

Die Kristallstrukturen von $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ und Ti_4S_5 ($\text{Ti}_{0,81}\text{S}$)*

Von

O. Beckmann, H. Boller und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. April 1970)

Ein durch Sintern hergestelltes Komplexcarbid der Formel $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ läßt sich durch mechanisches Verreiben in eine Form überführen, die ein besonders einfaches Bauprinzip aufweist. Diese Verbindung ($1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$) hat die Gitterparameter: $a = 3,26_5$, $c = 8,53_7$ Å und $c/a = 2,61_5$. Die Atomparameter sind: 2 Ta in 2 d) ($z = 0,141$), 2 S in 2 d) ($z = 0,65$) und C in 1 a) der Raumgruppe $P\bar{3}m1$.

Ein Strukturvorschlag für die bei hoher Temperatur stabile Phase $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ mit den Gitterparametern: $a_H = 3,27_6$, $c_H = 25,6_2$ Å und $c/a = 7,82$, Raumgruppe $R\bar{3}m$ wird gegeben.

Die Struktur von Ti_4S_5 wird aus Einkristallaufnahmen bestimmt. Die Gitterparameter ergeben sich zu: $a = 3,43_9$, $c = 28,9_3$ Å und $c/a = 8,41_3$; die Atomparameter (Raumgruppe $P 6_3/mmc$) sind: 2 Ti in 2 a), 2,6 Ti in 4 e) ($z = 0,105_5$), 3,5 Ti in 4 f) ($z = 0,19_7$), 2 S in 2 b), 4 S in 4 f) ($z = 0,05_2$) und 4 S in 4 f) ($z = 0,64_9$).

The Crystal Structures of $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ and Ti_4S_5 ($\text{Ti}_{0,81}\text{S}$)

A complex carbide with formula $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ prepared by sintering can be transformed by mechanical grinding into a modification having a very simple crystal structure. The lattice parameters of this compound ($1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$) were found to be: $a = 3.26_5$, $c = 8.53_7$ and $c/a = 2.61_5$. The atomic positions are (space group $P\bar{3}m1$):

2 Ta in 2 d) ($z = 0.141$)
2 S in 2 d) ($z = 0.65$)
1 C in 1 a).

A proposal for the atomic arrangement is presented for the high temperature phase $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ with the parameters: $a_H = 3.27_6$, $c_H = 25.6_2$ Å and $c/a = 7.82$, space group $R\bar{3}m$.

The crystal structure of Ti_4S_5 has been determined from single crystal patterns. The lattice parameters are: $a = 3.43_9$, $c = 28.9_3$ Å and $c/a = 8.41_3$.

The atomic positions (space group $P 6_3/mmc$) are: 2 Ti in 2 a), 2,6 Ti in 4 e) ($z = 0.105_5$); 3,5 Ti in 4 f) ($z = 0.19_7$); 2 S in b); 2,4 S in 4 f) ($z = 0.05_2$) and 4 S in 4 f) ($z = 0.64_9$).

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

Auf der Suche nach weiteren Schwefel-haltigen Komplexcarbiden — die H-Phase Nb₂SC wurde kürzlich beschrieben¹ — wurde der Dreistoff: Ta—S—C eingehend untersucht. Zwar konnte in diesem System keine analoge Verbindung beobachtet werden, doch gelang es, mit Hilfe von gesinterten Proben (Quarzröhrchen, 1200° C) ein Komplexcarbid im Gebiete zwischen etwa Ta:S:C = 1:1:1, TaC und Kohlenstoff aufzufinden. Da jedoch in allen diesen Proben noch freier Kohlenstoff vorlag, war anzunehmen, daß diesem Komplexcarbid eine Zusammensetzung TaSC_x (x < 1) zukommt. Das Verhältnis Ta/S = 1 ergab sich unmittelbar aus dem experimentellen Befund. C-arme Ansätze führen allerdings nicht immer zur Bildung des Komplexcarbides, sondern zu Produkten, die neben Ta-Sulfiden (vorzugsweise 2 s-Ta_{1+x}S₂) noch TaC bzw. auch Ta₂C enthielten.

Beim Verreiben von Proben, die hauptsächlich aus obigem Komplexcarbid bestanden, erhält man durch „Verschmieren“ der Teilchen eine deutlich ausgebildete Textur. Diese Beobachtung läßt einen Schichtcharakter vermuten, wie dies von den offensichtlich nahe verwandten Übergangsmetalldisulfiden bekannt ist. Hinsichtlich der Komplexcarbide sei auch auf den ausgeprägt blättchenförmigen Charakter von Ti₃SiC₂² hingewiesen.

Das Verreiben bedingt, wie auch bei anderen Schichtstruktur-Verbindungen beobachtet wird³, eine Änderung in der Kristallstruktur selbst. Allen Tantal-sulfocarbiden ist ein relativ scharfes röntgenographisches Grundmuster gemeinsam, das mit einer hexagonalen pseudokubischen Zelle:

$$a' = 1,88_6, c = 8,53_7 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 4,52_5$$

indiziert werden kann. Röntgenogramme von Proben, die durch fünf-tägiges Tempern bei 1150° C hergestellt worden waren, zeigen, von einigen schwachen diffusen Banden und etwaigen Linien von TaC und Kohlenstoff abgesehen, nur dieses Grundmuster. Eine solche hexagonale Zelle ($a' \sqrt{3}$ entspricht einem Metall—Metallabstand) weist auf eine Schichtstruktur hin, deren Stapelordnung weitgehend regellos ist (random layer structure).

Die Kristallstruktur von 1s-Ta₂S₂C

Nach starkem Verreiben solcher Proben treten auf den Röntgenogrammen außer der oben erwähnten Textur zusätzlich mehr oder minder

¹ O. Beckmann, H. Boller und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 1580 (1968).

² W. Jeitschko und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 329 (1967).

³ J. M. Bijvoet und W. Nieuwenkamp, Z. Kristallogr. **A 86**, 466 (1933).

diffuse Reflexe auf, die zu einer größeren hexagonalen Zelle mit den Abmessungen:

$$a = 3,25_6 (= a' \sqrt{3})$$

$$c = 8,53_7 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 2,61_5$$

führen.

Systematische Auslöschungen werden nicht beobachtet. Da wegen der Anwesenheit von Kohlenstoff keine zuverlässigen Dichtebestimmungen möglich waren, wurden für die Raumerfüllung die Voluminkremente herangezogen. Daraus folgt etwa 1 Formelgewicht Ta₂S₂C in der Elementarzelle.

Für die Intensitätsberechnung wurde eine dichtgepackte Schichtabfolge S—Ta—C—Ta—S zugrunde gelegt. Das Vorliegen von Stapelfehlern senkrecht zur *c*-Achse, das man im Röntgenogramm am diffusen Charakter der Reflexe (*hkl*) mit $h - k \neq 3n$ erkennt, bedingt, daß die beobachteten Intensitäten dieser Reflexe geringer sind als für den ideal geordneten Fall berechnet, und zwar um so ausgeprägter, je größer *l* ist. Nichtsdestoweniger läßt sich die Richtigkeit der Struktur an der Abfolge bestimmter Zonen z. B. (10 $\bar{1}1$), (11 $\bar{2}1$) usw. prüfen.

Die Intensitätsberechnung (vgl. Tab. 1) ergibt folgende Atomparameter:

Raumgruppe $\bar{P}3m1-D_{3d}^3$

$$2 \text{ Ta in } 2 \text{ d) } z = 0,141$$

$$2 \text{ S in } 2 \text{ d) } z = 0,65$$

$$1 \text{ C in } 1 \text{ a)}$$

Die Kristallstruktur von 3s-Ta₂S₂C

Nicht verriebene Proben der obigen Zusammensetzung zeigen nach mehrtägigem Tempern bei 1250° C ein Röntgenmuster, das sich rhomboedrisch mit nachstehenden Gitterparametern (hexagonale Aufstellung) indizieren läßt:

$$a_H = 3,27_6 \text{ \AA}$$

$$c_H = 25,6_2 \text{ \AA} \quad c/a = 7,82.$$

Nach den vergleichswisen Abmessungen mit 1s-Ta₂S₂C ist: *Z* = 3. Die Intensitätsberechnung (Tab. 2) wurde mit folgenden Atomparametern durchgeführt:

Raumgruppe $\bar{R}3m-D_{3d}^5$

$$6 \text{ Ta in } 6 \text{ c) } z = 0,38$$

$$6 \text{ S in } 6 \text{ c) } z = 0,22$$

$$3 \text{ C in } 3 \text{ a)}$$

Damit findet man befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten, wenn man wiederum die wegen des Schichtcharakters ausgeprägte Fehlordnung (Wechselstruktur) berücksichtigt; wie bei 1s-Ta₂S₂C sind nur die Reflexe (*hkil*) mit $h - k = 3n$ ungeschwächt und scharf. Schwache diffuse Banden sind zwischen (10 $\bar{1}$ 5) und (10 $\bar{1}$ 7) sowie zwischen (10 $\bar{1}$ 10) und (10 $\bar{1}$ 11) zu beobachten, was auf größere Perioden in der *c*-Achse, möglicherweise

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von 1s-Ta₂S₂C (CrK α -Strahlung)

(<i>hkil</i>)	sin ² $\theta_{\text{beob.}}$ · 10 ³	sin ² $\theta_{\text{ber.}}$ · 10 ³	<i>I</i> _{gesch.}	<i>I</i> _{ber.}
(0001)	18,2	18,0	sst	100,0
(0002)	72,1	72,0	s	3,6
(0003)	162,8	162,0	mst	10,5
(10 $\bar{1}$ 0)		164,1		21,9
(01 $\bar{1}$ 1)	181,3	182,1	ms	5,6
(10 $\bar{1}$ 1)				34,9
(01 $\bar{1}$ 2)	235,0	236,1	st	53,5
(10 $\bar{1}$ 2)				28,4
(0004)	287,1	288,1	m	10,6
(01 $\bar{1}$ 3)	324,1	326,1	s ^d	13,5
(10 $\bar{1}$ 3)				0,0
(0005)	450,4	450,1	s ^d	0,3
(01 $\bar{1}$ 4)				0,3
(10 $\bar{1}$ 4)				15,1
(11 $\bar{2}$ 0)	491,3	492,3	m ⁺	20,6
(11 $\bar{2}$ 1)	510,5	510,3	s ⁺	8,7
(11 $\bar{2}$ 2)	562,7	564,3	sss	1,4
(01 $\bar{1}$ 5)	613,3	614,2	ss ^d	3,5
(10 $\bar{1}$ 5)				9,3
(0006)	647,9	648,1	ss ⁻	2,3
(11 $\bar{2}$ 3)	654,5	654,3	m ⁻	12,8
(20 $\bar{2}$ 0)				4,1
(02 $\bar{2}$ 1)	674,3	674,3	ss ^d	8,3
(20 $\bar{2}$ 1)				1,2
(02 $\bar{2}$ 2)	728,5	728,4	s ^d	9,7
(20 $\bar{2}$ 2)				17,7
(11 $\bar{2}$ 4)	780,3	780,4	m ⁺	32,2
(01 $\bar{1}$ 6)	811,9	812,2	ss ^d	20,7
(10 $\bar{1}$ 6)				3,6
(02 $\bar{2}$ 3)	—	818,5	—	0,0
(20 $\bar{2}$ 3)				9,1
(0007)	882,5	882,1	s ⁺	5,1
(11 $\bar{2}$ 5)	942,3	942,4	s	4,0
(02 $\bar{2}$ 4)				29,0
(20 $\bar{2}$ 4)				0,5

d = diffus.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$
($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}} \cdot 10^3$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	Int.beob.	Int.ber.
(0003)	8,2	8,1	sst	100,0
(0006)	32,6	32,5	s	3,8
(0009)	73,2	73,2		{10,3
(10 $\bar{1}$ 1)	75,1	74,6	st ⁻	{30,8
(01 $\bar{1}$ 2)	—	77,3	—	0,5
(10 $\bar{1}$ 4)	88,4	88,2	m ⁻	38,0
(01 $\bar{1}$ 5)	96,5	96,3	m	48,2
(10 $\bar{1}$ 7)	118,1	118,0	s ⁺	17,1
(00012)		130,2		{10,9
(01 $\bar{1}$ 8)	130,8	131,6	m ⁺	{31,6
(10 $\bar{1}$ 10)		164,1	d*	3,3
(01 $\bar{1}$ 11)		183,1	ss	1,7
(00015)	203,3	203,4	sss	0,6
(11 $\bar{2}$ 0)	220,4	221,1	st	19,4
(10 $\bar{1}$ 13)		226,5		{14,7
(11 $\bar{2}$ 3)	229,1	229,3	m ⁻	{8,4
(01 $\bar{1}$ 14)	—	250,9	—	0,7
(11 $\bar{2}$ 6)	254,5	253,7	ss	1,2
(00018)		292,9		{1,5
(11 $\bar{2}$ 9)	295,0	294,3	m ⁻	{8,0
(02 $\bar{2}$ 1)		295,7		{3,8
(20 $\bar{2}$ 2)		298,5		{0,0
(10 $\bar{1}$ 16)		305,1		{4,3
(02 $\bar{2}$ 4)	309,0	309,3	s	{5,6
(20 $\bar{2}$ 5)	316,8	317,4	s	6,9
(01 $\bar{1}$ 17)	333,9	334,9	ss	6,2
(02 $\bar{2}$ 7)	349,7	339,1	s	3,0
(11 $\bar{2}$ 12)		351,3		{12,8
(20 $\bar{2}$ 8)	351,2	352,7	m	{6,2
(02 $\bar{2}$ 10)	—	385,2	—	0,8
(00021)		398,6		{1,3
(10 $\bar{1}$ 19)	398,6	400,0	s	{0,4
(20 $\bar{2}$ 11)	—	404,2	—	0,4
(11 $\bar{2}$ 15)	425,2	424,5	s	1,1
(01 $\bar{1}$ 20)	—	435,3	—	3,8
(02 $\bar{2}$ 13)	447,7	447,6	s ⁻	4,8
(20 $\bar{2}$ 14)	—	472,0	—	0,3
(10 $\bar{1}$ 22)	—	511,2	—	1,0
(11 $\bar{2}$ 18)		514,0		{3,7
(21 $\bar{3}$ 1)	515,7	516,9	ms	{3,2
(12 $\bar{3}$ 2)	—	519,6	—	0,0
(00024)	—	520,6	—	0,6
(02 $\bar{2}$ 16)	—	526,6	—	1,9
(21 $\bar{3}$ 4)	531,4	530,4	s	5,0
(12 $\bar{3}$ 5)	538,4	538,6	s	6,3
(01 $\bar{1}$ 23)	—	551,9	—	0,0**

* Diffuse Linie (Band).

** Weitere Daten siehe Diss. O. Beckmann, Universität Wien 1970.

Vielfache von c oder auf die Existenz dazwischenliegender Pakete der einfachen $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ -Struktur hinweist.

Es hat den Anschein, daß $1s$ - und $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ Tief- und Hochtemperaturmodifikationen sind, da durch starkes Verreiben der bei hoher Temperatur gebildeten $3s$ -Form diese zerstört und in die $1s$ -Form übergeführt wird. Andererseits verschwindet die $1s$ -Form durch Glühen

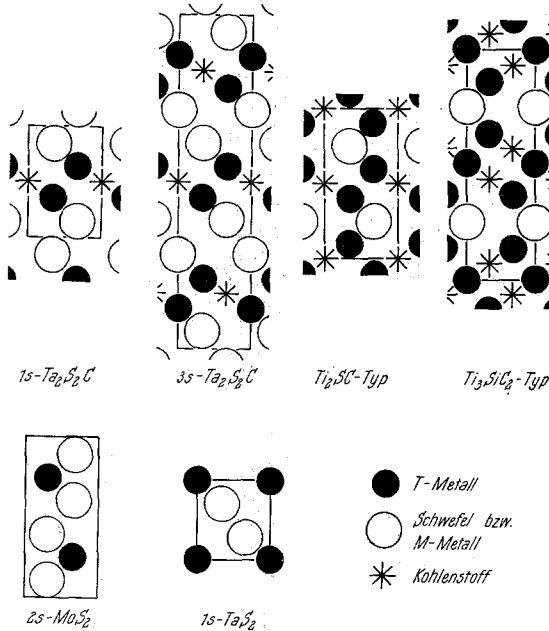


Abb. 1. Atomanordnung von $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ und $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ in $(11\bar{2}0)$ sowie vergleichsweise Anordnung in verwandten Strukturtypen

bei 1050°C und geht in eine kompliziertere, stark gestörte Schichtstruktur über, die vermutlich beträchtliche Anteile von $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ -Paketen enthält.

Diskussion der Kristallstrukturen von $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$

Für $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ ist eine dichtgepackte Schichtabfolge



charakteristisch. Die Sequenz —T—S—S—T— entspricht in $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ derjenigen von $2s\text{-MoS}_2$, in $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ derjenigen von $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2$ (Abb. 1). Die Kristallstrukturen von $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ nehmen demnach eine Mittelstellung zwischen den Complexcarbiden der H-Phase bzw. des

Ti₃SiC₂-Typs einerseits und den Übergangsmetalldisulfiden andererseits ein⁴. In beiden Substanzklassen kommt neben der Oktaedergruppe [T₆X] (X = Nichtmetall) auch die trigonale prismatische Anordnung [T₆B] (B = B-Element) vor (Abb. 1).

Der Abstand Ta—C in der oktaedrischen [Ta₆C]-Baugruppe ergibt sich für 1s- und 3s-Ta₂S₂C zu Ta—C = 2,23₅ Å, also praktisch gleich dem Abstand im einfachen binären Carbide TaC. Der kürzeste Ta—S-Abstand, der für beide Ta₂S₂C-Modifikation etwa 2,58 Å beträgt, ist ähnlich wie er in Nb- bzw. Ta-Sulfiden mit Schichtstruktur auftritt. Die S—S-Abstände sind in 1s-Ta₂S₂C mit 3,18 und 3,26 Å etwas kürzer als in 3s-Ta₂S₂C (3,47 und 3,28 Å).

Bezüglich der Zusammensetzung von Ta₂S₂C ist noch zu bemerken, daß ähnlich wie bei manchen Komplexcarbiden ein teilweiser Kohlenstoff-Unterschub möglich ist.

Die Atomanordnung des Komplexcarbides 1s-Ta₂S₂C erweist sich als gleichartig mit jener von La₂O₃⁵ oder insbesondere mit dem Ce₂O₂S-Typ⁶, wenn man von Unterschieden im freien Parameter bzw. dem *c/a*-Verhältnis absieht, das zu einer anderen Koordination des Sauerstoffes führt. Ein Antityp ist Mg₃Sb₂⁷. Die ungestörte 3s-Ta₂S₂C-Struktur ist isotyp mit Bi₂Te₂S (Tetradymit)⁸, einer Verbindung, die valenzmäßig gedeutet werden kann. Das kürzlich beschriebene Komplexcarbide Ta₂VC₂⁹ kann in gewissem Sinne als Antityp aufgefaßt werden. Die Positionen des Teilgitters [S₂C] in 3s-Ta₂S₂C entsprechen dann jenen von [Ta₂V]. Allerdings scheinen Ta und V statistisch verteilt zu sein. Dagegen ist die Lage von [Ta₂] im Sulfocarbide analog der von [C₂] in Ta₂VC₂.

Die Kristallstruktur von Ti₄S₅

Die Verbindung Ti₄S₅ wurde von *Flink*, *Wieggers* und *Jellinek*¹⁰ als Ti_{0,81}S beschrieben und durch eine hexagonale Zelle: *a* = 3,439 und *c* = 28,93 Å charakterisiert. Aus einer *Patterson*-Synthese wird auf das Vorliegen von 10 Schwefelschichten in der Zelle, wieder senkrecht zur *c*-Achse, geschlossen.

Diese im folgenden untersuchte Phase wurde zunächst im Pseudoreistoff: TiC—Ta—S beobachtet. Dabei konnte Ti₄S₅ in Form hexa-

⁴ *F. Jellinek*, *Arkiv Kemi* **20**, 447 (1963).

⁵ *L. Pauling*, *Z. Krist.* **69**, 415 (1928).

⁶ *W. H. Zachariasen*, *Acta Cryst.* **2**, 60 (1949).

⁷ *E. Zintl* und *E. Husemann*, *Z. physik. Chem.* **B 21**, 138 (1933).

⁸ *D. Harker*, *Z. Krist.* **A 89**, 175 (1934).

⁹ *E. Rudy*, *J. Less-Common Met.* **20**, 49 (1970).

¹⁰ *E. Flink*, *G. A. Wieggers* und *F. Jellinek*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 869 (1966).

Tabelle 3. Berechnete und beobachtete Strukturamplituden von $Ti_{0,81}S$; CuK α -Strahlung

(hkl)	$ F_o $	$ F_c $	(hkl)	$ F_o $	$ F_c $
(0002)	—	7	(01 $\bar{1}$ 16)	42	50
(0004)	13	15	(01 $\bar{1}$ 17)	33	39
(0006)	58	66	(01 $\bar{1}$ 18)	73	84
(0008)	9	8	(01 $\bar{1}$ 19)	25	28
(00010)	25	27	(01 $\bar{1}$ 20)	19	23
(00012)	12	8	(01 $\bar{1}$ 21)	31	34
(00014)	0	1	(01 $\bar{1}$ 22)	0	8
(00016)	91	114	(01 $\bar{1}$ 23)	0	25
(00018)	—	25	(01 $\bar{1}$ 24)	62	56
(00020)	343	351	(01 $\bar{1}$ 25)	80	68
(00022)	19	25	(01 $\bar{1}$ 26)	0	22
(00024)	28	37	(01 $\bar{1}$ 27)	64	64
(00026)	68	68	(01 $\bar{1}$ 28)	172	150
(00028)	14	12	(01 $\bar{1}$ 29)	94	84
(00030)	27	31	(01 $\bar{1}$ 30)	55	50
(00032)	0	6	(01 $\bar{1}$ 31)	21	28
(00034)	0	1	(01 $\bar{1}$ 32)	43	47
(00036)	119	105	(01 $\bar{1}$ 33)	14	23
(03 $\bar{3}$ 0)	253	275	(01 $\bar{1}$ 34)	24	33
(03 $\bar{3}$ 2)	0	1	(01 $\bar{1}$ 35)	106	98
(03 $\bar{3}$ 4)	0	15	(02 $\bar{2}$ 0)	41	38
(03 $\bar{3}$ 6)	19	24	(02 $\bar{2}$ 1)	47	43
(03 $\bar{3}$ 8)	0	4	(02 $\bar{2}$ 2)	47	47
(03 $\bar{3}$ 10)	0	7	(02 $\bar{2}$ 3)	0	8
(03 $\bar{3}$ 12)	0	0	(02 $\bar{2}$ 4)	42	41
(03 $\bar{3}$ 14)	0	1	(02 $\bar{2}$ 5)	119	112
(03 $\bar{3}$ 16)	51	65	(02 $\bar{2}$ 6)	64	59
(03 $\bar{3}$ 18)	15	13	(02 $\bar{2}$ 7)	84	79
(03 $\bar{3}$ 20)	198	211	(02 $\bar{2}$ 8)	182	174
(03 $\bar{3}$ 22)	13	13	(02 $\bar{2}$ 9)	108	104
(01 $\bar{1}$ 0)	62	54	(02 $\bar{2}$ 10)	82	92
(01 $\bar{1}$ 1)	74	63	(02 $\bar{2}$ 11)	75	77
(01 $\bar{1}$ 2)	83	70	(02 $\bar{2}$ 12)	104	112
(01 $\bar{1}$ 3)	14	12	(02 $\bar{2}$ 13)	47	54
(01 $\bar{1}$ 4)	67	57	(02 $\bar{2}$ 14)	71	62
(01 $\bar{1}$ 5)	190	166	(02 $\bar{2}$ 15)	124	125
(01 $\bar{1}$ 6)	90	88	(02 $\bar{2}$ 16)	35	43
(01 $\bar{1}$ 7)	101	144	(02 $\bar{2}$ 17)	29	28
(01 $\bar{1}$ 8)	262	247	(02 $\bar{2}$ 18)	56	59
(01 $\bar{1}$ 9)	129	148	(02 $\bar{2}$ 19)	20	19
(01 $\bar{1}$ 10)	130	131	(02 $\bar{2}$ 20)	0	18
(01 $\bar{1}$ 11)	116	107	(02 $\bar{2}$ 21)	24	27
(01 $\bar{1}$ 12)	145	147	(02 $\bar{2}$ 22)	14	9
(01 $\bar{1}$ 13)	62	70	(02 $\bar{2}$ 23)	24	22
(01 $\bar{1}$ 14)	67	79	(02 $\bar{2}$ 24)	61	51
(01 $\bar{1}$ 15)	158	155	(02 $\bar{2}$ 25)	60	61

Fortsetzung (Tabelle 3)

(hkl)	$ F_o $	$ F_c $	(hkl)	$ F_o $	$ F_c $
(02 $\bar{2}$ 26)	0	19	(02 $\bar{2}$ 29)	95	72
(02 $\bar{2}$ 27)	59	55	(02 $\bar{2}$ 30)	46	42
(02 $\bar{2}$ 28)	145	130	(02 $\bar{2}$ 31)	28	24

* (0002) kann wegen des geringen θ -Wertes nicht beobachtet werden.

** (00018) fällt mit (00020) $K\beta$ zusammen.

gonaler Blättchen gewonnen werden. Die weiteren Untersuchungen wurden mit Proben durchgeführt, die jedoch durch Glühen (1200° C) von Ansätzen der Gemenge Titan + Schwefel hergestellt waren. Durch Einkristallaufnahmen (hexagonale Blättchen bzw. Fragmente mit etwa 0,02 mm Durchmesser) aus diesem Material ließen sich die oben angegebenen Daten bestätigen. Für die Annahme einer etwaigen Überstruktur lagen keine Hinweise vor. Eine *DK*-Aufnahme um [0001] ergab als Auslöschungsgesetz: (hkl) nur $h - k = 3n$ und nur mit $l = 2n$. Dies führt auf die Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit folgenden Positionen:

2 Ti _I	in 2 a)		B = 0,45 ± 19
2,6 Ti _{II}	in 4 e)	$z = 0,1057 \pm 3$	B = 0,98 ± 22
3,5 Ti _{III}	in 4 f)	$z = 0,1966 \pm 2$	B = 0,72 ± 16
2 S _I	in 2 b)		B = 0,18 ± 23
4 S _{II}	in 4 f)	$z = 0,0519 \pm 3$	B = 0,47 ± 16
4 S _{III}	in 4 f)	$z = 0,6497 \pm 3$	B = 0,73 ± 17

Die teilweise Besetzung der Titanplätze in 4 e) und 4 f) ergibt sich einerseits aus der Zusammensetzung (Ti_{0,81}S), andererseits aus Intensitätsberechnungen, denen die Auswertung von *Weissenberg*-Aufnahmen um [10 $\bar{1}$ 0] zugrunde liegt. Mit deren Hilfe wurde eine Differenz-*Fourier*-Synthese durchgeführt. Schließlich ergab sich aus geschätzten Intensitäten ohne Absorptionskorrektur nach einer Kleinste-Quadrate-Verfeinerung ein R-Wert von 9,4% (für beob. F₀), Tab. 3. In Übereinstimmung mit obiger Anordnung steht auch eine *Patterson*-Synthese, die auf das Vorliegen von insgesamt 20 Schichten hinweist.

Diskussion der Kristallstruktur von Ti₄S₅

In Abb. 2 wird die Struktur von Ti₄S₅ (Ti_{0,81}S) mit der verwandten bzw. benachbarten Phase Ti_{0,9}S und Ti₅S₈ verglichen. Die Aufstellung erfolgt wie vorher in der (11 $\bar{2}$ 0)-Ebene.

Das allgemeine Bauprinzip der Übergangsmetallsulfide wurde bereits von *Jellinek* ausführlich beschrieben⁴. Im wesentlichen lassen sich diese

Schichtstrukturen wieder als einfache oder komplizierte Abfolgen entlang der c -Achse auffassen, wobei die oktaedrische oder die trigonal prismatische bzw. beide Umgebungen $[X_6T]$ charakteristisch sind.

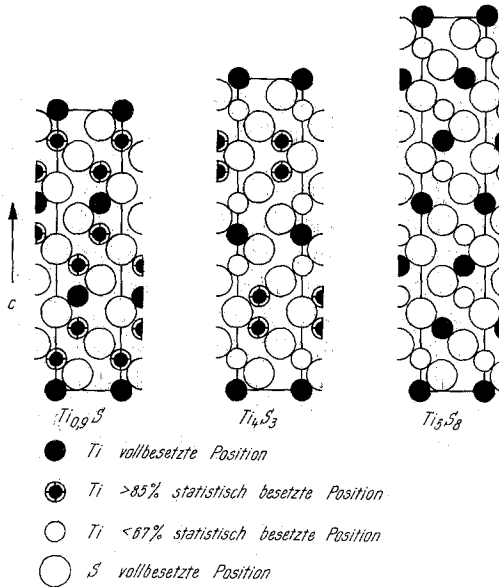


Abb. 2. Schnitt durch die $(11\bar{2}0)$ -Ebene der Phasen $Ti_{10,9}S$, Ti_4S_5 , $Ti_{3,5}S$. Die Verwandtschaft der drei Strukturen zeigt sich vor allem in der gleichen Stapelfolge der ersten sechs Schichten

Von der partiellen Besetzung abgesehen, weisen die drei Phasen in den ersten sechs Schichten die gleiche Stapelfolge auf. Nur die zentrosymmetrischen Titanpositionen sind vollbesetzt. Jeweils am schwächsten besetzt ist die zu den vollbesetzten Ti-Punktlagen benachbarte Titanpunktlage $(0, 0, z)$. In Ti_4S_5 ist die Abfolge der Besetzungsdichten in den

Tabelle 4. Interatomare Abstände in Ti_4S_5

Ti (I) — Ti (II)	3,055 (2 ×)	S — S	3,439 (6 ×)
Ti (II) — Ti (III)	3,295 (3 ×)	S (I) — S (III)	3,518 (3 ×)
Ti (III) — Ti (III)	3,088 (1 ×)	S (II) — S (II)	3,598 (3 ×)
		S (II) — S (III)	3,456 (3 ×)
Ti (I) — S (II)	2,488 (3 ×)		
Ti (II) — S (II)	2,524 (3 ×)		
Ti (II) — S (III)	2,357 (3 ×)		
Ti (III) — S (I)	2,515 (3 ×)		
Ti (III) — S (III)	2,406 (3 ×)		

Titanschichten 1, 0,65, 0,88, 0,88, 0,65, 1, . . . Auf eine voll besetzte Titanlage folgen demnach vier teilweise besetzte Titanlagen*.

Die interatomaren Abstände sind in Tab. 4 zusammengestellt.

* Während der Drucklegung erschien eine Arbeit über die Struktur von Ti_4S_5 [*G. A. Wiegers* und *F. Jelinek*, *J. Solid State Chem.* **1**, 519 (1970)]. Das Ergebnis stimmt vollständig mit vorliegendem überein, obwohl den oben genannten Autoren nur Daten aus Pulveraufnahmen zur Verfügung standen.