

Die Kristallstruktur von $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$

Von

E. Ganglberger*

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Uppsala

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Oktober 1967)

Die Struktur einer ternären Phase im System Fe—Zr—P wurde mit Hilfe von Einkristallaufnahmen bestimmt und verfeinert. Die Kristallart entspricht der von *Vogel* und *Dobbener* aufgefundenen Phase Fe_4ZrP_2 und hat eine Idealzusammensetzung von $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$. Die Gitterparameter der hexagonalen Kristallart sind $a = 9,0002$ und $c = 3,5920$ Å, die Raumgruppe ist C_{3h}^1 — $P\bar{6}$. Die Struktur ist mit jener von Fe_2P verwandt.

The crystal structure of a ternary phase in the system Fe—Zr—P has been determined and refined by means of single-crystal X-ray methods. The phase, already described by *Vogel* and *Dobbener* as Fe_4ZrP_2 , has the ideal composition $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$. The cell dimensions are found to be: $a = 9,0002$ and $c = 3,5920$ Å, the space group is C_{3h}^1 — $P\bar{6}$. The crystal structure of $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ is related to Fe_2P .

Das Dreistoffsystem Fe—Zr—P wurde von *Vogel* und *Dobbener*¹ mit Hilfe metallographischer und thermoanalytischer Methoden untersucht, wobei zwei ternäre Phasen mit den Zusammensetzungen FeZrP bzw. Fe_4ZrP_2 aufgefunden wurden. Die Kristallstruktur von FeZrP wurde kürzlich von *Rundqvist* und *Nawapong*² röntgenographisch aufgeklärt, von der zweiten ternären Phase lagen dagegen noch keine Strukturdaten vor.

* Derzeitige Adresse: Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde, D-7 Stuttgart.

¹ *R. Vogel* und *R. Dobbener*, Arch. Eisenhütt. **29**, 129 (1958).

² *S. Rundqvist* und *P. C. Nawapong*, Acta Chem. Scand. **20**, 2250 (1966).

Experimentelles

Aus den pulverförmigen Komponenten wurden zunächst durch vorsichtiges Erhitzen in evakuierten Quarzampullen Eisenphosphide hergestellt, die schließlich mit Zirkonium-Spänen vermennt im Lichtbogenofen unter getettertem Argon niedergeschmolzen wurden. Da sich die aus diesen Proben unmittelbar isolierten Einkristalle für eine Strukturbestimmung nicht genügend eigneten, wurden die zerkleinerten Schmelzknöpfe in Quarzröhrchen noch eine Woche bei 1000° C getempert. Auf diese Weise konnten für *Weissenberg*-Aufnahmen brauchbare Einkristalle erhalten werden (gefilterte MoK-Strahlung). Die Mehrfachfilmmethode mit dünnen Eisenfolien zwischen aufeinanderfolgenden Filmen wurde angewendet, die Intensitäten wurden durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala visuell geschätzt. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte aus Pulveraufnahmen, welche mit einer *Guinier—Hägg*-Kamera ($K\alpha_1$, $\lambda = 2,2896 \text{ \AA}$) unter Verwendung von Si ($a = 5,4305 \text{ \AA}$) als Eichsubstanz erhalten wurden.

Die Rechenarbeiten wurden auf einer elektronischen Rechenanlage CD 3600 unter Verwendung folgender Programme ausgeführt:

Verfeinerung der Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate: *J. Tegenfeldt*, Uppsala.

Korrektur für *Lorentz*-Polarisations-Faktor, Struktur faktoren berechnung, Fourier-Sumationen: *A. Zalkin*, Berkeley, modifiziert von *R. Liminga* und *J. O. Lundgren*, Uppsala.

Verfeinerung der Atomparameter und Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate: *P. K. Gantzel*, *R. A. Sparks* und *K. N. Trueblood*, Los Angeles, modifiziert von *A. Zalkin*, Berkeley, und von *C. I. Brändén*, *R. Liminga* und *J. O. Lundgren*, Uppsala.

Atomabstände: *A. Zalkin*, Berkeley.

Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (ORFLS): *W. R. Busing*, *K. O. Martin* und *H. A. Levy*, Oak Ridge, Tennessee, abgeändert von *B. Sellberg*, Uppsala.

Strukturbestimmung

Die Auswertung der *Weissenberg*-Aufnahmen ergab eine hexagonale Elementarzelle mit der *Lauesymmetrie* 6/m. Da keine systematischen Auslöschungen beobachtet werden, kommen als mögliche Raumsysteme C_{6h}^1 , C_6^1 , C_{6h}^2 , C_6^6 und C_{3h}^1 in Frage. Die Auswertung der Pulveraufnahmen ergab folgende Gitterparameter:

$$\begin{aligned} a &= 9,0002 \pm 0,0007 \text{ \AA}, \\ c &= 3,5920 \pm 0,0005 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Diese wurden an einer Probe der Zusammensetzung $Fe_{12}Zr_2P_7$ bestimmt, die angegebenen Toleranzen sind Standardabweichungen. Die kurze *c*-Achse und das konstante Verhältnis $\frac{F_0(hkl)}{F_0(hkl+2)}$ ließen vermuten, daß sich alle Atome in $z = 0$ bzw. $z = \frac{1}{2}$ befinden und die Punktlagen 6 h in C_{6h}^2 bzw. 3 j und 3 k in C_{3h}^1 besetzen.

Mit den Intensitätsdaten der nullten und ersten Schichtlinie wurden die *Patterson*schnitte $P(xy0)$ und $P\left(xy\frac{1}{2}\right)$ berechnet. Eine daraus abgeleitete Struktur ließ sich unter Annahme der Raumgruppe C_{2h}^2 bis zu $R = 17\%$ verfeinern. Da die Intensitäten, die dieser Berechnung zugrunde lagen, von einem Kristall stammten, der diffuse Reflexe zeigte, wurde in der Folge ein Einkristall aus einer getemperten Probe isoliert. Dieser ergab bis zu hohen θ -Werten scharfe Reflexe, wodurch auch die Bestimmung einer Anzahl schwacher Reflexe ermöglicht wurde. Mit den neuen Strukturparametern wurde nunmehr eine Verfeinerung des ursprünglichen Strukturmodells versucht, welche jedoch keine Erniedrigung des Zuverlässigkeitsfaktors ergab, sondern eine Erhöhung auf $R = 42\%$. Neu berechnete *Patterson*schnitte zeigten an Stelle der breiten Maxima jeweils mehrere Einzelmaxima, welche sich nur unter Annahme der weniger symmetrischen Raumgruppe C_{3h}^1 erklären lassen. Mit den Parametern der entsprechend abgeänderten Struktur wurde wieder eine Elektronendichteprojektion $\rho(xy)$ berechnet, welche Maxima in den erwarteten Lagen und mit den erwarteten Höhen zeigte. Diese Parameter wurden als Ausgangswerte für eine Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate verwendet. Die Reflexe wurden nach *Cruickshank*³ mit Gewichten, welche nach der Formel $w = 1/(a + |F_0| + c|F_0|^2)$ berechnet waren, versehen. Die verwendeten Werte waren $a = 28,00$ und $c = 0,011$.

Tabelle 1
Strukturdaten von $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$
Raumgruppe: $C_{3h}^1 - P\bar{6}$; $a = 9,0002 \text{ \AA}$, $c = 3,5920 \text{ \AA}$

		x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	B	$\sigma(B)$
3 j	Fe 1	0,4309	0,0005	0,0590	0,0005	0	0,43	0,07
3 j	Fe 2	0,1583	0,0005	0,2772	0,0005	0	0,46	0,06
3 k	Fe 3	0,3864	0,0006	0,4359	0,0006	1/2	0,57	0,07
3 k	Fe 4	0,2232	0,0006	0,0992	0,0006	1/2	0,44	0,06
1 c	Zr 1	1/3	—	2/3	—	0	0,34	0,07
1 f	Zr 2	2/3	—	1/3	—	1/2	0,26	0,07
3 j	P 1	0,4163	0,0011	0,2959	0,0011	0	0,42	0,11
3 k	P 2	0,1207	0,0011	0,4096	0,0012	1/2	0,60	0,14
1 a	P 3	0	—	0	—	0	0,33	0,19

Die Verfeinerung konvergierte rasch und ergab nach 6 Zyklen einen R -Wert von 6,7% für 190 beobachtete Reflexe, die letzten Verschiebungen waren kleiner als 1% der Standardabweichungen.

³ D. W. Cruickshank, D. E. Philling, A. Bujosa, F. M. Lovell und M. R. Truter, *Computing Methods and the Phase Problem*, Pergamon, Oxford 1961, p. 32.

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) in $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ und ihre Standardabweichungen

(Nur Abstände kleiner als 3,6 Å sind angegeben)

		Abstände	S. D.			Abstände	S. D.
Fe 1	— P 1	2,200	0,010	Fe 2	— P 3	2,167	0,005
	— P 1	2,235	0,010		— P 1	2,242	0,010
	— 2 P 2	2,327	0,006		— 2 P 2	2,272	0,007
	— Fe 2	2,495	0,007		— Fe 1	2,495	0,007
	— 2 Fe 3	2,605	0,005		— 2 Fe 3	2,559	0,005
	— 2 Fe 4	2,743	0,005		— 2 Fe 4	2,658	0,005
	— 2 Zr 2	2,930	0,004		— 2 Fe 4	2,702	0,005
	— Zr 1	3,185	0,005		— Zr 1	3,042	0,005
	— 2 Fe 1	3,592	0,000		— 2 Fe 2	3,592	0,000
Fe 3	— P 2	2,228	0,011	Fe 4	— P 2	2,331	0,011
	— P 2	2,281	0,010		— 2 P 3	2,503	0,003
	— 2 P 1	2,286	0,006		— 2 P 1	2,510	0,007
	— 2 Fe 2	2,559	0,005		— Fe 3	2,625	0,007
	— 2 Fe 1	2,605	0,005		— 2 Fe 2	2,658	0,005
	— Fe 4	2,625	0,007		— 2 Fe 2	2,702	0,005
	— 2 Zr 1	2,959	0,004		— 2 Fe 1	2,743	0,005
	— Zr 2	3,089	0,005		— 2 Fe 4	3,020	0,008
	— 2 Fe 3	3,592	0,000		— P 2	3,350	0,011
Zr 1	— 6 P 2	2,195	0,007	Zr 2	— 6 P 1	2,767	0,007
	— 6 Fe 3	2,959	0,004		— 6 Fe 1	2,930	0,004
	— 3 Fe 2	3,042	0,005		— 3 Fe 3	3,089	0,005
	— 3 Fe 1	3,185	0,005		— 3 Fe 4	3,458	0,005
	— 2 Zr 1	3,592	0,000		— 2 Zr 2	3,592	0,000
P 1	— Fe 1	2,200	0,010	P 2	— Fe 3	2,228	0,011
	— Fe 1	2,235	0,010		— 2 Fe 2	2,272	0,007
	— Fe 2	2,242	0,010		— Fe 3	2,281	0,010
	— 2 Fe 3	2,286	0,006		— 2 Fe 1	2,327	0,006
	— 2 Fe 4	2,510	0,007		— Fe 4	2,331	0,011
	— 2 Zr 2	2,767	0,007		— 2 Zr 1	2,795	0,007
	— P 3	3,339	0,009		— Fe 4	3,350	0,011
	— 2 P 1	3,592	0,000		— 2 P 2	3,592	0,000
			Abstände				S. D.
P 3	— 3 Fe 2	2,167	0,005				
	— 6 Fe 4	2,503	0,003				
	— 3 P 1	3,339	0,009				
	— 2 P 3	3,592	0,000				

Die Atomformfaktoren wurden den „International Tables for X-Ray Crystallography“⁴ entnommen und für anomale Dispersion korrigiert. Eine näherungsweise Korrektur für Absorption, bei welcher der Kristall als Zylinder mit $\mu R = 1,2$ angenommen wurde, ergab keine Änderung in den Atomkoordinaten, lediglich die Temperaturfaktoren wurden etwas höher. Die so erhaltenenen Atomparameter sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 3. Auswertung des Pulverdiagramms von $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$
($\text{CrK}\alpha_1$ -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2\theta_{\text{beob.}} \cdot 10^4$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}} \cdot 10^4$	$I_{\text{beob.}}$	$\text{pF}^2 \cdot 10^{-3}$
(100)	—	215,7	—	0,1
(110)	—	647,2	—	0,4
(200)	—	862,9	—	1,0
(001)	—	1015,8	—	0,3
(101)	1231,4	1231,5	s	7,1
(210)	1509,7	1510,1	+m	{ 2,8
(120)				{ 15,0
(111)	1663,2	1662,9	s	9,7
(201)	1879,4	1878,7	ss	3,6
(300)	1942,9	1941,5	+m	18,3
(211)	2526,9	2525,8	ssst	{ 108,0
(121)				{ 480,0
(220)	2589,5	2588,7	st	37,8
(130)	2803,9	2804,4	st	{ 20,2
(310)				{ 27,4
(301)	2957,6	2957,3	+st	72,0
(400)	3452,9	3451,6	+st	81,5
(221)	3605,7	3604,5	m	27,0
(131)	3821,4	3820,2	+st	{ 34,1
(311)				{ 123,5
(002)	4062,8	4063,1	sst	204,0
(230)	4098,2	4098,8	st	{ 76,0
(320)				{ 15,0
(102)	—	4278,8	—	0,0
(401)	4466,2	4467,4	s	31,4
(410)	—	4530,2	sst	{ 200,0
(140)				{ 9,1

Die interatomaren Abstände und ihre Standardabweichungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt, Tab. 3 gibt die Auswertung eines Pulverdiagramms wieder*.

* Eine Liste der F_0 - und F_c -Werte kann auf Verlangen erhalten werden.

⁴ International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.

Strukturbeschreibung

Abb. 1 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur entlang der c -Achse. Man erkennt, daß alle P-Atome von trigonalen Metallprismen umgeben sind, wobei zwei Arten von Prismen vorliegen. Die P-Atome im Ursprung der Zelle (P 3) haben als Umgebung nur Fe-Atome, während die Kanten

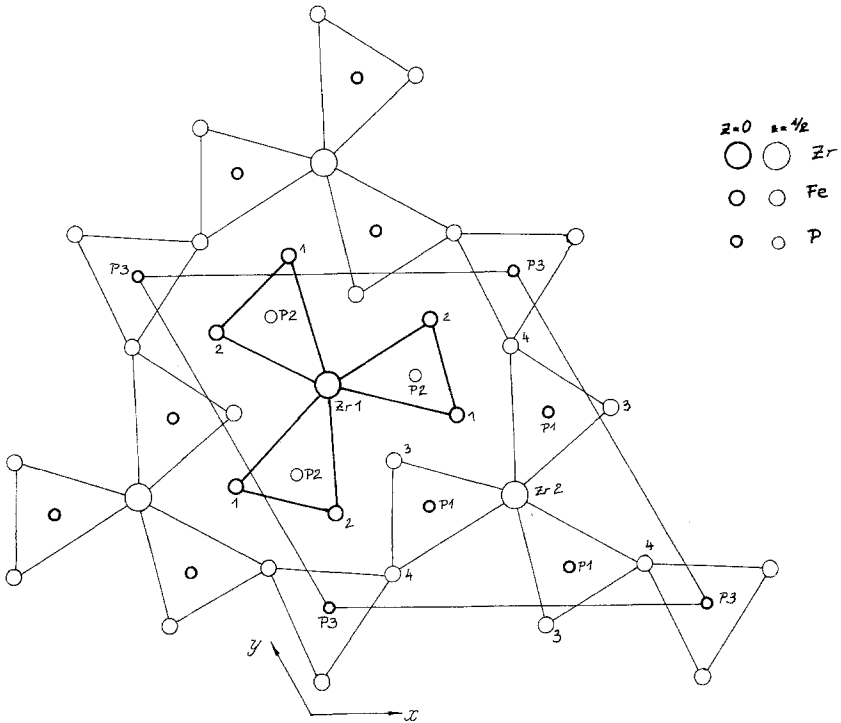


Abb. 1. Die Struktur von $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$, Projektion auf die (001)-Ebene

der Prismen um die restlichen P-Atome von je zwei Zr-Atomen und vier Fe-Atomen gebildet werden. In den Spiegelebenen, in welchen sich die P-Atome befinden, sind jeweils drei weitere Atome derart angeordnet, daß sie über den Rechteckseiten der Prismen zu liegen kommen. Dadurch wird eine Koordinationszahl von neun für jedes P-Atom erreicht, wobei als Koordinationspolyeder der von binären und ternären Phosphiden her bekannte Tetrakaidekaeder entsteht. Die Umgebung von Fe 1, Fe 2 und Fe 3 wird von je acht Metallatomen und vier P-Atomen gebildet, Fe 4 hat 10 Metall- und 5 P-Atome als nächste Nachbarn, und die Zr-Atome werden von 12 Metall- und 6 P-Atomen umgeben. Zirkonium besetzt also erwartungsgemäß die Positionen mit der höchsten Koordinationszahl und

$\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ zeigt somit dieselbe Ordnung der Metallkomponenten wie FeZrP . Tab. 4 gibt einen Vergleich der Koordinationsverhältnisse der neu bestimmten ternären Phase mit der zum Co_2P -Zweig des Anti- PbCl_2 -Typs gehörenden Phase FeZrP .

Tabelle 4. Koordinationsverhältnisse in FeZrP und $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$
 (N_{Me} = Zahl der nächsten Metallatome,
 N_P = Zahl der nächsten Phosphoratome)

FeZrP			
Zentralatom	N_{Me}	N_P	Summe
Fe	8	4	12
Zr	10	5	15
P	9	—	9
$\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$			
Zentralatom	N_{Me}	N_P	Summe
Fe 1	8	4	12
Fe 2	8	4	12
Fe 3	8	4	12
Fe 4	10	5	15
Zr 1	12	6	18
Zr 2	12	6	18
P 1	9	—	9
P 2	9	—	9
P 3	9	—	9

Man erkennt, daß der Unterschied in der Anzahl der nächsten Nachbarn der Fe- gegenüber den Zr-Atomen bei $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ noch ausgeprägter ist als bei FeZrP . Die Koordinationszahl des Fe-Atoms Fe 4 ist etwas höher als die der restlichen Eisenatome, wodurch eine Anreicherung von Zirkonium in dieser Position möglich erscheint, wenn sich das Fe—Zr-Verhältnis nach höheren Zr-Gehalten verschiebt. Eine Bestimmung des homogenen Bereiches aus Pulveraufnahmen war wegen der mangelhaften Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht möglich. Proben mit einem Ansatz Fe_4ZrP_2 , welche nach *Vogel* und *Dobbenner*¹ der hier beschriebenen Kristallart zukommen sollte, waren zweiphasig, unterschieden sich hinsichtlich dieser Phase in den Gitterparametern jedoch merklich von $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$. Eine Verfeinerung der „Besetzungszahlen“ ergab bei den verwendeten Kristallen keine signifikanten Streuunterschiede für die verschiedenen Eisenpositionen, so daß die Idealzusammensetzung zumindest für die untersuchten Einkristalle zutrifft.

Die Bedeutung der M_9X -Baugruppe (Abb. 2 a), welche bei Phosphiden der Übergangsmetalle besonders häufig auftritt, hat *Rundqvist*⁵ bereits ausführlich diskutiert. In den Phosphiden $FeZrP$ und Fe_2P werden diese

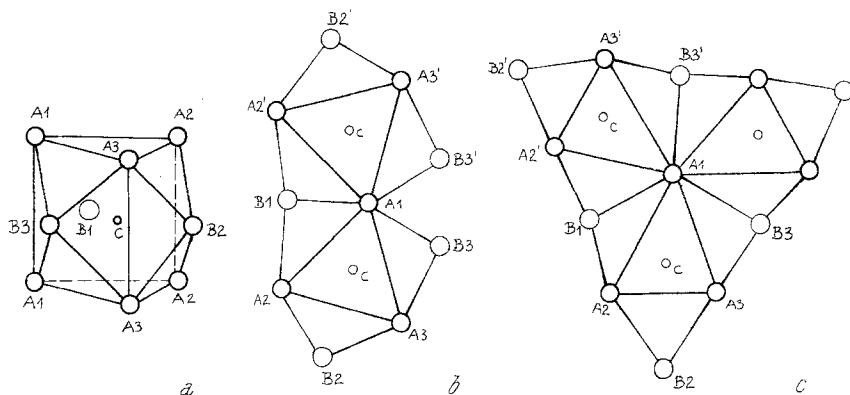


Abb. 2. a) (M_9X)-Baugruppe in $Fe_{12}Zr_2P_7$, b) Verknüpfung zweier (M_9X)-Baugruppen über eine gemeinsame A-Kante, c) Verknüpfung von drei (M_9X)-Baugruppen über eine gemeinsame A-Kante

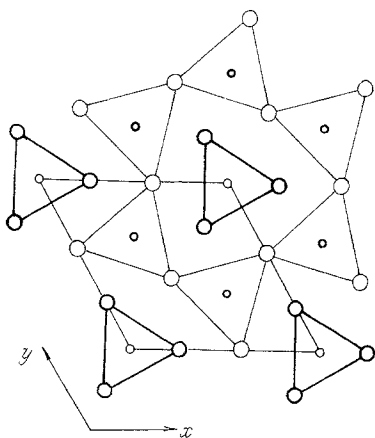


Abb. 3. Die Struktur von Fe_2P , Projektion auf die (001)-Ebene

Baugruppen über gemeinsame $A-B-A'$ -Flächen verknüpft, wobei zwei Prismen jeweils eine $A-A'$ -Kante gemeinsam haben. Bei $Fe_{12}Zr_2P_7$ tritt nun eine neue Variante der Verknüpfung auf, und zwar haben drei Prismen eine gemeinsame $A-A'$ -Kante (Abb. 2 c). Diese Art der Verknüpfung wird offenbar von den großen Zr-Atomen, welche diese gemeinsame Kante besetzen, begünstigt. Abb. 2 b zeigt die Verbindung zweier (M_9X)-Gruppen über eine $A-A'$ -Kante. Der kritische Abstand B_3-B_3' , welcher bei Fe_2P dem doppelten Atomradius von Eisen entspricht, muß, wenn ein drittes Prisma an dieser Kante Platz finden soll, vergrößert werden. Werden nun die Atome der gemeinsamen Kante A_1-A_1' durch eine Atomsorte mit größerem Atomradius ersetzt, so müssen sich die Abstände A_1-C , A_1-B_2 bzw. A_1-A_3

⁵ S. *Rundqvist*, Arkiv Kemi 20, 67 (1962).

ebenfalls vergrößern, während die restlichen, insbesondere die $B-C$ -Abstände im wesentlichen gleichbleiben. Der kritische Abstand B_3-B_3' wird damit zwangsläufig vergrößert und ein drittes trigonales Prisma kann an die gemeinsame Kante gesetzt werden. Die dazu nötigen Verzerrungen der tetrakaidekaedrischen (M_9X -)Gruppen resultieren aus dem Ersatz der A_1 -Atome durch die größere Atomsorte und ergeben daher keine ungewöhnlich langen Atomabstände.

$\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ ist im Aufbau eng verwandt mit Fe_2P (Abb. 3). Das gemeinsame Merkmal ist ein Ring aus trigonalen Prismen, welcher, um $c/2$ in der z -Richtung verschoben, ein Zentralmotiv umschließt. Dieses Motiv ist bei Fe_2P ein einfaches, trigonales Prisma und bei $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ eine Baugruppe, die ihrerseits aus drei trigonalen Prismen zusammengesetzt ist. Der Ring wird in Fe_2P von sechs Prismen und in $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ von neun Prismen gebildet.

Ich möchte Herrn Prof. *G. Hägg* dafür danken, daß er mir die experimentellen Mittel des Institutes für anorganische Chemie zur Verfügung stellte. Herrn Prof. *H. Nowotny* danke ich für sein Interesse und Herrn Dr. *S. Rundqvist* für viele fördernde Diskussionen.

Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium des österreichischen Bundesministeriums für Unterricht ermöglicht und vom Schwedischen Naturwissenschaftlichen Forschungsrat finanziell unterstützt.