Zur Strukturbestimmung wurden an einem unregelmäßig geformten Einkristall aus einer gesinterten Probe der Zusammensetzung Nb_{0,36}Cu_{0,32}Si_{0,32} die Intensitäten aus *Weissenberg*-Aufnahmen um die kurze *c*-Achse des Kristalls ermittelt, wobei Zr-gefilterte MoK-Strahlung und die Mehrfachfilmmethode angewendet wurden. Zwischen aufeinanderfolgende Filme wurden dünne Eisenfolien eingelegt. Es wurden die Schichtlinien (*hk*0) bis (*hk*3) aufgenommen und die Intensitäten durch visuellen Vergleich mit einer Schwärzungsskala geschätzt.

Für Pulveraufnahmen wurde eine *Guinier*—*Hägg*-Kamera (CrK α ₁, $\lambda = 2,28962 \text{ \AA}$) verwendet, wobei der Probe Silicium ($a = 5,4305 \text{ \AA}$) als Eichsubstanz beigemischt war.

Die Rechenarbeiten wurden auf einer elektronischen Rechenanlage CD 3600 unter Verwendung folgender Programme ausgeführt:

Verfeinerung der Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate: *J. Tegenfeldt*, Uppsala.

Korrektur für *Lorentz*-Polarisations-Faktor, Strukturfaktorenberechnung, *Fourier*-Summationen: *A. Zalkin*, Berkeley, modifiziert von *R. Liminga* und *J. O. Lundgren*, Uppsala.

Verfeinerung der Atomparameter und Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate: *P. K. Gantzel*, *R. A. Sparks* und *K. N. Trueblood*, Los Angeles, modifiziert von *A. Zalkin*, Berkeley, und von *C. I. Brändén*, *R. Liminga* und *J. O. Lundgren*, Uppsala.

Atomabstände: *A. Zalkin*, Berkeley.

Strukturbestimmung

Die *Weissenberg*-Aufnahmen führten auf eine tetragonale, innen-zentrierte Elementarzelle. Als mögliche Raumgruppen ergaben sich C_{4h}⁵ (I4/m), C₄⁵ (I4) oder S₄² (I4). Die durch Ausgleichsrechnung verfeinerten, aus Pulveraufnahmen erhaltenen Gitterparameter sind:

$$a = 10,1908 \pm 0,0007 \text{ \AA}$$

$$c = 3,6004 \pm 0,0005 \text{ \AA}$$

(Die angegebenen Toleranzen sind Standardabweichungen, ein Homogenitätsbereich konnte nicht festgestellt werden.)

Die kurze *c*-Achse und das innerhalb der Fehlergrenze konstante Verhältnis $\frac{F_0(khl)}{F_0(hkl+2)}$ ließen vermuten, daß sich die Atome in $z = 0$ und

$z = 1/2$ befinden. Mit den Intensitätsdaten der nullten und ersten Schichtlinie wurde der *Patterson-Schnitt* $P(xy0)$ berechnet, aus dem sich die Koordinaten der Niob- und Kupferatome ergaben. Eine mit diesen Koordinaten ausgeführte Elektronendichteprojektion $\rho(xy)$ zeigte außer den kräftigen Maxima für Niob- und Kupfer-Atome weitere Maxima, welche Siliciumatomen zugeordnet werden konnten. Mit den aus dieser Projektion erhaltenen Parametern als Ausgangswerten wurde eine Strukturverfeinerung mittels Ausgleichsrechnung durchgeführt. Die Gewichte der einzelnen Reflexe wurden nach *Cruickshank*⁵ mit $w = 1/(a + |F_0| + c|F_0|^2)$ angenommen, wobei die Werte $a = 50,0$ und $c = 0,0059$ eingesetzt wurden.

Die ersten sechs Verfeinerungszyklen wurden unter Zugrundelegung der Raumgruppe C_{4h}^5 ausgeführt, wobei zwei Skalenfaktoren, die Atomkoordinaten und vier individuelle Temperaturfaktoren variiert wurden. Es wurde ein Zuverlässigkeitsindex von 6,8% für 263 beobachtete Reflexe erreicht, und die letzten Verschiebungen waren kleiner als 1% der Standardabweichungen.

Mit Hilfe der Schichtlinien ($hk0$), ($hk1$) und ($hk3$) wurde versucht, eine eventuelle Abweichung der z -Parameter vom Idealwert Null festzustellen. Je drei Verfeinerungszyklen unter Annahme der niedriger symmetrischen Raumgruppen ergaben jedoch keine signifikanten Änderungen der z -Parameter. Eine Abweichung in Richtung auf die niedrigere Symmetrie wäre also mit der Genauigkeit der Beobachtungsdaten nicht nachzuweisen.

Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 1 angeführt.

Die Atomformfaktoren und die Korrekturen für anomale Dispersion wurden den International Tables for X-ray Crystallography⁶ entnommen.

Zu Vergleichszwecken ist die Auswertung einer Pulveraufnahme (Tab. 2) beigegeben, eine Tabelle der F_0 - und F_c -Werte kann erhalten werden.

Strukturbeschreibung

Abb. 1a zeigt eine Projektion der Kristallstruktur entlang der c -Achse. Die Si-Atome sind von dreiseitigen Prismen umgeben, wobei vier Ecken der Prismen von Niobatomen und zwei von Kupferatomen besetzt werden. Jeweils vier solcher Prismen formen eine sternartige Baugruppe, in deren Zentrum sich ein Niobatom befindet, ein weiteres Niob- und ein

⁵ D. W. J. Cruickshank, D. E. Philling, A. Bujosa, F. M. Lovell und M. R. Truter, Computing Methods and the Phase Problem, Oxford 1961, p. 32.

⁶ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.

Tabelle 1. Strukturdaten von $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$
 Raumgruppe: C_{4h}^5 — $I4/m$ $a = 10,1908 \text{ \AA}$, $c = 3,6004 \text{ \AA}$

		x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	B	$\sigma(B)$
8 h	Nb I	0,19576	0,00012	0,12863	0,00012	0	0,473	0,020
2 b	Nb II	0	—	0	—	$\frac{1}{2}$	0,434	0,032
8 h	Cu	0,08164	0,00018	0,39695	0,00019	0	0,750	0,028
8 h	Si	0,4404	0,0004	0,2481	0,0004	0	0,540	0,058

Tabelle 2. Auswertung des Pulverdiagramms von $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$
 (CrK α_1 -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}} \cdot 10^4$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}} \cdot 10^4$	$I_{\text{beob.}}$	$\text{pF}^2 \cdot 10^{-3}$
(110)	251,1	253,4	sss	0,1
(200)	503,7	504,8	sss	2,0
(220)	1009,8	1009,6	s	3,0
(101)	1137,2	1137,2	m	13,8
(310)	1262,4	1262,0	m	{10,8
(130)				{31,5
(211)	1641,9	1642,0	st	{110,0
(121)				{118,0
(400)	2019,6	2019,2	m	50,0
(301)	2146,3	2146,8	ssst	505,0
(330)	2271,2	2271,6	st	240,0
(240)	2523,0	2523,9	st	{1,0
(420)				{318,0
(321)	2651,9	2651,6	ssst	{880,0
(231)				{458,0
(411)	3155,2	3156,4	st	{80,0
(141)				{284,0
(510)	3280,2	3281,1	st	{47,5
(150)				{523,0
(440)	—	4038,4	—	22,0
(002)	4044,2	4044,2	st	496,0
(431)	4167,0	4166,0	s	{35,0
(341)				{21,6
(501)				{0,6
(350)	4291,2	4290,7	s	{14,2
(530)				{24,8
(112)	—	4316,6	—	0,0
(600)	4544,2	4543,1	sss	14,9
(202)	—	4549,0	—	1,8
(251)	4671,8	4670,8	ss	{9,9
(521)				{4,3

Kupferatom sind über den verbleibenden Rechteckseiten des Prismas angeordnet. Die Koordinationszahl der Siliciumatome ist demnach neun,

die Metallatome und ein Siliciumatom besetzen die Ecken eines Tetra-kaidekaeders.

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) in $Nb_5Cu_4Si_4$ und ihre Standardabweichungen
(Nur Abstände kleiner als 3,6 Å sind angegeben)

	Abstand	Standardabweichung	
NbI	— 2 Si	2,598	0,003
	— 2 Si	2,696	0,004
	— 1 Si	2,769	0,005
	— 2 Cu	2,907	0,002
	— 1 Cu	2,966	0,002
	— 1 Cu	2,969	0,002
	— 2 NbII	2,990	0,001
	— 2 NbI	3,251	0,002
	— 2 NbI	3,377	0,002
	— 2 NbI	3,600	0,000
Cu	— 2 Si	2,336	0,003
	— 1 Si	2,369	0,005
	— 4 Cu	2,614	0,002
	— 1 Cu	2,681	0,004
	— 2 NbI	2,907	0,002
	— 1 NbI	2,966	0,002
	— 1 NbI	2,969	0,002
	— 1 Si	3,383	0,005
	— 2 Cu	3,600	0,000
Si	— 2 Cu	2,336	0,003
	— 1 Cu	2,369	0,005
	— 2 NbI	2,598	0,003
	— 1 NbII	2,644	0,005
	— 2 NbI	2,696	0,004
	— 1 NbI	2,769	0,005
	— 1 Cu	3,383	0,005
	— 2 Si	3,600	0,000
NbII	— 4 Si	2,644	0,005
	— 8 NbI	2,990	0,001
	— 2 NbII	3,600	0,000

Der kürzeste Nb—Si-Abstand beträgt 2,60 Å, entspricht also der Radiensumme von Niob und Silicium unter Annahme eines Siliciumradius von 1,17 Å (Kovalenzradius). Die Cu—Si-Abstände sind dagegen mit 2,34 Å um 0,1 Å kürzer als die Radiensumme.

Die Niobatome in der Punktlage 2b (NbII) sind von acht weiteren Nb-Atomen in Form eines Würfels umgeben, 4 Si-Atome befinden sich

über den zur c -Achse parallelen Würfel­flächen; die Niobatome in 8h (NbI) werden von 4 Kupfer-, 6-Niob- und 5 Siliciumatomen umgeben. Die Cu-Atome haben 5 Cu-, 4 Nb- und 3 Si-Atome als Nachbarn. Diese Verteilung steht mit dem Prinzip für gute Raumerfüllung in Einklang, wonach die größere Komponente die Plätze mit höherer Koordinationszahl einnehmen soll.

Tab. 3 gibt die interatomaren Abstände an, Tab. 4 zeigt die Koordinationsverhältnisse in $Nb_5Cu_4Si_4$ und der E-Phase $TiNiSi^2$.

Tabelle 4. Koordinationsverhältnisse in $Nb_5Cu_4Si_4$ und $TiNiSi$ (E)

$Nb_5Cu_4Si_4$:	M	X	$M + X$
NbI	10 (4 Cu + 6 Nb)	5	15
NbII	8	4	12
Cu	9 (5 Cu + 4 Nb)	3	12
Si	9 (6 Nb + 3 Cu)	—	9

$TiNiSi$ (E)	M	X	$M + X$
Ti	10 (4 Ti + 6 Ni)	5	15
Ni	8 (6 Ti + 2 Ni)	4	12
Si	9 (5 Ti + 4 Ni)	—	9

Abb. 1 läßt die Verwandtschaft der Kristallstruktur von $Nb_5Cu_4Si_4$ mit jener der E-Phasen und mit U_3Si_2 erkennen. Es besteht die gleiche Umgebung der Siliciumatome in $Nb_5Cu_4Si_4$ und den E-Phasen. In U_3Si_2 wird dagegen die Umgebung eines Siliciumatoms von 8 Metallatomen und einem Silicium gebildet. Die Verknüpfung der trigonalen Prismen geschieht sowohl in den E-Phasen als auch in $Nb_5Cu_4Si_4$ über die beiden Kanten, welche von den Atomen mit dem größeren Radius besetzt werden, wobei bei den E-Phasen Ketten von (M_6X) auftreten ($M =$ Metall, $X =$ Silicium), während bei $Nb_5Cu_4Si_4$ aus vier derartigen Prismen ein Ring gebildet wird. Diese sternförmigen Baugruppen sind bei U_3Si_2 über gemeinsame Flächen verbunden, bei $Nb_5Cu_4Si_4$ treten sie hingegen isoliert auf und werden von weiteren Baugruppen, welche in der z -Richtung um $c/2$ versetzt angeordnet sind, umgeben. Während bei U_3Si_2 dichtgepackte, nur aus Metallatome aufgebaute Schichten vorkommen, und die Si-Atome in die verbleibenden trigonalen Lücken eingebaut werden, ist $Nb_5Cu_4Si_4$ ebenso wie die E-Phasen eher als dichte Packung von (M_9Si) -Tetra­kaidekaedern anzusprechen.

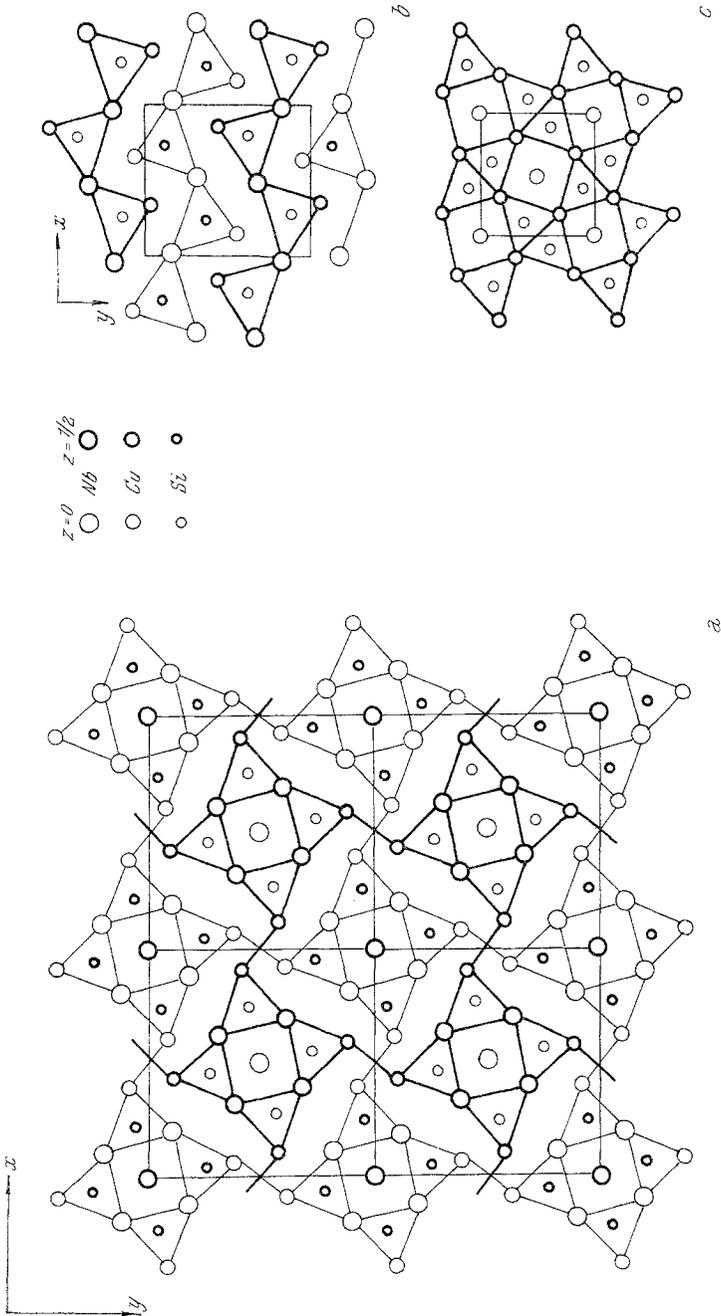


Abb. 1. Projektion auf die (001)-Ebene in a) $Nb_3Cu_4Si_4$, b) $TiNiSi$ (Anti- $PbCl_2$ -Typ, Pnam), c) U_3Si_2

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Struktur von $\text{Nb}_5\text{Cu}_4\text{Si}_4$ eng mit der erst kürzlich von *Rundqvist* ermittelten Nb_7P_4 -Struktur⁷ verwandt ist.

Herrn Prof. *G. Hägg* möchte ich dafür danken, daß er alle experimentellen Mittel des Instituts für anorganische Chemie zur Verfügung stellte. Herrn Prof. *H. Nowotny* danke ich für sein Interesse und Herrn Dr. *S. Rundqvist* bin ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen verpflichtet.

Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium des österreichischen Bundesministeriums für Unterricht ermöglicht und vom Schwedischen Naturwissenschaftlichen Forschungsrat finanziell unterstützt.

⁷ *S. Rundqvist*, Acta Chem. Scand. **20**, 2427 (1966).