

Zur Kristallstruktur der intermetallischen Phasen MoAs und Mo₅As₄*

H. KANDLER und B. REISS

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforschg. 21 a, 549—554 [1966] ; eingegangen am 1. März 1966)

Herrn Prof. Dr. TRENDLENBURG zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wird ein Verfahren zur Herstellung kleiner Einkristalle von MoAs und Mo₅As₄ durch gerichtete Erstarrung von GaAs-(Mo, As)-Eutektika beschrieben. Die Kristallstrukturen von MoAs und Mo₅As₄ wurden auf röntgenographischem Weg an Hand von Einkristallen und Pulverproben untersucht. MoAs kristallisiert im MnP-Struktur-Typ mit den Gitterkonstanten $a=5,97_8$ Å, $b=3,36_0$ Å, $c=6,41_5$ Å. Mo₅As₄ besitzt eine Ti₅Te₄-Struktur; die Gitterkonstanten betragen: $a=9,59_1$ Å, $c=3,28_1$ Å.

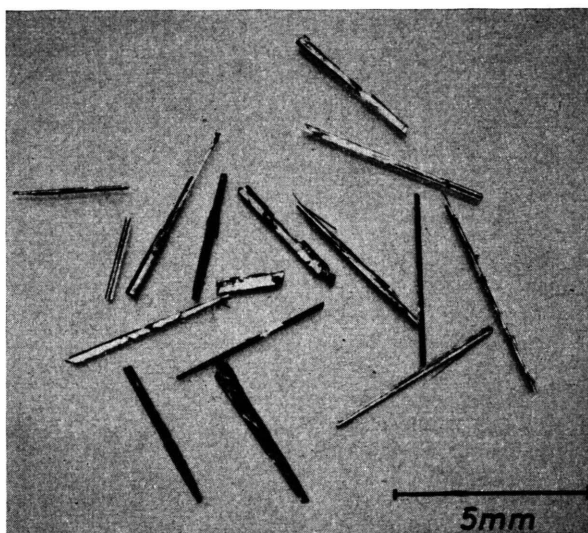
Die Struktur von Mo₅As₄ wird diskutiert.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über den gerichteten Einbau von Übergangsmetallphasen in A^{III}B^V-Verbindungen wurde von REISS und RENNER¹ das System GaAs – (Mo, As) untersucht. Dabei gelang es, aus gerichtet erstarrten Eutektika dieses Systems nadelförmige Einkristalle zweier verschiedener Molybdänarsenide zu isolieren, deren Zusammensetzung beim Verhältnis 1:1 lag.

Die eutektische Konzentration des Systems GaAs – (Mo, As) liegt nach chemischen Analysen bei 9,5% MoAs-Gehalt. Zur Herstellung des Eutektikums wurden die für die Bildung von GaAs und MoAs benötigten Mengen der Ausgangselemente² in Quarzschiffen, die sich in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzampullen befanden, zusammengeschmolzen. Es erwies sich als zweckmäßig, vor der Reaktion mit Arsen die beiden Metalle Molybdän und Gallium miteinander zu legieren. GaAs schmilzt bei 1236 °C unter einem As-Gleichgewichtsdruck von 0,9 atm. Dieser Druck wurde bei unseren Versuchen aufrechterhalten, indem überschüssiges Arsen eingewogen und in eine genau geregelte Temperaturzone der Reaktionsampulle gebracht wurde (sogen. 2-Temperaturen-Verfahren). Die Erstarrungsgeschwindigkeit der Schmelze betrug ca. 0,5 mm/min.

Durch Lösen der GaAs-Matrix in Brom-Methanol-Gemischen bei 50 – 60 °C konnten die ausgeschiedenen Kristalle der (Mo, As)-Phase isoliert werden. Ein geringer Angriff des Lösungsmittels auf das Molybdänarsenid störte bei den weiteren Untersuchungen nicht.

Unter den oben genannten Bedingungen wurden zwei verschiedene Molybdänarsenide, MoAs und Mo₅As₄, erhalten. Durch Erhöhung des Arsendampfdruckes von 0,9 auf 1,1 – 1,5 atm gelang es, das Monoarsenid allein herzustellen. Die aus dem Eutektikum isolierten Kristallnadeln hatten Durchmesser von 1 – 2 µm und waren im Mittel 100 µm lang. Für die kristallographischen Untersuchungen war es jedoch wünschenswert, Kristalle mit Durchmessern zwischen 100 und 300 µm zur Verfügung zu haben. Eine Möglichkeit zur Züchtung solcher Kristalle bietet die Erstarrung von Schmelzen übereutektischer Zusammensetzung. Die in diesem Fall auftretende

Abb. 1. Mo₅As₄-Kristalle.

* Auszugsweise vorgetragen auf der 8. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde in der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Marburg 1965.

¹ B. REISS u. TH. RENNER, Z. Naturforschg. 21 a, 546 [1966].

² Reinheit der Ausgangsmaterialien: Ga 99,999%, As 99,999%, Mo (Pulver) 99,99%.



Primärausscheidung des Molybdänarsenids am Barrenanfang ließ sich zur Herstellung größerer Kristalle ausnutzen. Aus Schmelzen mit ca. 12% MoAs konnten Kristalle mit einigen zehntel Millimetern Dicke und mehreren Millimetern Länge erhalten werden (Abb. 1).

Die Kristallstruktur von MoAs

Für die Strukturbestimmung wurden von Einkristallnadeln Drehkristall- und WEISSENBURG-Diagramme mit MoK_α -Strahlung aufgenommen. Aus den Reflexintensitäten und der Symmetrie des reziproken Gitters ergab sich, daß die Nadeln im orthorhombischen System kristallisieren. Ein Vergleich der Gitterkonstanten mit denen bekannter Arsenide, die ebenfalls im orthorhombischen System kristallisieren, führte zu der Vermutung, daß MoAs im B31-(MnP)-Typ kristallisiert. Um unsere Annahme zu überprüfen, wurden die beobachteten und die berechneten Linienintensitäten von Pulverdiagrammen verglichen. Für die Aufnahme der Diagramme mit dem Siemens-Zählrohrsgoniometer wurde CuK_α -Strahlung verwendet. Der Berechnung der Linienintensitäten wurde das Modell der MnP-Struktur³ zugrunde gelegt, wonach MoAs in der Raumgruppe D_{2h}^{16} - Pnma kristallisiert und die Atome auf folgende Punktlagen verteilt sind:

4 Mo in 4(c): $x, 1/4, z; \bar{x}, 3/4, \bar{z};$
 $1/2 - x, 3/4, 1/2 + z;$
 $1/2 + x, 1/4, 1/2 - z;$
 mit $x=0,01$ und $z=0,19$;

4 As in 4(c): wie oben,
 mit $x=0,20$ und $z=0,58$.

An Hand dieser Parameter wurden die Intensitäten nach der Beziehung

$$I_{hkl} = K \cdot P \cdot L \cdot H \cdot |F_{hkl}|^2$$

$$\text{mit } F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp \{ 2\pi i (h x_n + k y_n + l z_n) \}$$

berechnet.

Es bedeutet:

I_{hkl} : Intensität der RÖNTGEN-Interferenz mit den MILLERSchen Indizes h, k, l ,

K : Konstante,

P : Polarisationsfaktor,

L : LORENTZ-Faktor,

H : Häufigkeitsfaktor,

F : Strukturamplitude,

f_n : Atomformfaktor,

x_n, y_n, z_n : Koordinaten des n -ten Atoms,

N : Zahl der Atome in der Elementarzelle.

In Tab. 1 sind die beobachteten und berechneten Netzebenenabstände (d -Werte) und die beobachteten und berechneten relativen Linienintensitäten (I) zusammengestellt. Die Übereinstimmung zwischen

hkl	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{berech.}}$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{berech.}}$
101	4,372	4,3728	7,0	4,7
011	2,978	2,9764	32,3	30,1
102	2,826	2,8265	24,2	36,6
111	2,663	2,6645	44,2	53,7
210	2,235	2,2334	23,5	13,4
202	2,186	2,1869	57,1	42,1
112	2,163	2,1629	59,6	56,8
211	2,110	2,1093	100,0	100,0
103	2,013	2,0134	23,5	24,2
301	1,905	1,9033	25,7	19,3
013	1,803	1,8039	18,4	27,6
203	1,739	1,7392	6,5	4,3
113	—	1,7371	—	0,7
020	1,681	1,6800	19,6	23,5
311	1,658	1,6560	5,4	6,1
104	1,548	1,5489	3,9	3,9
213	—	1,5445	—	0,8
400	1,494	1,4947	4,8	7,1
220	1,464	1,4646	5,0	1,3
014	1,445	1,4473	—	0
122	—	1,4442	6,8	7,3
114	1,407	1,4067	6,1	9,3
313	—	1,3375	—	7,8
411	1,335	1,3358	14,9	13,7
222	—	1,3323	—	0,3
214	—	1,3027	—	0,3
123	1,290	1,2899	5,6	9,2
320	—	1,2845	—	0
321	1,259	1,2595	11,6	8,1
412	—	1,2565	—	3,2
105	—	1,2544	—	6,4
205	—	1,1790	—	0,3
501	—	1,1756	—	0,3
115	—	1,1752	—	3,2
314	1,171	1,1711	15,6	17,9

Tab. 1. Pulverdiagramm von MoAs (CuK_α -Strahlung).

Raumgruppe: D_{2h}^{16} - Pnma, Nr. 62 der Internationalen Tabellen⁴

Gitterkonstanten:

$$a=5,97_8 \text{ \AA}, \quad b=3,36_0 \text{ \AA}, \quad c=6,41_5 \text{ \AA}.$$

Dichte (röntgenographisch): $8,81 \text{ g cm}^{-3}$.

Punktlagen:

4 Mo in 4(c): $x, 1/4, z; \bar{x}, 3/4, \bar{z};$

$$1/2 - x, 3/4, 1/2 + z;$$

$$1/2 + x, 1/4, 1/2 - z.$$

mit $x=0,01$ und $z=0,19$;

4 As in 4(c): wie oben, mit $x=0,20$ und $z=0,58$.

Strukturtyp: B 31-(MnP)-Typ.

Tab. 2. Ergebnisse der Strukturbestimmung von MoAs.

³ W. B. PEARSON, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London 1958.

⁴ International Tables for X-ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham 1952.

berechneten und beobachteten Werten ist im Rahmen der Meßgenauigkeit recht gut.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Strukturbestimmung zusammengefaßt.

Die Kristallstruktur von Mo₅As₄

Von dieser Mo-As-Phase war nach vorläufigen Untersuchungen mit der RÖNTGEN-Mikrosonde nur bekannt, daß die Zusammensetzung etwas vom Verhältnis 1:1 zu höheren Molybdänkonzentrationen hin verschoben ist.

Für die Strukturanalyse wurden von gut ausgebildeten, nadelförmigen Einkristallen mit MoK α -Strahlung Drehkristall- und WEISSENBERG-Diagramme längs und senkrecht zur Nadelachse aufgenommen. Die Aufnahmen zeigten die LAUE-Symmetrie 4/m. Es wurden nur Reflexe beobachtet, für die die Beziehung

$$h + k + l = 2n$$

gilt. Die höchstsymmetrische Raumgruppe, die damit übereinstimmt, ist C_{4h}⁵—I 4/m. Für die Gitterkonstanten wurden aus Drehkristall- und Pulveraufnahmen die Werte $a = 9,59_1$ Å, $c = 3,28_1$ Å bestimmt.

Die Intensitäten der $hk0$ - und $hk1$ -Reflexe wurden an Hand der WEISSENBERG-Aufnahmen visuell geschätzt und daraus der Betrag der Strukturamplituden berechnet. Eine Projektion der PATTERSON-Funktion⁵

$$P(u, v) = K \sum_h \sum_k |F_{hk0}|^2 \cos 2\pi(hu + kv)$$

auf die 001-Ebene wurde berechnet, wobei u, v die laufenden Koordinaten und K eine Konstante sind. Die Interpretation dieser Funktion, die eine Abbildung aller interatomarer Vektoren darstellt, ergab ein Strukturmodell, bei dem sich 8 Mo- und 8 As-Atome auf je einer 8-zähligen Punktlage befinden. Für einen kleineren Mo-Überschuß kommt dann nur mehr eine 2-zählige Punktlage in Frage. Damit erhält man die Summenformel Mo₅As₄.

Das aus der PATTERSON-Funktion abgeleitete Strukturmodell ist mit der Struktur des Ti₅Te₄, die von GRØNVOLD et al.⁶ aufgeklärt wurde, isotyp.

Ein Vergleich der beobachteten Strukturamplituden mit den an Hand der Parameter der Ti₅Te₄-Struktur berechneten ergab nur eine schlechte Übereinstimmung. Die Parameter der Ti₅Te₄-Struktur wurden der Rechnung zugrunde gelegt, weil angenommen wurde, daß sie genauer seien als die aus der PATTERSON-Funktion entnommenen.

Der R_1 -Faktor,

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|},$$

der als Maß für die Übereinstimmung zwischen beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturamplituden gilt und für vollständige Übereinstimmung Null ist, wurde für 30 $hk0$ -Reflexe zu 0,51 berechnet.

Es war anzunehmen, daß die beobachteten Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Strukturamplituden nur auf kleine Abweichungen zwischen den Atomlagen der Mo- bzw. As-Atome, und denen der entsprechenden Ti- und Te-Atome, zurückzuführen sind.

Zur Verbesserung der Übereinstimmung von Modell und Struktur wurde ein ALGOL-Programm geschrieben, das es ermöglicht, mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine durch schrittweise Variation freiwählbarer Parameter den R_1 -Faktor zu verkleinern.

Die Rechnung wurde in mehreren Schritten durchgeführt: Im ersten wurden nur 30 $hk0$ -Reflexe berücksichtigt und die x, y -Parameter variiert, im zweiten alle beobachteten $hk0$ -Reflexe in die Rechnung einbezogen und ein allen Atomen gemeinsamer, isotroper Temperaturfaktor⁷ eingeführt. Im dritten Schritt wurde der R_1 -Faktor für die $hk1$ -Reflexe berechnet, bei denen neben den x, y -Koordinaten auch die z -Koordinaten in die Rechnung eingehen.

Zum Schluß wurden unter Berücksichtigung aller beobachteter Reflexe die x, y -Parameter und für jede Atomsorte ein eigener Temperaturfaktor berechnet. Der R_1 -Faktor beträgt 0,16. In Tab. 3 sind die Ergebnisse der Parameter-Verfeinerung zusammengestellt.

Eine Fehlerabschätzung für die verschiedenen Parameter ist wegen der ziemlich großen Unsicher-

⁵ H. LIPSON u. W. COCHRAN, The Determination of Crystal Structures, Bell & Sons, London 1953.

⁶ F. GRØNVOLD, A. KJESKUS U. F. RAAUM, Acta Cryst. **14**, 930 [1961].

⁷ Nach DEBYE wird der Einfluß isotroper, thermischer Schwingungen auf den Atom-Formfaktor durch den Ausdruck $f_T = f_{T=0} \exp\{-B(\sin^2 \vartheta)/\lambda^2\}$ berücksichtigt, wobei B der DEBYESCHE Temperaturfaktor und T die absolute Temperatur ist.

Indizes	Zahl der Reflexe	x_{Mo}	y_{Mo}	x_{As}	y_{As}	B	$R_1 \cdot 10^2$
$hk0$	30	0,298	0,378	0,056	0,288	—	17,5
$hk0$	61	0,301	0,380	0,058	0,289	0,0	16,5
$hk1$	57	0,301	0,380	0,058	0,289	0,0	18,2
$hk0$ $hk1$	118	0,3006	0,3792	0,0572	0,2886	0,15 (Mo) 0,0 (As)	15,8

Tab. 3. Ergebnisse der Parameterverfeinerung.

$h k l$	$ F_0 $	F_c	$h k l$	$ F_0 $	F_c	$h k l$	$ F_0 $	F_c	$h k l$	$ F_0 $	F_c
2 0 0	69	— 54,6	1 5 0	110	182,4	3 11 0	111	108,9	11 4 1	134	195,6
4 0 0	55	44,2	3 5 0	108	125,5	5 11 0	105	— 86,8	15 4 1	115	110,0
6 0 0	20	17,0	5 5 0	94	— 77,7	7 11 0	84	—101,1	6 5 1	55	—204,7
8 0 0	30	— 35,3	7 5 0	178	218,4	9 11 0	129	150,3	8 5 1	76	49,2
10 0 0	108	132,5	9 5 0	88	78,7	2 12 0	118	107,9	10 5 1	92	86,8
12 0 0	140	—159,8	11 5 0	126	111,5	12 12 0	129	140,2	12 5 1	86	81,9
14 0 0	125	87,2	2 6 0	286	289,4	1 13 0	33	— 54,0	14 5 1	108	98,0
16 0 0	117	104,4	4 6 0	53	32,2	5 13 0	35	68,4	7 6 1	71	45,4
1 1 0	87	96,6	6 6 0	72	44,8	7 13 0	106	105,3	9 6 1	68	52,8
3 1 0	51	49,8	8 6 0	108	100,1	2 14 0	35	59,4	2 7 1	91	72,1
5 1 0	95	—101,5	10 6 0	30	20,3	4 14 0	118	— 85,8	6 7 1	68	— 72,6
7 1 0	71	— 65,2	12 6 0	94	70,5	6 14 0	126	132,5	8 7 1	146	165,0
9 1 0	116	140,9	14 6 0	146	—146,8	1 15 0	76	48,5	10 7 1	133	—124,1
11 1 0	139	152,9	1 7 0	249	261,4	5 0 1	70	— 67,2	1 8 1	88	76,1
2 2 0	195	— 89,7	3 7 0	27	59,7	7 0 1	88	85,0	5 8 1	119	—109,0
4 2 0	20	41,9	5 7 0	138	161,0	9 0 1	140	171,4	9 8 1	144	154,3
6 2 0	85	— 83,5	7 7 0	132	—133,5	13 0 1	128	141,3	2 9 1	154	245,6
8 2 0	112	104,1	9 7 0	74	— 73,1	17 0 1	86	97,6	6 9 1	92	51,1
10 2 0	125	119,9	11 7 0	119	131,5	4 1 1	35	— 35,6	8 9 1	86	94,1
12 2 0	—	18,0	2 8 0	88	— 82,3	6 1 1	74	106,5	12 9 1	157	152,5
14 2 0	86	82,7	4 8 0	25	29,8	8 1 1	39	52,6	14 9 1	151	—134,3
16 2 0	151	—167,7	6 8 0	88	92,0	12 1 1	103	109,0	1 10 1	85	93,4
1 3 0	14	— 21,4	8 8 0	65	41,3	14 1 1	138	127,8	3 10 1	102	101,7
3 3 0	216	260,5	10 8 0	124	124,4	5 2 1	44	31,2	5 10 1	149	136,2
5 3 0	111	135,1	1 9 0	26	— 44,2	11 2 1	112	104,3	9 10 1	79	— 74,1
7 3 0	99	91,6	3 9 0	92	— 98,4	13 2 1	83	— 84,7	4 11 1	101	— 95,3
9 3 0	110	—101,1	5 9 0	205	236,3	15 2 1	67	38,3	6 11 1	164	151,5
2 4 0	20	— 29,9	7 9 0	30	33,0	4 3 1	96	69,7	8 11 1	89	— 86,6
4 4 0	20	31,2	9 9 0	141	149,8	10 3 1	74	75,4	3 12 1	109	—107,2
6 4 0	77	— 57,8	2 10 0	115	102,2	12 3 1	87	— 71,1	5 12 1	61	78,2
8 4 0	118	171,6	4 10 0	29	31,1	16 3 1	78	72,1	9 12 1	117	132,2
10 4 0	136	—142,3	6 10 0	37	53,7	3 4 1	39	— 34,8	10 13 1	123	125,6
12 4 0	112	75,2	8 10 0	121	85,9	5 4 1	77	61,3	1 16 1	126	—111,6
14 4 0	133	130,8				7 4 1	138	—154,1			

Tab. 4. Vergleich der beobachteten und berechneten Strukturamplituden von Mo_5As_4 .

heiten bei der visuellen Bestimmung der Reflexintensitäten und wegen des Verzichtes auf Absorptions- und Extinktionskorrekturen nur schwer möglich. Trotzdem kann man mit einiger Sicherheit sagen, daß die mittleren Fehler in den Atomkoordinaten sicher kleiner als $0,05 \text{ \AA}$ sind. Die Temperaturfaktoren (B) für Molybdän und Arsen haben sehr wahrscheinlich keine physikalische Bedeutung.

In der Tab. 4 sind die beobachteten und berechneten Strukturamplituden von Mo_5As_4 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Raumgruppe: $C_{4h}^5 - I 4/m$, Nr. 87 der Internationalen Tabellen⁴

Gitterkonstanten:

$$a = 9,59_1 \text{ \AA}, \quad c = 3,28_1 \text{ \AA}, \quad c/a = 0,342.$$

Dichte (röntgenographisch): $8,58 \text{ g cm}^{-3}$.

Punktlagen: $(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2) +$

2 Mo in 2 (a) $0, 0, 0;$

8 Mo in 8 (h): $x, y, 0; \bar{y}, x, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0; y, \bar{x}, 0$
mit $x = 0,300_6$ und $y = 0,379_2;$

8 As in 8 (h): wie oben, mit $x = 0,057_2$ und $y = 0,288_6.$

Temperaturfaktoren: $B_{\text{Mo}} = 0,15 \text{ \AA}^2, \quad B_{\text{As}} = 0,0 \text{ \AA}^2.$

Struktur-Typ: $\text{Ti}_5\text{Te}_4.$

Tab. 5. Ergebnisse der Strukturbestimmung von Mo_5As_4 .

Diskussion

Die Struktur von MoAs ist mit der bekannten MnP-Struktur (B 31-Typ) isotyp. Damit läßt sich diese Verbindung zwanglos in die Reihe der Monoarsenide der Übergangsmetalle einordnen, die von der VI a- bis VII a-Gruppe des Periodensystems im B 31- oder B 8-Typ (NiAs-Struktur) kristallisieren⁸.

Die Struktur von Mo₅As₄, die an Hand von Einkristalluntersuchungen bestimmt und deren Parameter verfeinert wurden, baut sich aus durchgehenden Säulen von innenzentrierten Molybdänquadrern auf, die untereinander durch Arsenbrücken verknüpft sind. Abb. 2 zeigt eine Projektion der Mo₅As₄-Struktur auf die 001-Ebene.

Ein Vergleich der Atomabstände im Mo₅As₄ (Tab. 6) mit denen im Ti₅Te₄ zeigt, daß die Mo-As-Bindung, wie die entsprechende Ti-Te-Bindung um rund 12% gegenüber der Summe der Metallradien für 12er-Koordination nach PAULING⁹ verkürzt ist. Die kürzesten Mo-Mo-Abstände, die mit 2,77 Å genau der Summe der Metallradien für 12er-Koordination entsprechen, sind nur wenig (rund 1,8%) gegenüber den Atomabständen im Molybdänmetall vergrößert. Im Ti₅Te₄ weichen dagegen die Ti-Ti-Abstände etwas stärker (rund 3,9%) von den Atomabständen im β -Titan ab.

Mo ^a	— 8 Mo	2,77 Å	As	— 2 Mo	2,52 Å
	— 2 Mo	3,28 Å		— 2 Mo	2,67 Å
	— 4 As	2,82 Å		— 1 Mo	2,49 Å
Mo ^b	— 2 Mo	2,77 Å		— 1 Mo	2,81 Å
	— 2 Mo	3,16 Å		— 4 As	3,39 Å
	— 2 Mo	3,13 Å		— 2 As	3,28 Å
	— 2 Mo	3,28 Å	a Mo auf der 2 (a) Punkt-		
	— 2 As	2,52 Å	lage		
	— 2 As	2,67 Å	b Mo auf der 8 (h) Punkt-		
	— 1 As	2,49 Å	lage		

Tab. 6. Atomabstände in Mo₅As₄.

Es ist anzunehmen, daß die Mo-Mo-Abstände und die nahezu kubische Koordination der zentralen Mo-Atome auf einen metallischen Charakter dieser Bindung hinweisen. Die in Richtung der c-Achse durchlaufenden Mo-Ketten müßten zu einer deutli-

chen Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit führen, da senkrecht zu dieser Richtung keine unmittelbaren Mo-Mo-Verknüpfungen bestehen, sondern die Mo-As-Bindungen überwiegen. Versuche zur Messung der Anisotropie der Leitfähigkeit sind im Gange.

Eine Übersicht über die bekannten A₅B₄-Verbindungen mit Ti₅Te₄-Struktur (Tab. 7) zeigt, daß bisher nur Verbindungen beobachtet wurden, bei denen die A-Atome Übergangsmetalle und die B-Atome Elemente der Vb- und VIb-Gruppe des Periodensystems sind.

A ₅ B ₄	a	c/a	Literatur
Ti ₅ Te ₄	10,164	0,3711	6
Nb ₅ Te ₄	10,321	0,3635	10
Nb ₅ Se ₄	9,871	0,3498	10
V ₅ Se ₄	9,294	0,3677	11
V ₅ S ₄	—	—	12
Mo ₅ As ₄	9,591	0,342	13, 14
(W, Ti) ₅ As ₄	9,57	0,345	14
V ₅ Sb ₄	9,81	0,346	15
Nb ₅ Sb ₄	10,315	0,346	16
Ta ₅ Sb ₄	10,234	0,346	14

Tab. 7. Verbindungen mit Ti₅Te₄-Struktur.

Auf den Zusammenhang zwischen der Ti₅Te₄-Struktur mit dem NiAs-Typ wurde bereits von GRØNVOLD et al.⁶ hingewiesen, auf den mit dem Cu₂Sb-Typ von SCHUBERT¹⁷ und BOLLER et al.¹⁴.

Weitere, interessante Beziehungen bestehen zu V₄Zn₅-Struktur, die von ROSSTEUSCHER und SCHUBERT¹⁸ aufgeklärt wurde. In Abb. 2 sind die Projektionen der Ti₅Te₄-Struktur und der V₄Zn₅-Struktur nebeneinandergestellt. Man sieht, daß man bereits durch eine kleine Drehung der Übergangsmetallquader der Ti₅Te₄-Struktur zur V₄Zn₅-Struktur kommt, in der Zn die Rolle der Übergangsmetalle und V die der B-Atome übernommen hat.

Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchungen wurde uns eine Arbeit von BOLLER und NOWOTNY¹⁴ bekannt, in der die Verbindungen MoAs und Mo₅As₄ an Hand von Pulverdiagrammen beschrieben wer-

⁸ Zum Beispiel H. BOLLER u. E. PARTHE, Acta Cryst. **16**, 1095 [1963].

⁹ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, 3rd edn., Ithaca 1963.

¹⁰ K. SELTE u. A. KJEKSHUS, Acta Chem. Scand. **17**, 2560 [1963].

¹¹ E. RØST u. L. GJERTSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **328**, 299 [1964].

¹² F. GRØNVOLD, H. HARALDSON, B. PEDERSEN u. T. TUFTE, demnächst, zitiert nach E. RØST et al.¹¹.

¹³ Diese Arbeit.

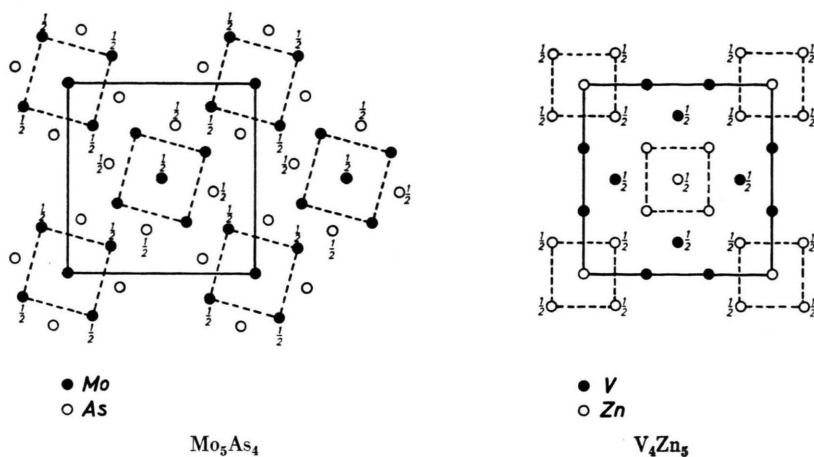
¹⁴ H. BOLLER u. H. NOWOTNY, Monatsh. Chem. **95**, 1272 [1964].

¹⁵ H. G. MEISSNER u. K. SCHUBERT, Z. Metallk. **56**, 523 [1965].

¹⁶ S. FURUSETH u. A. KJEKSHUS, Acta Chem. Scand. **18**, 1180 [1964].

¹⁷ K. SCHUBERT, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Verlag Springer, Berlin 1964.

¹⁸ W. ROSSTEUSCHER u. K. SCHUBERT, Z. Metallk. **55**, 617 [1964].

Abb. 2. Projektion der Strukturen von Mo₅As₄ und V₄Zn₅ auf die 001-Ebene.

den. Die Ergebnisse für MoAs stimmen im wesentlichen mit unseren überein. Allerdings werden die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten kleiner, wenn man der Rechnung, wie von uns angenommen, die Parameter der MnP-Struktur zugrunde legt. Für vierzehn gut meßbare Intensitäten errechnet man an Hand unseres nicht verfeinerten Modells einen R_1 -Faktor von 0,12, mit dem von BOLLER und NOWOTNY einen Wert von 0,26.

Für Mo₅As₄ wurde von diesen Autoren eine Ti₅Te₄-artige Struktur vorgeschlagen, doch war es ihnen an Hand der Pulverdaten nicht möglich zu entscheiden, wie die Molybdän- und Arsenatome auf die beiden 8(h)-Punktlagen verteilt sind.

Alle Rechnungen wurden auf der Siemens-Datenverarbeitungsanlage 2002 ausgeführt, für die ein Satz von ALGOL-Programmen zur röntgenographischen Strukturanalyse geschrieben wurde.