

Die Kristallstruktur von $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$

Von

E. Ganglberger*

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Uppsala

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. Oktober 1967)

Die Struktur einer ternären Phase mit der Idealzusammensetzung $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$ wurde röntgenographisch mittels Einkristallmethoden bestimmt und verfeinert. Die Gitterparameter der hexagonalen Elementarzelle sind $a = 12,0559$ und $c = 3,6249$ Å, die Raumgruppe ist D_{3h}^3 — $P\bar{6}2m$. Die Phase ist strukturell mit Fe_2P und $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ verwandt.

The structure of a ternary phase with the ideal composition $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$ has been determined and refined by means of single-crystal X-ray methods. The cell dimensions of the hexagonal unit cell are found to be: $a = 12,0559$ and $c = 3,6249$ Å, the space group is D_{3h}^3 — $P\bar{6}2m$. The phase is structurally related to Fe_2P and $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$.

Im Laufe der Untersuchungen ternärer Systeme des Typs T^I — T^{II} —Phosphor** wurde im Dreistoff Co—Hf—P eine intermediäre Phase aufgefunden, deren Aufbau im Hinblick auf die bereits bekannten Phosphide in ähnlichen Dreistoffkombinationen von Interesse war^{1, 2}.

Experimentelles

Die Mischungen der pulverförmigen Komponenten wurden zu Pillen verpreßt, in evakuierten Quarzampullen vorsichtig auf 900° C erwärmt und bei

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

** T^I = Übergangselement der IVa-Gruppe; T^{II} = Element der Eisen-Gruppe.

¹ S. Rundqvist und P. C. Nawapong, Acta Chem. Scand. **20**, 2250 (1966).

² E. Ganglberger, Mh. Chem. **99**, 557 (1968).

dieser Temp. 24 Stdn. geglüht. Anschließendes Schmelzen im Lichtbogenofen ergab Proben, welche sich zur röntgenographischen Untersuchung eigneten und zum Teil gut ausgebildete Einkristalle enthielten. Für Pulveraufnahmen wurde eine *Guinier—Hägg*-Kamera und $\text{CrK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 2,28962 \text{ \AA}$) verwendet, als Eichsubstanz wurde den Proben Silicium ($a = 5,43054 \text{ \AA}$) beigegeben. Für die *Weissenberg*-Aufnahmen wurde die Mehrfachfilmmethode (gefilterte MoK -Strahlung) angewendet. Dabei wurde um die Längsachse der Kristalle, welche der kristallographischen *c*-Achse entspricht, gedreht. Zur Erhöhung der Absorption wurden zwischen aufeinanderfolgende Filme dünne Eisenfolien eingelegt. Die Intensitätswerte wurden durch Vergleich mit einer vom selben Kristall angefertigten Schwärzungsskala visuell bestimmt, wobei die aus Symmetriegründen intensitätsgleichen Reflexe gesondert geschätzt und das arithmetische Mittel aus diesen Werten gebildet wurde.

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, Strukturfaktorenberechnung, *Fourier*-Summationen: *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 aus Einkristallaufnahmen erhaltenen ungefähren Zellabmessungen erlaubten eine Indizierung der Pulveraufnahmen. Die mittels Ausgleichsrechnung verfeinerten Gitterparameter sind:

$$a = 12,0559 \pm 0,0007 \text{ \AA},$$

$$c = 3,6249 \pm 0,0003 \text{ \AA}.$$

Die angegebenen Toleranzen sind die Standardabweichungen. Die Gitterparameter wurden von jener Probe bestimmt, aus welcher der Einkristall isoliert wurde. Die Ausgangszusammensetzung dieser Probe entsprach Co_3HfP_2 . Der homogene Bereich wurde nicht bestimmt.

Die Auswertung der *Weissenberg*-Aufnahmen ergab als *Laue*-Gruppe 6/mmm, systematische Auslöschungen wurden nicht beobachtet.

Die kurze *c*-Achse und das konstante Verhältnis $\frac{F_0(hkl)}{F_0(hkl+2)}$ deuten unmittelbar auf eine Anordnung der Atome in $z = 0$ und $z = 1/2$. Mit den Daten der nullten und ersten Schichtlinie wurden die *Patterson*schnitte

$P(xy0)$ und $P\left(xy\frac{1}{2}\right)$ berechnet, welche alle Maxima des *Patterson*raumes enthalten sollten. Die Häufung der Maxima entlang der Linie $(x\ 2x\ 0)$ deutete auf die Raumgruppe D_{3h}^3 (P62m). Eine aus der *Patterson*-funktion unter Zugrundelegung dieses Raumsystems abgeleitete Modellstruktur wurde zur Berechnung der Phasenwinkel für die F_0 -Werte herangezogen. Mit diesen Werten wurde eine Elektronendichteprojektion $\rho(xy)$ berechnet, welche Maxima in den erwarteten Positionen und mit den richtigen Höhenverhältnissen zueinander zeigte.

Tabelle 1. Strukturdaten von $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$
Raumgruppe: D_{3h}^3 — P62m; $a = 12,0559 \text{ \AA}$ $c = 3,6249 \text{ \AA}$

		x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	B	$\sigma(B)$
Hf 1	3 g	0	—	0,1756	0,0003	$\frac{1}{2}$	0,05	0,05
Hf 2	2 c	$\frac{1}{3}$	—	$\frac{2}{3}$	—	0	0,06	0,07
Hf 3	3 f	0	—	0,5546	0,0004	0	0,26	0,06
Co 1	3 g	0	—	—0,2794	0,0012	$\frac{1}{2}$	—0,07	0,16
Co 2	6 j	0,1958	0,0010	0,3734	0,0009	0	0,11	0,14
Co 3	6 k	0,1268	0,0010	0,4834	0,0010	$\frac{1}{2}$	0,12	0,12
Co 4	1 a	0	—	0	—	0	0,15	0,35
P 1	3 f	0	—	—0,1791	0,0019	0	—0,41	0,27
P 2	6 k	0,2097	0,0016	0,4870	0,0017	$\frac{1}{2}$	—0,06	0,22
P 3	3 f	0	—	0,3468	0,0024	0	0,12	0,40

Die Atomkoordinaten aus dieser Projektion wurden als Ausgangswerte für eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate verwendet, wobei die Reflexe nach *Cruickshank*³ mit Gewichten $w = 1/(a + |F_0| + c|F_0|^2)$ versehen wurden ($a = 70,0$ und $c = 0,005$). Die Verfeinerung konvergierte rasch und ergab nach einigen Zyklen einen Zuverlässigkeitsfaktor von $R = 7,7\%$ für 178 beobachtete Reflexe, wobei die letzten Verschiebungen kleiner als 1% der Standardabweichungen waren. Die Atomformfaktoren und die Korrekturen für anomale Dispersion wurden den „International Tables for X-ray Crystallography“⁴ entnommen. Die Atomparameter nach dem letzten Verfeinerungszyklus sind in Tab. 1 mit ihren Standardabweichungen angegeben.

Die Temperaturfaktoren sind teilweise negativ, was einerseits durch die fehlende Korrektur für Absorption und Extinktion, andererseits aber

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

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

auch durch die geringe Ausdehnung der einzelnen Reflexe verursacht sein kann⁵.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$
($\text{CrK}\alpha_1$ -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2 \theta_{\text{beob.}} \cdot 10^4$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}} \cdot 10^4$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}} \cdot 10^{-3}$
(100)	—	120,2	—	0,0
(110)	359,6	360,7	s	9,3
(200)	480,0	480,9	s	16,7
(210)	841,1	841,6	st	223,0
(001)	997,0	997,4	ss	13,7
(300)	1082,2	1082,1	ss	13,2
(101)	1117,9	1117,6	st	255,0
(111)	1358,7	1358,1	m	172,0
(220)	1442,0	1442,7	st	306,0
(201)	1477,6	1478,3	s	49,2
(310)	1562,7	1563,0	m	175,0
(211)	—	1839,0	—	5,5
(400)	—	1923,7	—	18,1
(301)	2080,7	2079,5	st	402,0
(320)	2284,6	2284,3	+ m	330,0
(221)	2441,6	2440,2	ssst	3620,0
(410)	2525,3	2524,8	st	610,0
(311)	2561,8	2560,4	sst	1790,0
(401)	2921,6	2921,1	ss	27,4
(500)	3005,3	3005,7	m	305,0
(330)	3245,7	3246,2	m	337,0
(321)	3281,4	3281,7	+ s	110,0
(420)	3366,2	3366,4	+ s	124,2
(411)	3522,5	3522,2	m	388,0
(510)	3726,5	3727,1	st	595,0
(002)	3988,5	3989,6	sst	1540,0
(501)	4003,0	4003,1	s	115,0
(102)	—	4109,9	—	0,0
(331)	4243,9	4243,6	m	342,0
(600)	4328,8	4328,2	+ st	1390,0
(112)	—	4350,3	—	12,0
(421)	—	4363,8	—	16,3
(430)	—	4448,4	—	71,0
(202)	—	4470,6	—	22,50
(520)	4689,4	4688,9	m	295,0
(511)	4725,0	4724,5	m	304,0
(212)	4832,2	4831,2	m	318,0

Eine Verfeinerung der „Besetzungszahlen“ der verschiedenen Metall- und Phosphorpositionen, welche einen Rückschluß auf den Ersatz von Hf

⁵ S. Rundqvist, Acta Chem. Scand. **19**, 393 (1965).

durch Co erlaubt, ergab keine signifikante Abweichung von der Idealzusammensetzung.

Tab. 2 zeigt die Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3^*$.

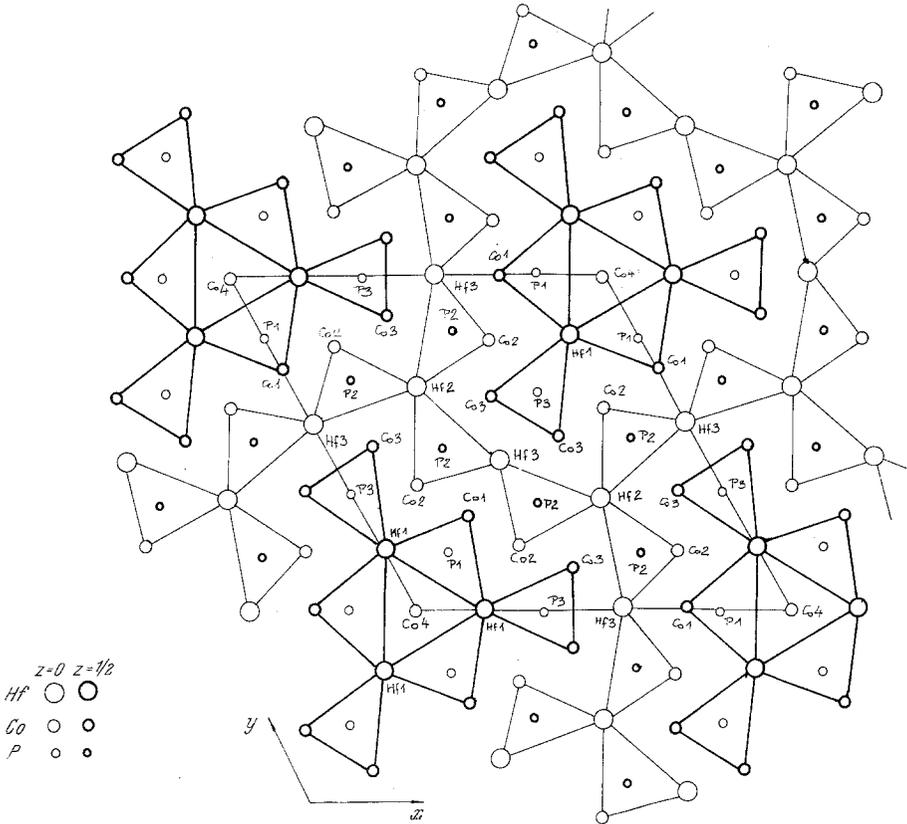


Abb. 1. Die Struktur von $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$, Projektion auf die (001)-Ebene

Strukturbeschreibung

Abb. 1 gibt die Projektion der Elementarzelle von $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$ entlang der c -Achse wieder. Die P-Atome sind von trigonalen Prismen umgeben, in den Spiegelebenen durch die P-Atome befinden sich je drei weitere Metallatome über den Rechteckseiten der Prismen. Jedes P-Atom hat somit 9 Metallatome als nächste Nachbarn, welche die Ecken eines Tetraikaidekaeders besetzen. Direkte Phosphor—Phosphor-Kontakte können daher nicht entstehen.

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

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) in $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$ und ihre Standardabweichungen

(Nur Abstände kleiner als 3,7 Å sind angegeben)

	Abst.	Standard- abw.		Abst.	Standard- abw.
Hf 1 — 2 P 3	2,746	0,022	Co 3 — 1 P 2	2,184	0,020
— 2 Co 4	2,786	0,003	— 1 P 2	2,253	0,021
— 4 P 1	2,802	0,009	— 2 P 3	2,410	0,013
— 2 Co 1	2,950	0,011	— 2 Co 2	2,614	0,010
— 4 Co 2	2,985	0,008	— 1 Co 3	2,648	0,020
— 2 Co 3	3,230	0,011	— 2 Hf 3	2,769	0,008
— 2 Hf 1	3,621	0,000	— 2 Hf 2	2,976	0,008
— 2 Hf 1	3,667	0,007	— 1 Hf 1	3,230	0,011
			— 2 Co 3	3,621	0,000
Hf 2 — 6 P 2	2,727	0,013	Co 4 — 3 P 1	2,159	0,023
— 6 Co 3	2,976	0,008	— 6 Hf 1	2,789	0,003
— 3 Co 2	3,064	0,009	— 2 Co 4	3,621	0,000
— 3 Hf 3	3,542	0,001			
— 2 Hf 2	3,621	0,000	P 1 — 1 Co 4	2,159	0,023
Hf 3 — 1 P 3	2,505	0,029	— 2 Co 1	2,178	0,015
— 4 P 2	2,650	0,013	— 2 Co 2	2,249	0,016
— 2 Co 2	2,683	0,011	— 4 Hf 1	2,802	0,009
— 2 Co 1	2,699	0,011	— 1 Hf 3	3,211	0,023
— 4 Co 3	2,769	0,008	— 2 P 1	3,621	0,000
— 1 P 1	3,211	0,023	— 2 P 3	3,622	0,025
— 2 Hf 2	3,542	0,001	— 4 P 2	3,700	0,023
— 2 Hf 3	3,621	0,000			
Co 1 — 2 P 1	2,178	0,015	P 2 — 1 Co 3	2,184	0,020
— 2 P 2	2,341	0,020	— 1 Co 3	2,253	0,021
— 4 Co 2	2,593	0,007	— 2 Co 2	2,272	0,012
— 2 Hf 3	2,699	0,011	— 1 Co 1	2,341	0,020
— 2 Hf 1	2,950	0,011	— 2 Hf 3	2,650	0,013
— 2 Co 1	3,621	0,000	— 2 Hf 2	2,727	0,013
			— 2 P 2	3,532	0,031
Co 2 — 1 P 3	2,218	0,015	— 2 P 2	3,621	0,000
— 1 P 1	2,249	0,016	— 2 P 1	3,700	0,023
— 2 P 2	2,272	0,012			
— 2 Co 1	2,593	0,007	P 3 — 2 Co 2	2,218	0,015
— 2 Co 3	2,614	0,010	— 4 Co 3	2,410	0,013
— 1 Hf 3	2,689	0,011	— 1 Hf 3	2,505	0,029
— 2 Hf 1	2,985	0,008	— 2 Hf 1	2,746	0,022
— 1 Hf 2	3,064	0,009	— 2 P 3	3,621	0,000
— 2 Co 2	3,621	0,000	— 2 P 1	3,622	0,025

In Tab. 3 sind die interatomaren Abstände angegeben. Die kürzesten Co—P-Abstände sind mit 2,16 Å bzw. 2,18 Å kleiner als die Radiensumme

und mit dem kürzesten Co—P-Abstand in Co_2P^6 (2,14 Å) vergleichbar. Wie in Co_2P befinden sich auch in der vorliegenden Phase die Co-Atome, welche diese kurzen Abstände zeigen, über den Rechteckkanten der Prismen. Aus geometrischen Überlegungen folgt, daß in diesen Lagen Kontraktionen der Atomabstände zu erwarten sind⁷.

Strukturen, welche wie $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$ aus zwei Schichten trigonaler Prismen aufgebaut werden, treten bei Phosphiden mit einem Metall: Phosphor-Verhältnis von 2:1 häufig auf, so z. B. bei den binären Phosphiden der Eisenmetalle (Fe₂P- und Co₂P-Typ).

Der Bezeichnungsweise von *Aronsson* und *Rundqvist*⁸ folgend, werden die Atome an den Eckpunkten des trigonalen Prismas als *A*-Atome bezeichnet, die Atome über den Rechteckseiten als *B*-Atome. Unter der Voraussetzung, daß die *B*-Atome jeweils mit den *A*-Atomen der versetzten Prismen identisch sind, ist die Vorhersage der Stellen mit hoher Koordinationszahl, also die wahrscheinliche Lage der Atome mit dem größeren Radius, möglich. So haben die Atome an den Kanten, welche drei Prismen gemeinsam sind, eine Umgebung von 12 Metall- und 6 P-Atomen. Die Atome an Kanten, über welche zwei Prismen miteinander verknüpft sind, haben als nächste Nachbarn 10 Metall- und 5—6 P-Atome (die Anzahl der nächsten P-Atome ist von der Verzerrung der einzelnen Tetrakaidekaeder abhängig, muß jedoch mindestens 5 sein). Atome der Kanten, über welche keine Verknüpfung stattfindet, sind von 8 Metall- und 4 P-Atomen umgeben. Das gilt nicht für isoliert stehende Prismen, denn in diesem Fall kann die Koordinationszahl höher sein.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß diese Überlegungen nur dann gültig sind, wenn die Umgebung aller P-Atome von 9 Metallatomen in Form eines Tetrakaidekaeders gebildet wird. Das ist z. B. beim Co_2P -Zweig der Anti-PbCl₂-Struktur der Fall, nicht jedoch beim Co_2Si -Zweig. Tatsächlich gehören alle bisher aufgefundenen ternären Phosphide bzw. Silicide zum Co_2P -Typ, welcher die beschriebenen Unterschiede in den Koordinationszahlen aufweist und somit für die dichte Packung verschieden großer Metallkomponenten besonders günstig ist. Wie *Rundqvist*¹ beschrieben hat, erlauben die Achsenverhältnisse, zwischen diesen beiden Untergruppen zu unterscheiden, ohne daß eine vollständige Strukturbestimmung nötig ist.

$\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$ zeigt sowohl die Verknüpfung von drei als auch von zwei Prismen über gemeinsame Kanten. Diese werden erwartungsgemäß von Hf-Atomen besetzt, während sich die Co-Atome an den Kanten befinden, über welche keine Verknüpfungen stattfinden. Das Co-Atom Co-4 nimmt

⁶ S. *Rundqvist*, Acta Chem. Scand. **14**, 1961 (1960).

⁷ S. *Rundqvist*, Arkiv Kemi **20**, 67 (1962).

⁸ B. *Aronsson* und S. *Rundqvist*, Acta Cryst. **15**, 878 (1962).

eine Sonderstellung ein. Es befindet sich im Zentrum eines trigonalen, aus Hf-Atomen gebildeten Prismas, über dessen Rechteckseiten sich drei P-Atome befinden. Wie Abb. 1 zeigt, ist es das gemeinsame B-Atom der Tetraikadekaeder um die P-1-Atome. Die Koordinationsverhältnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4. Koordinationsverhältnisse in $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$

(N_{Me} = Anzahl der nächsten Metallatome, N_P = Anzahl der nächsten P-Atome)

Zentralatom	N_{Me}	N_P	Summe
Hf 1	10	6	16
Hf 2	12	6	18
Hf 3	10	5	15
Co 1	8	4	12
Co 2	8	4	12
Co 3	8	4	12
Co 4	6	3	9
P 1	9	—	9
P 2	9	—	9
P 3	9	—	9

Die untersuchte ternäre Co—Hf—P-Phase fügt sich ihrem Bauprinzip den Phasen Fe_2P und $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ an. Allen drei Strukturen ist gemeinsam, daß ein Zentralmotiv von einem Ring trigonaler Prismen, welcher um $c/2$ verschoben angeordnet ist, umschlossen wird. Dieses Zentralmotiv wird in der Reihe Fe_2P — $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ — $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$ zunehmend komplizierter: Bei Fe_2P ist es ein einfaches trigonales Prisma, bei $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ sind drei trigonale Prismen über eine gemeinsame Kante verbunden und bei $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$ besteht diese zentrale Baugruppe aus sechs Prismen, die in Form eines gleichseitigen Dreieckes angeordnet sind. Die Gliederzahl des umschließenden Ringes nimmt dabei jeweils um drei zu. So wird in Fe_2P die Zentralgruppe von untereinander verknüpften sechsgliedrigen Ringen umgeben, bei $\text{Fe}_{12}\text{Zr}_2\text{P}_7$ sind es neun Prismen und bei $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$ wird der Ring von 12 Prismen gebildet. Wahrscheinlich existieren noch komplexere Phasen mit demselben Bauprinzip. So ist als logische Fortführung ein Zentralmotiv denkbar, das durch Anfügen einer Reihe von 4 Prismen an eine Seite der Zentralgruppe in $\text{Co}_4\text{Hf}_2\text{P}_3$ entsteht. Auch das Auftreten zweier verschieden großer Motive in ein und derselben Struktur ist vorstellbar.

Strukturen nach diesem Bauprinzip müssen stets das Verhältnis Metall/Nichtmetall von 2 : 1 haben. Diese Zusammensetzung ergibt sich zwangsläufig aus dem Aufbau, da eine isolierte Gruppe aus m trigonalen Prismen eine Zusammensetzung $M_{2m+1}X_m$ aufweist, während der Ring, welcher diese Gruppe umgibt, eine Zusammensetzung $M_{2n-1}X_n$ hat, wobei

n die Anzahl der trigonalen Prismen ist, aus denen der Ring gebildet wird. Als Summe ergibt sich somit $M_{2(m+n)}X_{(m+n)}$ ($M = \text{Metall}$, $X = \text{Nichtmetall}$).

Eine wichtige Rolle bei der Bildung dieser und ähnlicher ternärer Phasen dürfte die Tatsache spielen, daß (M_9X) -Tetrakaidekaeder derart angeordnet werden, daß den verschiedenen Metallatomen Plätze verschieden hoher Koordinationszahl zur Verfügung stehen. Dadurch ist eine Verteilung der Metallatome möglich, die zu guter Raumerfüllung führt.

Herrn Prof. *G. Hägg* danke ich für die mir zur Verfügung gestellten experimentellen Mittel seines Institutes. Ferner bin ich Herrn Prof. *H. Nowotny* für sein Interesse und Herrn Dr. *S. Rundqvist* für zahlreiche wertvolle Diskussionen verpflichtet.

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