

MgNi₂P – das erste ternäre Phosphid mit geordneter Fe₃C-Struktur

MgNi₂P – The First Ternary Phosphide with an Ordered Fe₃C Type Structure

Viktor Keimes, Albrecht Mewis*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln

Z. Naturforsch. **49b**, 1071–1073 (1994); eingegangen am 00. 00. 0000

Ternary Nickelphosphide, Magnesium, Crystal Structure

MgNi₂P was prepared by heating a mixture of the elements and investigated by means of single crystal X-ray methods. The compound crystallizes in an ordered Fe₃C-type structure (Pnma; $a = 6.477(1)$ Å, $b = 6.364(1)$ Å, $c = 5.001(1)$ Å; $Z = 4$). Ni and P atoms are linked together to a three-dimensional framework with octagonal tubes running along [010], which are occupied by Mg atoms in the form of stretched zigzag chains.

Ternäre Nickelphosphide des Magnesiums sind erst in sehr geringer Zahl bekannt [1–3]. Ihre Strukturen unterscheiden sich, bedingt durch den relativ kleinen Atomradius des Magnesiums, im allgemeinen deutlich von denen der schweren Erdalkalimetalle. Sie sind u.a. dadurch gekennzeichnet, daß das Magnesium gemeinsam mit Nickel und Phosphor die für die jeweilige Struktur charakteristischen Polyeder aufbaut und sich nicht wie die Sr- oder Ba-Atome in den Zentren großräumiger und relativ starrer Ni_xP_y-Käfige oder zwischen von diesen Elementen gebildeten Schichten befindet [4, 5]. Bei unseren systematischen Untersuchungen des Dreistoffsystems Mg–Ni–P sind wir nun auf MgNi₂P gestoßen und haben diese Verbindung mit Einkristallmethoden strukturell näher charakterisiert.

Experimentelle Angaben

Die Darstellung von MgNi₂P erfolgte aus den Elementen, die in einem Verhältnis von Mg:Ni:P = 1,2:2:1,1 zunächst für 120 h auf 700 °C und nach dem Zerreiben im Argon-Handschuhkasten für 40 h auf 730 °C erhitzt wurden (Korundiegel, Quarzglasampulle, Argonatmosphäre). Die hierbei nicht umgesetzten Ni-Anteile wurden anschließend mit einem Magneten abgetrennt, während das gleichzeitig gebildete Mg₃P₂ durch Hydrolyse mit verdünnter Essigsäure entfernt werden konnte. Auf diese Weise wurde ein kristallines metallisch grau schimmerndes Pulver

erhalten, das von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen wird.

Die Guinier-Aufnahme (CuK_{α1}) von MgNi₂P läßt sich mit den in Tab. I aufgeführten Gitterkonstanten indizieren; es verbleiben lediglich vier schwache Interferenzen, die den stärksten Reflexen von Mg₃Ni₂₀P₆ [3] zuzuordnen sind. „Röntgenreine“ Präparate konnten nicht dargestellt werden, da höhere Reaktionstemperaturen und/oder längere Temperzeiten zu einem größeren Anteil an Mg₃Ni₂₀P₆, tiefere Temperaturen dagegen nur in sehr geringem Maße zur Zielverbindung führten. Auch ein Variieren der Zusammensetzung des Elementgemenges erbrachte keine Verbesserung des Ergebnisses.

Ergebnisse und Diskussion

Präzessionsaufnahmen ergaben für MgNi₂P ein orthorhombisch primitives Gitter und das Beugungssymbol m m m Pna-. Die Struktur konnte anhand der Patterson-Synthese gelöst und in der höchstsymmetrischen Raumgruppe Pnma beschrieben werden. Das Ergebnis der Strukturbestimmung wird in Tab. I wiedergegeben. Atomabstände sind in Tab. II aufgeführt [6].

Metrik und Parameter zeigen, daß die Struktur von MgNi₂P als ternäre Variante des Fe₃C-Typs zu beschreiben ist, bei der die Positionen der Fe-, geordnet durch Mg- und Ni-Atome und die der C- durch P-Atome besetzt werden. Der Fe₃C-Typ (Zementit-Struktur) wird von zahlreichen binären Verbindungen [9] sowie einigen ternären Siliciden und Germaniden des Palladiums und Platins der Zusammensetzung SEPd₂Si(Ge) bzw. SEPt₂Si (SE: Seltenerdmetall) [10, 11] gebildet. Die Struk-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Mewis.

Tab. I. MgNi₂P: Kristallographische Daten und Meßparameter (Standardabweichungen in Klammern).

Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten (Guinier)	$a = 6,477(1)$ Å $b = 6,364(1)$ Å $c = 5,001(1)$ Å
Dichte, röntgenogr.	5,563 g/cm ³
Formeleinheiten/Zelle	4
Diffraktometer	CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung/Monochromator	MoK _α /Graphit
ϑ -Bereich	3–40°
Meßmodus	variabler ω/ϑ -scan
Maximale Meßzeit/Reflex	60 s
Reflexe, gemessen	3853
symmetrieeinabhängig	894
mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$	652
Korrektur	ψ -scan (6 Reflexe)
R (Datenreduktion)	0,051
R_w (R)	0,025 (0,035); $w = 1/\sigma^2$
Rechenprogramme	SHELX-76 [7], XTAL 3.0 [8]
Besetzte Punktlagen	4c (x, 1/4, z); 8d (x, y, z)

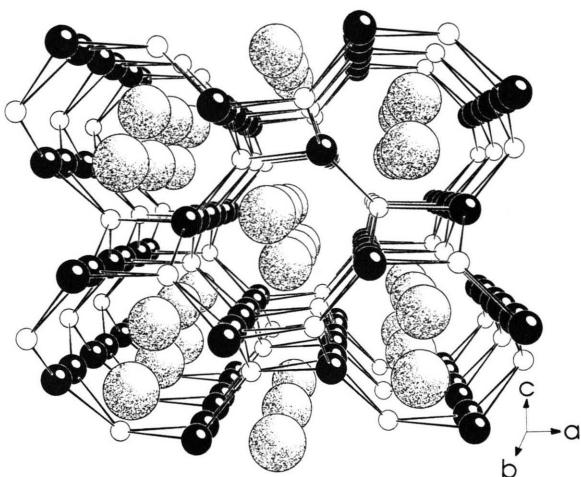
Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [8]

Atom	x	y	z	U_{eq} [pm ²]
Mg	0,5197(2)	1/4	0,8760(2)	85(4)
Ni	0,1745(1)	0,4467(1)	0,1005(1)	70(1)
P	0,8737(1)	1/4	0,1219(1)	55(2)

tur (M_3X bzw. $M'M_2X$) wird allgemein als Anordnung stark verzerrter trigonaler Metallatom-Prismen (M' , M) charakterisiert, welche die X-Atome umgeben (s. z. B. Abb. in [10]). Diese Beschreibung wäre bei MgNi₂P etwas unbefriedigend, da die betreffenden Prismen Kantenlängen haben, die größer als die Bindungslängen der beteiligten

Tab. II. MgNi₂P: Atomabstände [Å] (Standardabweichungen in Klammern).

Mg–2 Mg	3,425(1)	Ni–1 Mg	3,070(1)
2 Mg	3,475(2)	1 Ni	2,504(1)
2 Ni	2,684(1)	1 Ni	2,565(1)
2 Ni	2,768(1)	2 Ni	2,769(1)
2 Ni	2,798(1)	1 P	2,250(1)
2 Ni	2,873(1)	1 P	2,271(1)
2 Ni	3,070(1)	1 P	2,318(1)
1 P	2,602(1)		
1 P	2,664(1)	P–1 Mg	2,602(1)
1 P	2,683(1)	1 Mg	2,664(1)
		1 Mg	2,683(1)
Ni–1 Mg	2,684(1)	2 Ni	2,250(1)
1 Mg	2,768(2)	2 Ni	2,271(1)
1 Mg	2,798(1)	2 Ni	2,318(1)
1 Mg	2,873(1)		

Abb. 1. Struktur von MgNi₂P. Blick entlang [010] (große Kugeln: Mg; schwarze Kugeln: Ni; weiße Kugeln: P).

Atome sind und die P-Atome weit aus den Zentren dieser Polyeder ausgelenkt sind. Einen zutreffenderen Eindruck von den Bindungsverhältnissen erhält man, wenn die Ni–P-Bindungen hervorgehoben werden. Sie sind ohnehin, wie Bandstrukturrechnungen belegen [12], bei allen bisher bekannten Erdalkalimetall-Nickelphosphiden strukturbestimmend und haben bei MgNi₂P eine mittlere Länge von 2,28 Å, die in etwa der Summe der Kovalenzradien von 2,25 Å [13] entspricht. Wie Abb. 1 zeigt, ergeben sich dabei Röhren mit achtseitigem Querschnitt, die parallel [010] verlaufen und über Ni–P-Bindungen so miteinander verbunden sind, daß in gleicher Richtung zusätzlich enge Kanäle mit viereckigem Querschnitt entstehen. In den größeren Röhren sind die Mg-Atome in Form gestreckter Zickzack-Ketten angeordnet. Zu ihren nächsten Nachbarn zählen drei P- und zehn Ni-Atome, die mittleren Bindungslängen liegen mit 2,65 und 2,84 Å im Bereich der jeweiligen Radiensumme von 2,70 und 2,75 Å (Mg: Atomradius, KZ 12; Ni, P: Kovalenzradien) [13]. Innerhalb der Zickzack-Ketten beträgt der Mg–Mg-Abstand 3,43 Å, zwischen benachbarten Ketten ist er nur unwesentlich länger und mißt 3,48 Å. Nickel hat nicht nur kurze Abstände zu den drei P-Atomen, sondern auch zu gleichnamigen Nachbarn: 2,50 Å zum nächsten Ni-Atom entlang [010] und 2,57 Å diagonal über den viereckigen Kanal. Die P-Atome befinden sich in den

Zentren trigonaler Prismen, die ausschließlich von Ni-Atomen gebildet und deren Seitenflächen von Mg-Atomen überdeckt werden. Das dabei gebildete Tetrakaidekaeder ist im übrigen charakteristisch für ternäre Phosphide mit einem Metall:Nichtmetall-Verhältnis von ~2:1 und tritt auch bei Mg_{2,5}Ni_{11,5}P₇ [1] (Zr₂Fe₁₂P₇-Struktur) auf.

Die relativ kurzen Mg–P-Abstände machen deutlich, daß der Raum in der von Nickel und Phosphor gebildeten Röhrenstruktur eng begrenzt ist und für die Aufnahme größerer Erdalkalimetallatome nicht ausreicht. Dementsprechend schlug die Synthese einer analogen Ca-Verbindung fehl. Ebenfalls erfolglos blieben unsere Ver-

suche, in Pd₃P einen Teil des Palladiums durch Magnesium zu ersetzen. Dies war für uns insofern überraschend, als Pd₃P [14] wie Pd₃Si [15] und Pt₃Si [16] im Fe₃C-Typ kristallisiert und bei beiden Siliciden eine entsprechende Substitution des Platinmetalls durch ein Seltenerdelement unter Bildung von z. B. SEPd₂Si (s. o.) möglich ist. Infolgedessen bleibt MgNi₂P – sieht man von einem Ni-haltigen Pd₃P-Mischkristall [17] ab – derzeit das einzige ternäre Phosphid mit Fe₃C-Struktur.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

-
- [1] A. Mewis, Z. Naturforsch. **35b**, 620 (1980).
 - [2] V. Keimes, A. Mewis, Z. Naturforsch. **47b**, 1351 (1992).
 - [3] V. Keimes, A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem. **618**, 35 (1992).
 - [4] V. Keimes, A. Mewis, Z. Kristallogr. **207**, 81 (1993).
 - [5] V. Keimes, Dissertation, Köln (1993).
 - [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58298, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - [7] G. M. Sheldrick, SHELX-76, University of Cambridge (1976).
 - [8] R. S. Hall, J. M. Stewart, XTAL 3.0, Universities of Western Australia and Maryland (1989).
 - [9] P. Villars, L. D. Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Bd. I, S. 176. ASM, Ohio (1991).
 - [10] J. M. Moreau, J. Le Roy, D. Paccard, Acta Crystallogr. **B38**, 2446 (1982).
 - [11] J. L. Jorda, M. Ishikawa, E. Hovestreydt, J. Less-Common Met. **92**, 155 (1983).
 - [12] D. Johrendt, A. Mewis, unveröffentlicht.
 - [13] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 379, Verlag Chemie, Weinheim (1976).
 - [14] L.-O. Gullman, J. Less-Common Met. **11**, 157 (1966).
 - [15] B. Aronsson, A. Nylund, Acta Chem. Scand. **14**, 1011 (1960).
 - [16] R. Phal Ram, S. Bhan, Z. Metallkde. **69**, 524 (1978).
 - [17] P. E. Donavan, P. V. Evans, A. L. Greer, J. Materials Science **5**, 951 (1986).