

Die Bestimmung der Kristallstruktur von V_4As_3 mittels direkter Methoden

Von

K. Yvon und H. Boller

Aus dem Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 32 Bl. d'Yvoy, CH-1211 Genève, Schweiz, und dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Währinger Str. 42, A-1090 Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. März 1972)

Determination of the Crystal Structure of V_4As_3 by Direct Methods

Direct methods have been used to determine the crystal structure of V_4As_3 . This compound was found to be isotypic with Nb_4As_3 ¹, space group Cmc₂m. The lattice constants are: $a = 3.420 \text{ \AA}$, $b = 13.73 \text{ \AA}$, $c = 18.12 \text{ \AA}$.

Die Anwendung direkter Methoden bei der Strukturbestimmung von V_4As_3 führte rasch zum Ziel. Diese Verbindung erweist sich als isotyp zu Nb_4As_3 ¹, Raumgruppe Cmc₂m. Die Gitterparameter sind: $a = 3,420 \text{ \AA}$, $b = 13,73 \text{ \AA}$, $c = 18,12 \text{ \AA}$.

Einleitung

In einer früheren Arbeit² war bereits die Existenz eines Vanadinarsenids der ungefähren Zusammensetzung $V_{\sim 1,5}As$ nachgewiesen, dessen Elementarzelle und wahrscheinliche Raumgruppe bestimmt worden. Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Phosphiden, Arseniden und Germaniden von Übergangsmetallen war die vollständige Strukturbestimmung von kristallchemischem Interesse. Darüber hinaus schien diese Kristallart sehr gut geeignet, die praktische Anwendbarkeit statistischer Methoden der Kristallstrukturbestimmung auf komplexe Packungen von im Streuvermögen nicht sehr verschiedenen Atomen zu prüfen.

Probenherstellung und experimentelle Technik

$V_{\sim 1,5}As$ wurde durch Reaktion der gut vermischten pulverförmigen Elemente in zugeschmolzenen evakuierten Quarzröhrchen bei 700—1100 °C erhalten. Einige Proben, die 2—3 Tage bei 1100 °C gegläht worden waren, enthielten kleine Kristalle. Von einem prismenförmigen Einkristall, der

um die [100]-Richtung, entsprechend seiner Längsseite, gedreht wurde, wurden *Weissenberg*-Aufnahmen mit $\text{CuK}_{\alpha+\beta}$ -Strahlung angefertigt. Die zur Erreichung größerer Genauigkeit mit einem Pulverdiffraktometer bestimmten Gitterabmessungen waren bereits früher angegeben worden². Sie betragen: $a = 3,42_0 \text{ \AA}$, $b = 13,73 \text{ \AA}$, $c = 18,12 \text{ \AA}$.

Die systematischen Auslöschungen: (hkl) nur mit $h + k = 2n$ und $(h0l)$ nur mit $h = 2n$ und $l = 2n$ führen auf die wahrscheinlichen Raumgruppen Cmcm-D_{2h}^{17} , $\text{Cmc2}_1\text{-C}_{2v}^{12}$, Cmc2-C_{2v}^{16} .

Die pyknometrisch bestimmte Dichte von $6,6 \text{ g/cm}^3$ ist mit der Annahme von 8 Formeleinheiten V_4As_3 je Elementarzelle am besten vereinbar.

Strukturanalyse

Nachdem die Röntgenintensitäten für *LP*-Faktoren und zylinderförmige Absorption korrigiert waren, wurde ein *Patterson*schnitt $P(0v0)$ gerechnet. Da dieser keine Anhaltspunkte für eine rasche Interpretierung lieferte, wurde versucht, die Struktur durch Einsatz direkter Methoden zu lösen³.

Dazu war es nötig, die $|F_{hkl}^c|$ -Werte auf eine absolute Skala ($|F_{\text{abs}}^c|$) zu bringen und normalisierte Strukturformfaktoren $|E|^2$ zu berechnen (*Wilson*s Methode):

$$z = |E|^2 = \frac{|F_{\text{abs}}^c|^2}{\sum_i f_i^2} = \frac{I_0}{\langle I \rangle}$$

f_i : Atomformamplitude des Atoms i ; $\langle I \rangle$: mittlere beobachtete Intensität eines Bereiches von $\frac{\sin \theta}{\lambda}$; I_0 : Intensität des Röntgenreflexes.

Die Verteilung $N(z)$ dieser normalisierten Strukturformfaktoren zeigte, daß sie in überraschend engen Grenzen der zentrischen Verteilung von Strukturformfaktoren einer Ideal-Struktur folgt (Tab. 1).

Dies ließ vermuten, daß die Struktur von $\text{V}_{\sim 1,5}\text{As}$ den Bedingungen der *Wilson*-Statistik für eine zentrosymmetrische Struktur sehr nahe kommt, d. h. eine genügend große Anzahl „statistisch“ verteilter Atome ähnlicher Ordnungszahl pro Einheitszelle aufweist.

Damit war die Gewißheit gegeben, repräsentative $|E|$ -Werte berechnen zu können. Dies ist für eine erfolgreiche Anwendung direkter Methoden von Bedeutung, zumal die genauen Wahrscheinlichkeiten $P(\vec{h})$, mit welchen Phasen von Reflexen bestimmt werden, von der Zuverlässigkeit dieser Werte abhängen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß z. B. die Σ_2 -Formel:

$$s(\vec{h}) = s\left(\sum_{\vec{h}'} \vec{E}_{\vec{h}} \cdot \vec{E}_{\vec{h}-\vec{h}'}\right)$$

Tabelle 1. Verteilung der normalisierten Struktur Faktoren von V_4As_3

	$ E > 3, \%$	$ E > 2, \%$	$ E > 1, \%$
theor., azentrische Verteilung	0,01	1,8	36,8
theor., zentrische Verteilung	0,3	5,0	32,0
experim., V_4As_3	0,3	3,7	28,3

gilt, ist:

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left(N^{-\frac{1}{2}} |E_{\vec{h}} \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} \cdot E_{\vec{h}-\vec{k}}| \right)$$

$s(\vec{h})$ = Vorzeichen des Reflexes (hkl); N = Anzahl der Atome in der Zelle.

Die relativ geringe Anzahl von etwa 60 Atomen, die in der Elementarzelle des Vanadiumarsenids erwartet wurden, gab Hoffnung, mit hinreichend großen Wahrscheinlichkeiten $P(\vec{h})$ bei der Phasenbestimmung rechnen zu können. Das Problem der Strukturanalyse mit Hilfe direkter Methoden vereinfachte sich bei $V_{\sim 1,5}As$ insofern, als die Schichtlinien ($0kl$) und ($2kl$) analoge Intensitäten aufwiesen. Diese Tatsache, zusammen mit dem Auftreten der sehr kurzen a -Achse von 3,42 Å, lassen auf eine Struktur schließen, in der alle Atome in $x = 0$ und $x = \frac{1}{2}$ liegen, so daß der weiteren Strukturbestimmung die zentrosymmetrische Raumgruppe $Cmcm$ zugrunde gelegt werden konnte.

Dies hat zur Folge, daß in der asymmetrischen Einheit der Struktur von $V_{\sim 1,5}As$ nur etwa 9 Atome gesucht werden mußten. Alle voraus-

Tabelle 2. Atompositionen und Temperaturfaktoren, V_4As_3 ,
Raumgruppe $D_{2h}^{17}-Cmcm$

	x	y	z	B (Å ²)
4 V_1 in 4 a	0	0,0	0,0	1,00 ($\pm 0,30$)
4 V_2 in 4 c	0	0,943 ($\pm 0,001$)	0,250	1,00 ($\pm 0,30$)
8 V_3 in 8 f	0	0,267 ($\pm 0,001$)	0,836 ($\pm 0,001$)	0,86 ($\pm 0,24$)
8 V_4 in 8 f	0	0,466 ($\pm 0,001$)	0,884 ($\pm 0,001$)	0,56 ($\pm 0,24$)
8 V_5 in 8 f	0	0,337 ($\pm 0,001$)	0,029 ($\pm 0,001$)	0,59 ($\pm 0,23$)
4 As_1 in 4 c	0	0,581 ($\pm 0,001$)	0,250	0,43 ($\pm 0,21$)
4 As_2 in 4 c	0	0,303 ($\pm 0,001$)	0,250	0,28 ($\pm 0,18$)
8 As_3 in 8 f	0	0,097 ($\pm 0,001$)	0,883 ($\pm 0,001$)	0,40 ($\pm 0,15$)
8 As_4 in 8 f	0	0,159 ($\pm 0,001$)	0,075 ($\pm 0,001$)	0,46 ($\pm 0,15$)

Die in Klammern angeführten Fehler entsprechen der 3fachen Standardabweichung 3σ (aufgerundet).

Tabelle 3. Interatomare Abstände in V_4As_3 (in Å)

V_1 — 2 V_1	3,420 (0)	As_1 — 2 V_2	2,548 (10)
4 V_4	2,749 (10)	2 V_3	2,600 (11)
4 V_5	2,860 (9)	2 V_4	2,512 (11)
2 As_3	2,502 (12)	2 As_2	3,487 (11)
2 As_4	2,566 (11)	2 As_1	3,420 (0)
V_2 — 2 V_2	3,420 (0)	As_2 — 2 V_2	2,569 (11)
2 V_3	3,270 (12)	4 V_3	2,504 (10)
4 V_4	3,221 (11)	4 As_3	3,257 (11)
2 As_3	2,471 (12)	2 As_2	3,420 (0)
2 As_2	2,569 (11)	2 As_1	3,487 (11)
2 As_1	2,548 (10)		
V_3 — 1 V_2	3,270 (12)	As_3 — 1 V_1	2,502 (12)
2 V_3	3,420 (0)	1 V_2	2,471 (12)
1 V_3	3,117 (20)	1 V_3	2,478 (13)
1 V_4	2,860 (13)	2 V_4	2,478 (10)
2 V_5	3,307 (13)	2 V_5	2,507 (11)
1 As_3	2,478 (13)	2 As_3	3,420 (0)
2 As_2	2,504 (10)	2 As_2	3,257 (11)
1 As_1	2,600 (11)		
2 As_4	2,560 (11)		
V_4 — 2 V_1	2,749 (10)	As_4 — 1 V_1	2,566 (11)
2 V_2	3,221 (11)	2 V_3	2,560 (11)
1 V_3	2,860 (13)	2 V_4	2,531 (10)
2 V_4	3,420 (0)	1 V_5	2,575 (12)
1 V_5	3,124 (13)	2 V_5	2,545 (12)
1 V_5	3,166 (13)	2 As_4	3,420 (0)
2 As_3	2,478 (10)		
1 As_1	2,512 (11)		
2 As_4	2,531 (10)		
V_5 — 2 V_1	2,860 (9)		
2 V_3	3,307 (13)		
1 V_4	3,124 (13)		
1 V_4	3,166 (13)		
2 V_5	3,420 (0)		
2 V_5	3,115 (14)		
2 As_3	2,507 (11)		
1 As_4	2,575 (12)		
2 As_4	2,545 (12)		

Alle Abstände, die größer sind als 3,5 Å, sind nicht enthalten. Die in Klammern angeführten Fehler entsprechen der dreifachen Standardabweichung (3σ).

gehenden Erwägungen machten also einen Erfolg der Anwendung von direkten Methoden zur Lösung dieser Struktur sehr wahrscheinlich.

Der erste Schritt dieser Analyse bestand im Aufsuchen von Σ_2 -Triplets für alle großen $|E|$ -Werte. Es wurden für 85 $|E|$ -Werte ($|E| > 1,0$)

Tabelle 4. Beobachtete (KFOB) und berechnete (FCAL) Struktur-
faktoren ($0kl$) von V_4As_3 *

hkl	KFOB	FCAL	hkl	KFOB	FCAL	hkl	KFOB	FCAL
(002)	43,4	26,2	(084)	291,4	266,0	(0410)	0,0	8,2
(004)	68,2	48,1	(0104)	81,1	32,3	(0610)	182,6	131,6
(006)	439,2	453,5	(0124)	112,0	83,1	(0810)	242,2	229,3
(008)	636,4	591,6	(0144)	300,0	284,0	(01010)	94,6	89,4
(0010)	218,9	183,7	(0164)	307,0	289,8	(01210)	0,0	5,2
(0012)	302,3	302,3	(025)	97,9	90,5	(01410)	105,5	99,2
(0014)	365,4	374,4	(045)	248,6	237,0	(0211)	442,5	466,0
(0016)	367,1	346,5	(065)	464,6	433,2	(0411)	169,4	140,5
(0018)	99,6	60,7	(085)	122,5	95,5	(0611)	329,4	353,6
(0020)	209,8	132,7	(0105)	246,4	214,0	(0811)	178,7	152,2
(0022)	559,8	525,7	(0125)	103,4	66,6	(01011)	240,2	229,5
(040)	153,5	155,8	(0145)	206,5	178,7	(01211)	117,7	133,5
(060)	91,5	73,0	(0165)	110,9	107,5	(01411)	531,9	528,1
(080)	173,1	141,1	(026)	159,3	139,5	(0212)	234,5	234,3
(0100)	79,3	53,2	(046)	477,4	410,0	(0412)	185,4	170,0
(0120)	362,1	364,6	(086)	447,5	393,4	(0612)	109,3	64,8
(0140)	131,1	80,1	(0106)	0,0	6,5	(0812)	84,9	69,9
(0160)	327,5	334,1	(0126)	0,0	8,1	(01012)	91,5	91,9
(021)	56,9	42,3	(0146)	0,0	2,5	(01212)	145,6	115,8
(041)	0,0	7,7	(0166)	139,7	129,1	(01412)	271,4	247,6
(061)	104,8	77,4	(027)	0,0	28,4	(0213)	97,4	90,7
(081)	205,4	177,2	(047)	0,0	14,4	(0413)	216,5	197,1
(0101)	132,0	116,8	(067)	0,0	24,7	(0613)	126,4	72,0
(0121)	243,5	228,4	(087)	505,7	503,6	(0813)	246,0	235,3
(0141)	261,8	245,5	(0107)	125,8	108,1	(01013)	88,3	82,5
(022)	0,0	31,2	(0127)	0,0	76,0	(01213)	0,0	43,7
(042)	194,4	204,2	(0147)	118,3	125,8	(01413)	152,4	137,4
(062)	638,7	579,5	(028)	510,5	487,3	(0214)	108,9	76,1
(082)	210,1	210,4	(048)	64,9	51,9	(0414)	0,0	21,1
(0102)	164,8	163,4	(068)	342,0	295,6	(0614)	314,4	308,4
(0122)	224,4	230,2	(088)	173,4	151,4	(0814)	215,1	206,4
(0142)	68,2	46,4	(0108)	370,7	381,9	(01014)	154,5	132,4
(0162)	166,2	177,7	(0128)	91,8	51,1	(01214)	98,4	66,5
(023)	78,7	56,0	(0148)	76,5	70,9	(01414)	81,7	115,7
(043)	442,7	359,1	(029)	453,3	432,6	(0215)	238,2	227,4
(063)	425,9	364,4	(049)	473,1	409,5	(0415)	179,8	150,3
(083)	514,4	512,1	(069)	0,0	11,6	(0615)	94,1	83,5
(0103)	98,6	117,0	(089)	273,2	269,9	(0815)	178,6	159,2
(0123)	158,6	127,3	(0109)	216,1	182,4	(01015)	78,1	73,9
(0143)	169,7	164,8	(0129)	0,0	32,7	(0216)	284,3	285,7
(024)	75,3	68,9	(0149)	69,9	75,5	(0416)	0,0	45,6
(044)	68,9	51,5	(0169)	97,1	110,3	(0616)	129,4	107,6
(064)	300,4	263,2	(0210)	295,4	281,4	(0816)	146,1	119,8

* Die Strukturfaktoren ($1kl$) werden auf Anfrage von den Autoren zur Verfügung gestellt.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

<i>hkl</i>	KFOB	FCAL	<i>hkl</i>	KFOB	FCAL	<i>hkl</i>	KFOB	FCAL
(01016)	240,2	225,5	(0618)	236,9	221,1	(0220)	108,4	112,7
(0217)	138,8	116,7	(0818)	312,8	290,6	(0420)	220,4	196,4
(0417)	0,0	19,9	(01018)	123,9	141,2	(0620)	171,5	167,2
(0617)	227,0	224,4	(0219)	84,3	11,5	(0421)	106,4	76,6
(0817)	159,7	142,9	(0419)	230,7	230,3	(0221)	0,0	31,8
(01017)	177,5	185,4	(0619)	266,6	253,5	(0222)	0,0	37,0
(0218)	166,1	150,3	(0819)	275,0	289,8	(0422)	109,1	118,9
(0418)	240,1	218,9	(01019)	78,4	105,6			

insgesamt 678 solche Triplets gefunden. Nachdem sie ihrer Größe und Häufigkeit nach geordnet waren, konnte mit der sinnvollen Zuordnung von Vorzeichen begonnen werden. Den (*hkl*)-Werten (115) und (063) wurden Phasen von 0° zugeordnet (Festlegung des Ursprungs in der Zelle), während die Phasen der Reflexe (062), (136) und (083) symbolisch mit den Buchstaben *A'*, *B'* und *C'* bezeichnet wurden. Auf diese Weise wurde es möglich, die Σ_2 -Formel systematisch anzuwenden. Es gelang, für alle 85 $|E|$ -Werte wahrscheinliche Phasen zu berechnen, welche vorerst noch als Kombination der Buchstaben *A'*, *B'* und *C'* aufschienen. Um für diese Symbole die richtigen Vorzeichen zu finden, wurde für jede der acht möglichen Permutationen von + und — der Buchstaben *A'*, *B'* und *C'* ein „Zuverlässigkeitsindex“³ *C* berechnet. Die Vorzeichenkombination, welche den größten *C*-Wert aufwies, sollte die wahrscheinlich richtige Lösung darstellen. In diesem Falle war es die Kombination *A'*, *B'*, *C'* = +, +, +, welche den größten *C*-Wert hatte. Die so gewonnenen $\pm |E|$ -Werte wurden als Koeffizienten in eine *Fourier*-synthese eingesetzt. Auf diese Weise entstand eine „*E*-Mappe“, welche tatsächlich neun ausgeprägte Maxima in der asymmetrischen Einheit aufwies.

Die Koordinaten dieser Maxima wurden als Lagen von Atomen gleichen Streuvermögens betrachtet. Das so gewonnene Strukturmodell gab einen vorläufigen R-Wert von 37%. Aus zwei weiteren *Fourier*-synthesen, welche mit zusätzlichen neu gewonnenen $\pm |F|$ -Werten gerechnet wurden, konnten die Atome unschwer als V und As identifiziert werden. Daraus ergab sich für das Vanadarsenid die Idealzusammensetzung V_4As_3 (*Z* = 8), die bereits aus der Dichtebestimmung wahrscheinlich gemacht worden war. Die Korrektur der Atompositionen erfolgte aus Differenz-*Fourier*-synthesen. Dabei fiel der konventionelle R-Faktor auf 10%, einen Wert, der durch den Einsatz eines Least-Squares-Programmes (full matrix) noch auf 9% verbessert werden konnte (Tab. 4).

Die endgültigen Positionen und ihre Standardabweichungen sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die interatomaren Abstände gehen aus Tab. 3 hervor.

Schlußfolgerungen

Es konnte gezeigt werden, daß im vorliegenden Falle die Strukturbestimmung mittels direkter Methoden sehr rasch zum Ziel führte. Die

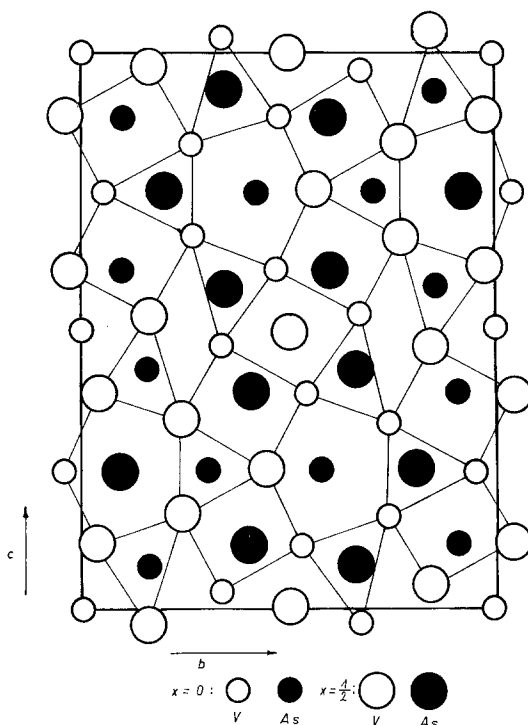


Abb. 1. Die Kristallstruktur von V_4As_3 (Projektion auf die yz -Ebene)

Ergebnisse, die unabhängig von den inzwischen veröffentlichten mit klassischen Methoden gewonnenen Resultaten für Nb_4As_3 ¹ erhalten wurden, beweisen die Isotypie dieser beiden Verbindungen und bestätigen das Strukturmodell. Die Atomparameter von V_4As_3 und Nb_4As_3 sind nur geringfügig verschieden.

Die vorliegende Struktur, deren kristalchemische Merkmale von *Carlson* und *Rundqvist*¹ bereits eingehend diskutiert worden sind, eignet sich besonders gut, die Wirksamkeit direkter Methoden in der Kristallstrukturanalyse zu demonstrieren. Ein Blick auf die yz -Projektion (Abb. 1) zeigt die angenähert „statistische Verteilung“ der Vanadium-

und Arsenatome, die eine wesentliche Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung dieser Methode ist. Da jedoch die *Pattersonsynthesen* gerade solcher Kristallstrukturen oft schwierig zu interpretieren sind, stellen die direkten Methoden eine wertvolle Ergänzung der klassischen dar. Die beiden Verfahren sind somit in gewissem Sinne komplementär.

Für die Diskussionen und wertvollen Hinweise danken wir Herrn Prof. *H. Nowotny* und Herrn Prof. *E. Parthé* sehr herzlich.

Literatur

- ¹ *B. Carlsson* und *S. Rundqvist*, Acta Chem. Scand. **25**, 1742 (1971).
- ² *H. Boller* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **97**, 1053 (1966).
- ³ *K. Yvon*, Allgem. Prakt. Chem. **23**, 139 (1972).