

Die Kristallstruktur von BiNi: eine komplexe Ausdünnungsvariante des InNi₂-Typs

Michael Ruck*

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juni 1999.

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Durch chemische Transportreaktionen mit Brom oder Iod wurden BiNi-Kristalle erhalten, die eine weitgehend geordnete Verteilung der Nickelatome sowohl auf oktaedrische als auch trigonal-bipyramidale Lücken in der hexagonalen Packung der Bismutatome aufweisen. Die beobachtete Überstruktur des NiAs- bzw. InNi₂-Typs wird in der monoklinen Raumgruppe *F* 1 2/*m* 1 (Nr. 12) mit Gitterparametern *a* = 1412,4(1), *b* = 816,21(6), *c* = 2142,9(2) pm und

$\beta = 90^\circ$ beschrieben. Die pseudo-orthorhombische Metrik der Struktur führt zur Ausbildung von Zwillingen nach [100]. An einigen Kristallen wurde zusätzlich eine Drillingsbildung nach [001] beobachtet. Die Phasenbreite von BiNi erstreckt sich sowohl in das nickelärmere als auch in das nickelreichere Gebiet. In der Kristallstruktur wirkt sich dies nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung BiNi lediglich in der Besetzung einer einzelnen Nickellage aus.

The Crystal Structure of BiNi: a Complex Superstructure of the InNi₂ Structure Type

Abstract. Chemical transport reactions using bromine or iodine yielded crystals of BiNi with a largely ordered distribution of nickel atoms on octahedral and trigonal bipyramidal interstices within the hexagonal packing of bismuth atoms. The observed superstructure of the NiAs or InNi₂ structure types is described in the monoclinic space group *F* 1 2/*m* 1 (No. 12) with lattice parameters *a* = 1412.4(1), *b* = 816.21(6), *c* = 2142.9(2) pm, and $\beta = 90^\circ$. The pseudo-orthorhombic cell facilitates twinning along [100]. Some crystals show an addi-

tional threefold twinning along [001]. The phase width of BiNi ranges from the nickel poor to the nickel rich region. In the vicinity of the stoichiometric composition BiNi, this has only an effect on the occupation of a single nickel position in the crystal structure.

Keywords: Bismuth; Nickel; Intermetallic phase; Twinning; Superstructure

Einleitung

Im binären System Bismut–Nickel sind zwei intermetallische Phasen bekannt [1–3]. Während die orthorhombisch kristallisierende Verbindung Bi₃Ni stöchiometrisch ist [4–6], weist die sogenannte „ β -Phase“ mit der ungefähren Zusammensetzung BiNi eine deutliche Phasenbreite auf. Der Homogenitätsbereich von BiNi soll sich nach älteren Untersuchungen auf der nickelreichen Seite zwischen 52 und 55 At.-% Nickel erstrecken [7]; im Gegensatz dazu nennt eine neuere Arbeit Phasengrenzen von $49 \pm 0,3$ At.-% Nickel [8]. Unabhängig von der Zusammensetzung der durch Schmelzreaktionen hergestellten BiNi-Proben wird die Kristallstruktur als einfacher NiAs-Typ (B8-Typ) beschrieben [3, 8], was bei der vorliegenden Nichtstöchiometrie eine Fehlordnung impliziert.

Die vorliegende Arbeit berichtet über eine neue Methode zur Darstellung der intermetallischen Phase BiNi, bei der Kristalle mit einer weitgehend geordneten, komplexen Kristallstruktur erhalten werden. Die strukturellen Beziehungen zum NiAs- bzw. InNi₂-Typ werden diskutiert und zwei verschiedene Formen der Viellingsbildung werden vorgestellt, die als Folge der ausgeprägten Pseudosymmetrie der Kristallstruktur nebeneinander auftreten können.

Experimenteller Teil

Präparation von BiNi

Bismut (>99,99%, Fluka) wurde mit feinpulvrigen Nickel (99,999%, Degussa) in Gegenwart von Brom (Merck) oder Iod (>99,5%, Merck; zweifach sublimiert [9]) entsprechend einem Stoffmengenverhältnis von Bi:Ni:(Br, I) = 10:10:1 in einer evakuierten Quarzglasampulle umgesetzt. Nach zwei Tagen bei 1270 K wurde die Ampulle für zwei Wochen in einen Temperaturgradienten von 800 nach 750 K gelegt. Durch chemischen Gasphasentransport schieden sich schwarze, metallisch glänzende Kristalle von BiNi am kälte-

* Priv.-Doz. Dr. Michael Ruck
Institut für Anorganische Chemie der Universität (TH)
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45
D-76128 Karlsruhe
E-mail: ruck@achpc1.chemie.uni-karlsruhe.de

ren Ende der Ampulle ab; vergleichbare Kristalle fanden sich auch auf dem Regulus. Bei niedrigem Nickelgehalt weisen die Kristalle vielfach einen plättchenförmigen Habitus auf (Hauptfläche (010)), ansonsten werden flache, duktile Nadeln ausgebildet (Nadelachse [001]).

Röntgenographische Bestimmung der Kristallstruktur von BiNi

Nach Voruntersuchungen mit Buerger- und Weissenberg-Aufnahmen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer die Reflexintensitäten von insgesamt vier BiNi-Kristallen gemessen, welche aus verschiedenen Präparationen stammten und unterschiedliche Zusammensetzungen aufwiesen. Der sehr hohe lineare Absorptionskoeffizient von $\mu(\text{Mo K}\alpha) \approx 1250 \text{ cm}^{-1}$ und die anisotrope Kristallform machten eine sorgfältige analytische Absorptionskorrektur [10] der gemessenen Reflexintensitäten unverzichtbar. Die Optimierung der am Mikroskop ermittelten Beschreibung der Kristallgestalt erfolgte anhand von ψ -abgetasteten Reflexen [11].

Nach Strukturlösung [12] und -verfeinerung [13] zeigte sich, daß einer dieser Kristalle der stöchiometrischen Zusammensetzung BiNi sehr nahe kam. Auf diesen Kristall beziehen sich alle Angaben zur Strukturbestimmung, den

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für BiNi_{1,00}^{a)}

Summenformel:	BiNi _{1,00}
Gitterparameter:	a = 1412,4(1), b = 816,21(6), c = 2142,9(2) pm, $\beta = 90^\circ$
Kristallsystem, Raumgruppe:	monoklin, F 1 2/m 1 (Nr. 12)
Formeleinheiten pro Zelle:	Z = 64
Molvolumen:	$V_m = 23,24 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Berechnete Dichte:	$\rho = 11,52 \text{ g/cm}^3$
Kristallabmessungen:	0,47 × 0,02 × 0,02 mm ³
Meßanordnung:	Vierkreisdiffraktometer AED2 (Siemens/Stoe), Graphitmonochromator, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71,073 \text{ pm}$
Meßtemperatur:	293(1) K
Meßbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$; $-25 \leq h \leq 25$, $-13 \leq k \leq 14$, $-38 \leq l \leq 38$
Meßmodus:	ω/θ -Abtastung für $2\theta \leq 60^\circ$, darüber $\omega/2\theta$ -Abtastung
Korrekturen:	Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor [14]
Absorptionskorrektur:	analytisch [10], Kristallbeschreibung an 16 ψ -abgetasteten Reflexen optimiert [11]
Absorptionskoeffizient:	$\mu(\text{MoK}\alpha) = 1253 \text{ cm}^{-1}$
Transmissionsfaktoren:	0,21 bis 0,05
Gemessene/unabh. Reflexe:	13315/4006
Gütwerte der Mittelung:	R(int) = 0,046, R(σ) = 0,045
Strukturverfeinerung:	Methode der kleinsten Fehlerquadrate [13]; vollständige Matrix; Basis: F _o ² -Werte; anisotrope Temperaturfaktoren
Parameteranzahl:	92
Extinktionskorrektur:	$x = 9,0(1) \cdot 10^{-5}$
Restelektronendichte:	+4,43 bis -3,76 e/10 ⁶ pm ³ (nahe Bi)
Gütwerte der Verfeinerung:	R1 (alle F _o) = 0,072 R1(2902 F _o > 4 σ (F _o)) = 0,034 wR2 (alle F _o ²) = 0,052

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung an BiNi_{1,00} können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-410878 angefordert werden. An gleicher Stelle sind die Daten für BiNi_{0,96} (CSD-410877), BiNi_{0,97} (CSD-410876) und BiNi_{1,12} (CSD-410875) hinterlegt.

Atomparametern und den interatomaren Abständen in den Tabellen 1 bis 3. Die Gitterparameter in Tabelle 4 wurden an den jeweiligen Einkristallen durch Messung der Laue-Winkel von rund 150 Reflexen ermittelt [15]. Eine Korrektur der durch Absorptionseffekte bedingten, systematischen Verfälschung der Gitterparameter erfolgte nach der Methode von Nelson und Riley [16]. Zur graphischen Darstellung der Struktur wurde das Programm DIAMOND verwendet [17].

Das Beugungsbild der BiNi-Kristalle wird durch starke Reflexe dominiert, die einer dem NiAs-Typ analogen, pseudo-hexagonalen Subzelle entsprechen (Abb. 1). Dazwischen finden sich Überstrukturreflexe, die auf eine 32fach größere, flächenzentrierte Zelle mit scheinbar orthorhombischer Metrik und Symmetrie führen ($a \approx 2\sqrt{3} a_{\text{sub}}$, $b \approx 2 a_{\text{sub}}$, $c = 4 c_{\text{sub}}$; vgl. Abb. 2). Die metrische Spezialisierung begünstigt die in mehreren Fällen beobachtete Bildung von Achsendrillingen nach [001]. Die für die Strukturbestimmungen ausgewählten Kristalle, wiesen die genannte Form der Viellingsbildung nach [001] nicht auf.

Tabelle 2 Ortskoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U(eq) (in pm²) aller Atome in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von BiNi_{1,00} bei 293 K. Die Atomposition Ni(8) ist nur zu 50% besetzt. Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle an

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	0,42464(3)	0,22588(4)	0,06242(5)	115(1)
Bi(2)	0,15021(5)	0,5	0,06301(9)	124(1)
Bi(3)	0,16737(5)	0	0,06334(9)	88(1)
Bi(4)	0,07889(4)	0,2599(2)	0,18731(5)	159(1)
Bi(5)	0,3411(1)	0	0,18817(6)	148(3)
Bi(6)	0,3343(1)	0,5	0,18875(6)	95(3)
Ni(1)	0	0	0	93(12)
Ni(2)	0,25	0,25	0	131(8)
Ni(3)	-0,0019(2)	0	0,1236(2)	133(10)
Ni(4)	0,2506(1)	0,2546(8)	0,1250(1)	113(7)
Ni(5)	0,0025(2)	0	0,2479(2)	224(7)
Ni(6)	0,25	0,2442(12)	0,25	125(9)
Ni(7)	0,3333(1)	0,5	0,0619(3)	130(3)
Ni(8)	0,1666(3)	0	0,1857(3)	177(9)

Tabelle 3 Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) für BiNi_{1,00}. Aufgeführt sind Abstandsbereiche und -mittelwerte sowie Koordinationszahlen (KZ). Die Werte in runden Klammern geben die Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle an

	Bereich	Mittelwert	KZ
Bi-Ni(1)	272,6(1)–281,6(1)	278,6	6
-Ni(2)	271,4(1)–282,4(1)	278,4	6
-Ni(3)	270,3(3)–279,3(2)	275,7	6
-Ni(4)	269,8(5)–280,9(1)	276,4	6
-Ni(5)	259,9(3)–271,1(2)	267,3	6
-Ni(6)	271,8(7)–276,8(1)	274,1	6
-Ni(7)	258,3(1)–271,8(5)	263,1	5
-Ni(8)	245,7(3)–270,6(7)	254,1	5
Ni-Ni(1)	264,9(4)–270,2(3)	267,5	4
-Ni(2)	267,9(2)–270,3(3)	269,1	4
-Ni(3)	264,9(4)–272,6(7)	267,9	4
-Ni(4)	267,9(2)–272,4(6)	269,2	4
-Ni(5)	266,4(7)–267,3(6)	266,9	2
-Ni(6)	268,0(2)–269,5(8)	268,7	4
-Ni(7)	267,7(5)–270,3(3)	269,2	6
-Ni(8)	267,3(6)–272,6(7)	270,6	6

Tabelle 4 Abmessungen (in pm) und Volumina (in 10^6 pm^3) der Elementarzellen unter der Raumgruppe $F12/m1$ mit $\beta = 90^\circ$ sowie Gitterparameter der hexagonalen Subzellen für vier BiNi-Kristalle unterschiedlicher Zusammensetzung

Zusammensetzung	a	b	c	V	a_{sub}	c_{sub}	$c_{\text{sub}}/a_{\text{sub}}$
$\text{Bi}_{64}\text{Ni}_{61,4} = \text{BiNi}_{0,96}$	1411,6(7)	815,0(4)	2140(1)	2462	407,5	535,0	1,313
$\text{Bi}_{64}\text{Ni}_{62,0} = \text{BiNi}_{0,97}$	1411,8(1)	815,74(6)	2141,8(2)	2467	407,7	535,5	1,313
$\text{Bi}_{64}\text{Ni}_{64,0} = \text{BiNi}_{1,00}$	1412,4(1)	816,21(6)	2142,9(2)	2470	407,9	535,7	1,313
$\text{Bi}_{64}\text{Ni}_{71,7} = \text{BiNi}_{1,12}$	1416,0(7)	817,3(4)	2146(1)	2484	408,7	536,5	1,313

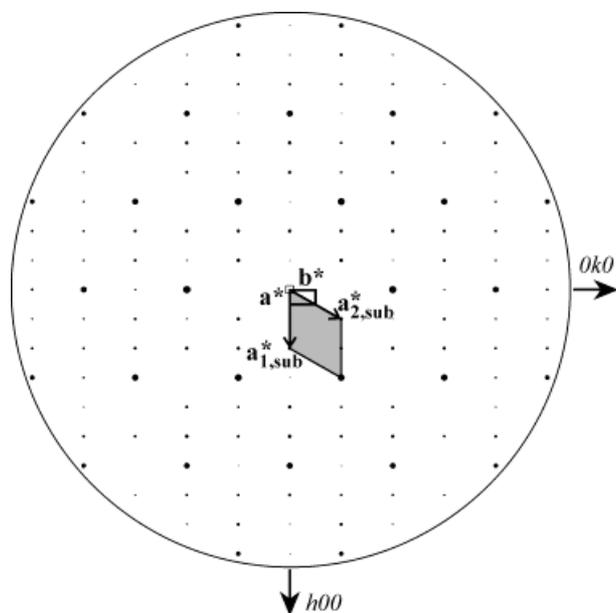


Abb. 1 Ebene $hk0$ des reziproken Gitters eines nach $[100]$ verzwilligten Kristalls von BiNi. Durch die F -Zentrierung sind nur Reflexe mit $h, k = 2n$ vorhanden. Die Kreisdurchmesser variieren mit der dritten Wurzel der Reflexintensität. Die starken Reflexe entsprechen der pseudo-hexagonalen Subzelle des InNi_2 -Typs

Im Zuge der Verfeinerungsrechnungen konnte jedoch nachgewiesen werden, daß die „orthorhombische“ F -Zelle selbst wiederum auf die pseudo-meroedrische Verzwilligung einer monoklinen Struktur nach $[100]$ zurückzuführen ist. Die Strukturbeschreibung erfolgte daher in der monoklinen Raumgruppe $F12/m1$ (Nr. 12) mit einem monoklinen Winkel $\beta = 90^\circ$. Eine Abweichung des Winkels β von 90° konnte selbst auf Guinier-Filmen (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung) nicht festgestellt werden und tritt auch bei Abkühlung der Proben bis auf 120 K nicht auf. Die strenge Spezialisierung des an sich freien metrischen Strukturparameters β auf den Wert der durch die Zwillingsbildung vorgetäuscht höheren orthorhombischen Symmetrie deutet auf eine sehr feine Lamellierung der Zwillingsdomänen hin.

Verursacht durch Pseudosymmetrie und Verzwilligung gelang die Strukturlösung nicht mit Direkten Methoden. Aus einer Patterson-Synthese konnte jedoch das Grundprinzip der Struktur abgeleitet werden. Bei der Verfeinerung traten aus dem gleichem Grund recht hohe Korrelationen zwischen den verfeinerten Atomparametern auf. Hinzu kommt, daß in der ansonsten geordneten Kristallstruktur die Atomposition Ni(8) nur zur Hälfte besetzt ist. Diese Besetzungs-

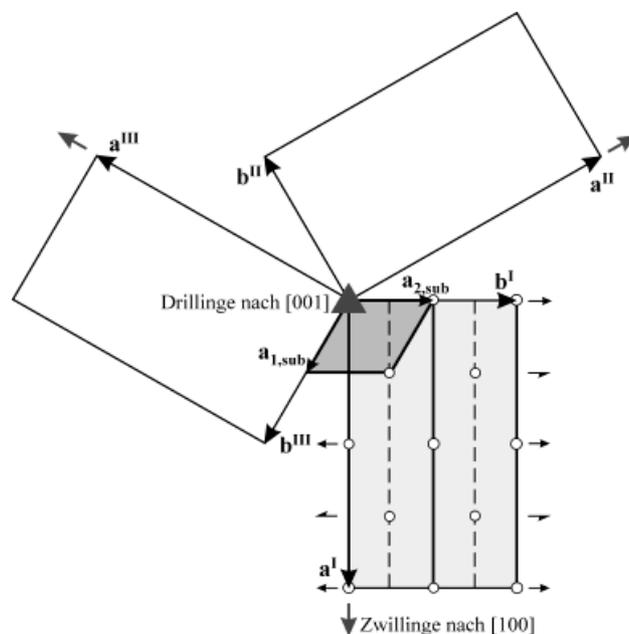


Abb. 2 Zusammenhang zwischen der pseudo-hexagonalen Subzelle (dunkelgrau) und der tatsächlichen Elementarzelle in $F12/m1$ (hellgrau, Symmetrie-Elemente eingezeichnet). Neben der pseudo-meroedrischen Verzwilligung nach $[100]$ kommt auch die Ausbildung von Drillingsen nach $[001]$ vor

fehlordnung wirkt sich auch auf die Lagen der umgebenden Bismutatome und damit auf die interatomaren Abstände aus. Die Verfeinerung eines Strukturmodells noch geringerer Symmetrie, in dem auch diese Nickelatome geordnet verteilt sind, gelang nicht.

Ergebnisse und Diskussion

Kaum eine der Verbindungen, deren Kristallstrukturen als isotyp zu NiAs oder InNi_2 beschrieben wurden, kristallisiert in den Reinformen dieser beiden eng verwandten hexagonalen Strukturtypen. Sehr häufig findet man nichtstöchiometrische Phasen mit Unter- oder Mischbesetzung auf den Gitterplätzen des InNi_2 -Typs [18]. Als Produkte von Schmelzreaktionen erhält man zumeist sogenannte Hochtemperaturphasen, in denen derartige Fehlorderungen besonders stark ausgeprägt sind. In solchen Fällen läßt sich die Kristallstruktur nur mit einem statistischen Modell beschreiben, das auf der partiellen Besetzung von Atom-

lagen in der kleinen Elementarzelle des InNi_2 -Typs basiert. Um zu den unter Normalbedingungen thermodynamisch stabilen, ausgeordneten Tieftemperaturphasen zu gelangen, sind in der Regel sehr langwierige Temperungsprozesse notwendig.

Im vorliegenden Fall gelang es jedoch mittels einer chemischen Transportreaktion, eine weitgehend geordnete Modifikation der intermetallischen Phase BiNi unmittelbar aus der Gasphase abzuscheiden. Die in der Kristallstruktur noch verbleibende Unordnung resultiert einzig aus dem veränderlichen Nickelgehalt der Verbindung. Die im Zuge der Strukturuntersuchungen ermittelten Zusammensetzungen von vier BiNi_x -Kristallen mit $x = 0,96, 0,97, 1,00$ und $1,12$ zeigen, daß sich der Existenzbereich von BiNi sowohl auf die nickelreiche (gemäß [7]) als auch auf die nickelarme Seite (gemäß [8]) erstreckt.

Analog zu den Basisstrukturtypen NiAs und InNi_2 bilden in der Struktur von BiNi die Bismutatome eine hexagonale Packung (Abb. 3). Von den 64 Nickelatomen in der monoklinen Elementarzelle von $\text{BiNi}_{1,00}$ finden sich allerdings nur 52 in den Oktaederlücken der Packung; die restlichen zwölf besetzen $3/16$ der zur Verfügung stehenden trigonal-bipyramidalen Zwischengitterplätze (Ni(7) und die zu 50% besetzte Position Ni(8)). Bei den nickelärmeren Kristallen ist die Atomlage Ni(8) noch weiter ausgedünnt; aber auch im nickelreichen Kristall $\text{BiNi}_{1,12}$ wird nicht mehr als ein Viertel der trigonal-bipyramidalen Lücken besetzt.

Da die trigonal-bipyramidalen Lücken innerhalb der Schicht aus Bismutatomen liegen, müssen im Falle ihrer Besetzung mit Nickelatomen die umgebenden Bismutatome etwas ausweichen. Die resultierende Verzerrung des 3^6 -Netzes der Bismutatome ist in Abb. 4 dargestellt. Auffällig ist, daß immer drei von vier Bismutatomen zu Dreiecken vergleichsweise kurzer Kantenlänge zusammengeschoben werden. Um die Verschiebungen der Bismutatome ausgleichen zu können, bleiben die Oktaederlücken ober- und unterhalb der engen Dreiecke aus Bismutatomen leer. Auf diese Weise wird die Hälfte der entlang der c-Achse verlaufenden Nickelstränge in Stäbe zu fünf Atomen unterteilt (Ni(1), Ni(3) und Ni(5)), die jeweils durch drei unbesetzte Oktaederlücken separiert sind. Im nickelreichen Kristall $\text{BiNi}_{1,12}$ wird zusätzlich die zu Ni(5) benachbarte Oktaederlücke halbbesetzt.

Die Verlagerung eines Teils der Nickelatome aus oktaedrischen in trigonal-bipyramidale Lücken hat zur Folge, daß sich das $c_{\text{sub}}/a_{\text{sub}}$ -Verhältnis in BiNi trotz der größeren packungsbildenden Atome nicht in Richtung 1,633 (dichteste Kugelpackung) verschiebt, sondern sich gegenüber NiAs ($c/a = 1,39$) [19] sogar auf 1,31 verkleinert (vgl. Tabelle 4).

Die mittleren Abstände zwischen den Nickelatomen betragen fast unabhängig von der Lage rund 268 pm. Damit sind die Nickelatome deutlich weiter voneinander separiert als in NiAs (Ni-Ni: 252 pm).

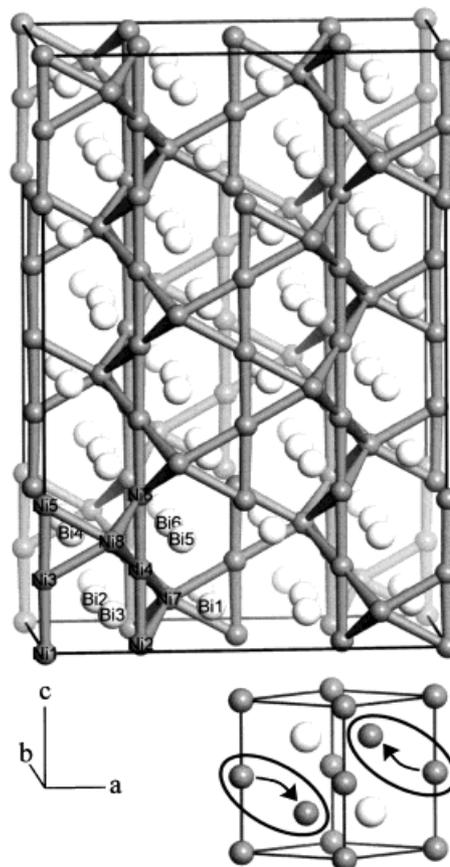


Abb. 3 Projektion der Struktur von BiNi (oben). Benachbarte Nickelatome sind miteinander verbunden, um ihre räumliche Verteilung auf Lücken der hexagonalen Packung aus Bismutatomen zu verdeutlichen. Die untere Teilabbildung zeigt die aus dem NiAs -Typ abgeleitete, hexagonale Subzelle der BiNi-Struktur, in der ein Teil der Nickelatome von den Oktaederlücken auf die trigonal-bipyramidalen Zwischengitterplätze gewechselt hat, was dem InNi_2 -Typ mit statistischer Teilbesetzung der Nickellagen entspricht

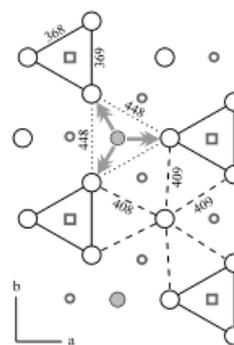


Abb. 4 Hexagonale Schicht aus Bismutatomen (große, weiße Kreise), die durch die in trigonal-bipyramidale Lücken eingelagerten Nickelatome (grau) deformiert ist (Abstände in pm). Zusätzlich sind die Nickelatome in den ober- und unterhalb der Schicht liegenden Oktaederlücken eingezeichnet (kleine Kreise). Die den engen Dreiecken aus Bismutatomen benachbarten Oktaederlücken sind systematisch unbesetzt (Quadratsymbol)

Allerdings hat der *NiAs*-Typ einen Verknüpfungsgrad zwischen den Nickelatomen von lediglich zwei, während er in *BiNi* im Mittel bei nahezu vier liegt!

In Richtung der *c*-Achse ist die Verknüpfung zwischen den Nickelatomen besonders ausgeprägt. Dies äußert sich auch unmittelbar im Kristallwachstum, das bevorzugt längs *c* erfolgt und zu der stark anisotropen Nadelform der Kristalle führt. Hingegen unterscheiden sich die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die röntgenographisch am Einkristall ermittelt wurden, für die verschiedenen Raumrichtungen nicht wesentlich: sie betragen in Richtung der *a*-Achse $1,40 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, in *b*-Richtung $1,46 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und in *c*-Richtung $1,39 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Interessante Parallelen finden sich zwischen dem in *BiNi* vorliegenden Netzwerk aus Nickelatomen und der Nickelteilstruktur im Subiodid $\text{Bi}_{5,6}\text{Ni}_5\text{I}$, welches durch partielle Oxidation von *BiNi* mit Iod dargestellt werden kann [20]. Auch dort findet man um ein Nickelatom vier nächste Nickelnachbarn in Schmetterlingsanordnung sowie sechs koordinierende Bismut- atome.

Obwohl die Struktur von *BiNi* enge Bezüge zum *NiAs*- bzw. *InNi₂*-Typ aufweist, kann sie als Ganzes gesehen nicht topologisch nach dem Gruppe-Untergruppe-Formalismus [21] aus den genannten Strukturtypen entwickelt werden. Dies gelingt jedoch problemlos mit einem Schichtpaket, das den Bereich von $z = 1/4$ bis $z = 3/4$ in der Elementarzelle umfaßt. Um zur Gesamtstruktur zu gelangen, müssen diese Schichtpakete dann mit dem Schervektor $\mathbf{b}/2$ gestapelt werden. In guter Näherung erfüllt ein solches Paket die Schichtsymmetrie $P(-3) m 1$ mit $\mathbf{a}_{\text{Schicht}} = 2 \mathbf{a}_{\text{sub}}$ und $\mathbf{c}_{\text{Schicht}} = 2 \mathbf{c}_{\text{sub}}$. Die hohe Schichtsymmetrie der Pakete erklärt die ausgeprägte Pseudosymmetrie der Verbindung, welche die im experimentellen Teil geschilderten Zwillingsbildungen nach sich zieht.

Herrn Dr. M. Ellner, Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, wird für eine intensive Diskussion gedankt. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- [1] A. Portevin, *C. R. Acad. Sci. Fr.* **1907**, 145, 1168.
- [2] G. Voss, *Z. Anorg. Chem.* **1908**, 57, 34.
- [3] G. Hägg, G. Funke, *Z. Phys. Chem.* **1929**, B6, 272.
- [4] V. P. Glagoleva, G. S. Ždanov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. SSSR* **1954**, 26, 337.
- [5] H. Fjellvåg, S. Furuseth, *J. Less-Common Met.* **1987**, 128, 177.
- [6] M. Ruck, *Habilitationsschrift*, Univ. Karlsruhe 1997.
- [7] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York–Toronto–London 1958, S. 323.
- [8] P. Feschotte, J.-M. Rosset, *J. Less-Common Met.* **1988**, 143, 31.
- [9] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 1, 3. Auflage, F. Enke, Stuttgart 1975, S. 290.
- [10] N. W. Alcock, P. J. Marks, K.-G. Adams, ABSPSI, *modifizierte Version des Programms von N. W. Alcock und P. J. Marks zur Absorptionskorrektur von Einkristalldaten*, Univ. Karlsruhe 1995.
- [11] W. Herrendorf, HABITUS, *Programm zur Optimierung der Kristallgestaltbeschreibung für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter, ψ -abgetasteter Reflexe*, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1993.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, beschrieben in *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Crystal Structure Determination*, Univ. Göttingen 1997.
- [14] K.-G. Adams, REDU5, *modifizierte Version des Programms REDU4 zur Datenreduktion von Meßwerten des Vierkreisdiffraktometers AED2 der Firmen Siemens (Karlsruhe) und Stoe (Darmstadt)*, Univ. Karlsruhe 1995.
- [15] Fa. Stoe, DIF4, *Programm zur Steuerung des Vierkreisdiffraktometers AED2, Programmteil double step-scans*, Darmstadt 1984.
- [16] J. B. Nelson, D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.* **1945**, 57, 160.
- [17] K. Brandenburg, G. Bergerhoff, DIAMOND, *Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Bonn 1995.
- [18] S. Lidin, *Acta Crystallogr.* **1998**, B54, 97.
- [19] J. G. Thompson, A. D. Rae, R. L. Withers, T. R. Welberry, A. C. Willis, *J. Phys.* **1988**, C21, 4007.
- [20] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2034.
- [21] H. Bärnighausen, *Communications in Mathematical Chemistry*, MATCH **1980**, 9, 139.