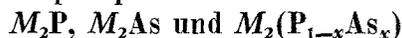


## Strukturelle Übergänge zwischen Phosphiden, Arseniden und Arsenophosphiden der Zusammensetzung



Von

Anna Nylund, A. Roger, J. P. Senateur und R. Fruchart

Aus dem Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du CNRS,  
15, Rue Georges Urbain, F-94 Vitry/Seine, Frankreich

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 9. April 1971)

*Structural Transitions between Phosphides, Arsenides and Arsenophosphides of the Composition  $M_2P$ ,  $M_2As$  and  $M_2(P_{1-x}As_x)$*

A study has been made of phases of the composition  $M_2P$ ,  $M_2As$ , and  $M_2(P_{1-x}As_x)$  where  $M$  is a transition metal (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) or a mixture of such metals. Tetragonal, hexagonal and orthorhombic structural types occur, which can all be referred to a rhombohedral primary structure, with metalloid atoms in a pyramidal or tetrahedral arrangement about the metal atoms. It is found that the occurrence of the structures is not related to the average number of 3d electrons of the cationic part, but that a structural variation tetragonal  $\rightarrow$  hexagonal  $\rightarrow$  orthorhombic can be ascribed to increasing interaction between the metal atoms.

Phasen der Zusammensetzung  $M_2P$ ,  $M_2As$  und  $M_2(P_{1-x}As_x)$  wurden untersucht. Dabei ist  $M$  ein Übergangsmetall ( $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) oder ein Gemisch solcher Metalle. Es treten tetragonale, hexagonale sowie orthorhombische Strukturtypen auf, die sich alle auf ein rhomboedrisches Grundelement zurückführen lassen, in dem die Metallatome pyramidal oder tetraedrisch von Metalloidatomen umgeben sind. Dabei zeigt sich, daß das Auftreten der Strukturen nicht mit der mittleren Zahl der 3d-Elektronen des Kationenanteils zusammenhängt. Ein Strukturwechsel tetragonal  $\rightarrow$  hexagonal  $\rightarrow$  orthorhombisch läßt sich hingegen auf steigende Wechselwirkung zwischen den Metallatomen zurückführen.

Die Phosphide und Arsenide  $M_2P$  bzw.  $M_2As$  (in denen  $M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) kristallisieren im allgemeinen in einer der drei folgenden Strukturen:

---

Gewidmet Herrn Prof. Dr. H. Nowotny in Bewunderung für das Werk, das die Wiener Schule geschaffen hat.

$\text{Fe}_2\text{P}$  hexagonale Symmetrie C 22  $\bar{P}6_2m$ ,  $M = 3$ .  $a = 5,865 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,456 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,5893$ . Die Struktur wurde von *Rundqvist* und *Jellinek*<sup>1</sup> bestimmt.

$\text{Co}_2\text{P}$  orthorhombische Symmetrie C 23 (Anti-PbCl<sub>2</sub>) Pnma,  $M = 4$ .  $a = 5,646 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,513 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,608 \text{ \AA}$ . Die Struktur wurde von *Nowotny*<sup>2</sup> ermittelt und von *Rundqvist*<sup>3</sup> verfeinert.

$\text{Fe}_2\text{As}$  tetragonale Symmetrie Cu<sub>2</sub>Sb C 38 P4/nmm,  $M = 2$ .  $a = 3,627 \text{ kX}$ ,  $c = 5,973 \text{ kX}$ ,  $c/a = 1,646$ . Die Struktur wurde von *Elander*, *Häg* und *Westgren*<sup>4</sup> ermittelt.

Neuere Untersuchungen über gemischte Phosphide  $M_2\text{P}$  ergaben einige interessante Punkte im strukturellen Plan<sup>5</sup>.

Zunächst beobachten wir einen bemerkenswerten Wechsel zwischen hexagonalem  $\text{Fe}_2\text{P}$ - und orthorhombischem  $\text{Co}_2\text{P}$ -Strukturtyp, wenn die Zahl der 3d-Elektronen des Übergangsmetalls ansteigt:

$\text{Mn}_2\text{P}$	$\text{MnFeP}$	$\text{Fe}_2\text{P}$	$\text{Co}_2\text{P}$	$\text{Ni}_2\text{P}$
hex	orth	hex	orth	hex

Strukturellen Wechsel dieser Art findet man gewöhnlich in den festen Lösungen  $(M_{1-x}M_x')_2\text{P}$ , bei denen wir sehr ausgeprägte Anomalien der Kristallparameter feststellen.

Ein zweiter Punkt, der unsere Aufmerksamkeit erregte, ergab sich beim Studium der *Mößbauerspektren*<sup>5, 6</sup>. Der Austausch von Eisen tritt selektiv nur an einer der beiden Metall-Punktlagen ein, die man in den beiden Strukturen  $\text{Fe}_2\text{P}$  und  $\text{Co}_2\text{P}$  findet, und die einerseits durch eine pyramidale Umgebung von Phosphor (5 P), andererseits durch tetraedrische Umgebung von Phosphor (4 P) charakterisiert sind (Abb. 1). Als allgemeine Regel ergibt sich, daß jenes Element an einen pyramidalen Platz tritt, welches die wenigsten d-Elektronen hat. In der Phase  $\text{MnCoP}$ , in der Kobalt den vom Phosphor tetraedrisch umgebenen Platz einnimmt, können wir selektiv Eisen für Kobalt auf tetraedrischen Plätzen, umgekehrt Eisen für Mangan auf pyramidalen Plätzen substituieren.

<sup>1</sup> *S. Rundqvist* und *F. Jellinek*, Acta Chem. Scand. **13**, 425 (1959).

<sup>2</sup> *H. Nowotny*, Z. Anorg. Chem. **254**, 31 (1947).

<sup>3</sup> *S. Rundqvist*, Acta Chem. Scand. **14**, 1961 (1960).

<sup>4</sup> *M. Elander*, *G. Häg* und *A. Westgren*, Arkiv Kemi Min. Geol. **12 B**, 1 (1936).

<sup>5</sup> a) *R. Fruchart*, *A. Roger* und *J. P. Senateur*, J. Appl. Phys. **40**, 1250 (1969). b) *A. Roger*, *J. P. Senateur* und *R. Fruchart*, Ann. Chim. **4**, 79 (1969); c) *A. Roger*, Thèse Orsay (1970).

<sup>6</sup> *J. P. Senateur*, Séminaires de chimie de l'état solide **4**, 67 (1969—1970), Appareillages et techniques de caractérisation des composés minéraux — Masson & Cie.

Es scheint aussichtslos, eine einfache Beziehung zwischen der Entwicklung einer bestimmten Struktur und der durchschnittlichen Anzahl der d-Elektronen zu suchen, ebenso ist es wenig wahrscheinlich, daß die selektiven Substitutionen auf kleine Differenzen der Atomradien in den Metallen zurückzuführen sind. Umgekehrt ist die Bedeutung der Umgebung durch Phosphor evident.

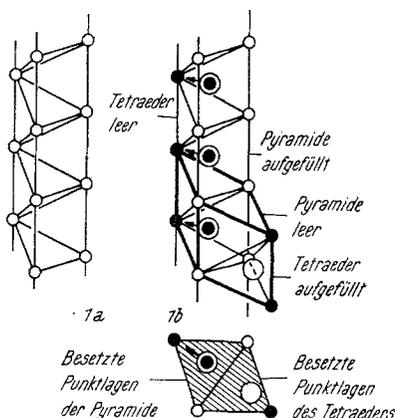


Abb. 1

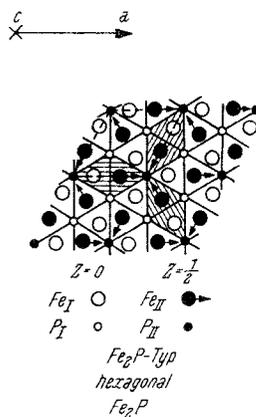


Abb. 2

Wenn wir bei der Beschreibung der Strukturen von der Umgebung durch Metalloide (Nichtmetalle) ausgehen, stellen wir fest, daß die Phosphoratome abwechselnd Tetraeder und quadratische Pyramiden bilden, die aufeinandergeschichtet sind unter Ausbildung von Kanälen mit dreieckigem Querschnitt, die in der hexagonalen Struktur parallel zur [001]-Richtung orientiert sind, in der orthorhombischen parallel zur [010]-Richtung (Abb. 1). In den  $M_2P$ -Phasen nehmen die in den Kanälen enthaltenen Metallatome abwechselnd tetraedrische oder orthorhombische Plätze ein. Es empfiehlt sich daher, die beiden Strukturen  $Fe_2P$  und  $Co_2P$  auf eine strukturelle Einheit, die den beiden gemeinsam ist, zu beziehen, welche eine rhomboedrische Anordnung darstellt.

Die drei Strukturtypen (hexagonal, orthorhombisch, tetragonal), die man bei den Phosphiden und Arseniden antrifft, entsprechen dann drei verschiedenen Stapelungen dieses gemeinsamen rhomboedrischen Elements (Abb. 2, 3, 4).

Parallel zu dem früher ausgeführten Studium der Phosphide untersuchen wir gegenwärtig die magnetischen und strukturellen Eigenschaften fester Lösungen von Arseniden,  $M_2As$ <sup>7</sup>.

<sup>7</sup> A. Nylund und R. Fruchart (Veröffentlichung vorgesehen).

Der selektive Charakter der Substitution, welchen die *Mößbauer*-Spektrometrie im Falle der Phosphide  $FeMP$  erwiesen hat, findet sich bei ternären Arseniden wieder. Auch die ausgesprochene Regel für Phosphide läßt sich auf die Arsenide übertragen: jenes Metall  $M$ , das mehr 3d-Elektronen hat, besetzt tetraedrische Plätze.

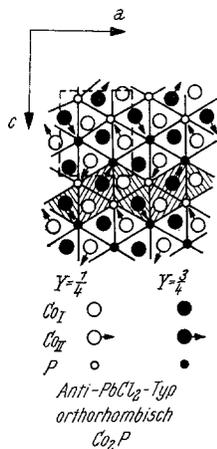


Abb. 3

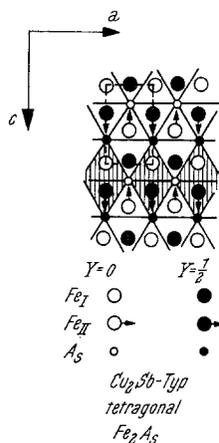


Abb. 4

Der Strukturwechsel, wie wir ihn bei den Phosphiden finden, zeigt sich bei den Arseniden noch komplexer: während sich die Phosphide  $M_2P$  von zwei Strukturtypen,  $Fe_2P$  (hexagonal) und  $Co_2P$  (orthorhombisch), ableiten, beobachten wir bei den Arseniden  $M_2As$  und ihren festen Lösungen außerdem eine tetragonale Form der Type  $Fe_2As$ .

Die Tab. 1 und 2 zeigen die Strukturen der ternären Phasen  $MM'P$  bzw.  $MM'As$ .

Die feste Pseudolösung  $Mn_2As-Co_2As$  bildet nacheinander 5 einphasige Bereiche aus, mit den Symmetrieveränderungen beginnend bei  $Mn_2As$ : tetragonal, hexagonal, orthorhombisch, hexagonal, pseudo-hexagonal (Abb. 5). Diese letztere Modifikation betrifft  $Co_2As$ : wir fanden elf neue Linien, die sich alle in einer orthorhombischen Zelle indizieren lassen als  $a, a\sqrt{3}, c$  [wobei  $a$  und  $c$  die hexagonalen Zellen des  $Fe_2P$ -Typs kennzeichnen (Tab. 3)].

Eine vergleichende Prüfung der strukturellen Daten, die beim Studium der Arsenide, Phosphide und Arsenophosphide tatsächlich beobachtet wurden, ergibt eine Reihe von Ähnlichkeiten:

1. Die binären Phosphide  $M_2P$  sind vorwiegend hexagonal ( $Ni_2P$ ,  $Fe_2P$ ,  $Mn_2P$ ), während die Mehrzahl der ternären Phasen  $MM'P$  orthorhombische Struktur aufweist.

Tabelle 1. Ternäre Phosphide  $MM'P^*$ 

Phase	Strukturtyp	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Curie- punkt
CrMnP	mehrphasig				
CrFeP	Co <sub>2</sub> P	5,826	3,565	6,650	
CrCoP	Co <sub>2</sub> P	5,765	3,552	6,682	
CrNiP	Co <sub>2</sub> P	5,789	3,532	6,807	140° K
MnFeP	Co <sub>2</sub> P	5,953	3,567	6,739	
MnCoP	Co <sub>2</sub> P	5,947	3,503	6,725	583° K
MnNiP	{Co <sub>2</sub> P	5,950	3,555	6,830	
	{Fe <sub>2</sub> P	5,937		3,524	
FeCoP	Co <sub>2</sub> P	5,749	3,534	6,597	425° K
FeNiP	Fe <sub>2</sub> P	5,843		3,433	95° K
CoNiP	Fe <sub>2</sub> P	5,834		3,353	

\* Angaben entnommen aus Arbeiten von *Roger*<sup>5</sup>.

Tabelle 2. Ternäre Arsenide  $MM'As$ 

Phase	Strukturtyp	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	Curie- punkt
CrMnAs*	Cu <sub>2</sub> Sb	3,760		6,259	
CrFeAs*	Fe <sub>2</sub> P	6,096		3,651	
CrCoAs	Fe <sub>2</sub> P	6,068		3,657	
CrNiAs	Fe <sub>2</sub> P	6,102		3,654	193° K
MnFeAs*	Cu <sub>2</sub> Sb	3,740		6,081	
MnCoAs	Co <sub>2</sub> P	6,212	3,722	7,007	350° K
MnNiAs	{Co <sub>2</sub> P	6,240	3,794	7,063	
	{Fe <sub>2</sub> P	6,191		3,723	
FeCoAs	Fe <sub>2</sub> P	6,065		3,577	300° K
FeNiAs**	Fe <sub>2</sub> P	6,070		3,581	
CoNiAs	zweiphasig				

\* Die Phase wurde von *Hollan*<sup>8</sup> beschrieben (1966).

\*\* Die Phase wurde von *Hennig* und *Pawlek* beschrieben<sup>9</sup> (1963). Die Parameter und die Curiepunkte wurden von uns bestimmt; neue Phasen sind durch Unterstreichen gekennzeichnet.

2. Die binären Arsenidphasen sind vorwiegend tetragonal (Fe<sub>2</sub>As, Mn<sub>2</sub>As, Cr<sub>2</sub>As), während die Mehrzahl der ternären Phasen  $MM'As$  hexagonale Struktur aufweist.

<sup>8</sup> L. Hollan, Ann. Chim. [14] 1, 437 (1966).

<sup>9</sup> U. Hennig und F. Pawlek, Mh. Chem. 95, 322 (1963).

3. Das Kobalt nimmt sowohl bei den Phosphiden als auch bei den Arseniden eine Sonderstellung ein:  $\text{Co}_2\text{P}$  ist orthorhombisch, während  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{Mn}_2\text{P}$  und  $\text{Ni}_2\text{P}$  hexagonal sind.

$\text{Co}_2\text{As}$  leitet sich von einer hexagonalen Struktur ab, während  $\text{Fe}_2\text{As}$ ,  $\text{Mn}_2\text{As}$  und  $\text{Cr}_2\text{As}$  tetragonal sind. Man kann diesen Punkt gut mit den vorausgehenden Bemerkungen in Parallele setzen.

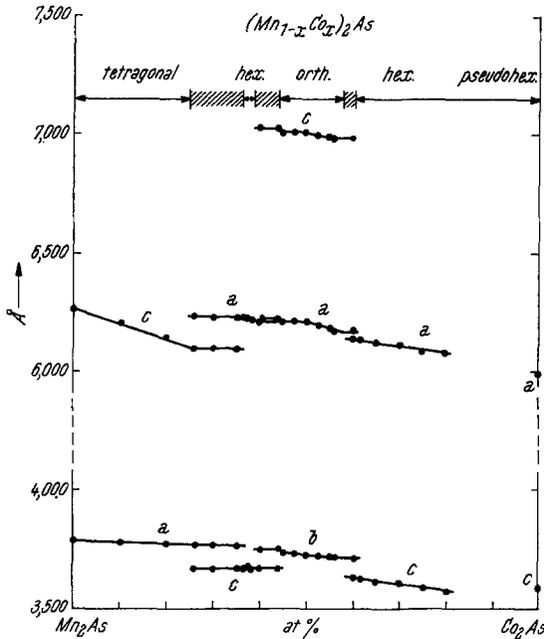


Abb. 5

4. Ein struktureller Wandel hexagonal—orthorhombisch tritt in der Nähe der Phasen  $\text{MnNiP}$  ebenso auf wie bei  $\text{MnNiAs}$  (Tab. 1 und 2).

5. Anders als bei Substitutionen innerhalb der Metalle gehorchen Substitutionen Phosphor—Arsen im  $\text{MnCoP}_{1-x}\text{As}_x$  bemerkenswerterweise dem *Vegardschen* Gesetz. Diese feste Lösung zeigt ferromagnetischen Charakter über ihren gesamten Existenzbereich.

Das magnetische Sättigungsmoment verändert sich nur geringfügig:

$\text{MnCoP}$	3,03 $\mu_B/\text{Mol}$	$\Theta_c = 583^\circ \text{K}^{5b}$
$\text{MnCoAs}$	3,16 $\mu_B/\text{Mol}$	$\Theta_c = 350^\circ \text{K}^7$

6. Wir stellen fest, daß die Substitution von Phosphor durch Arsen den orthorhombischen Bereich einschränkt. Man beobachtet dies im Falle  $\text{MnCoP}$ — $\text{MnCoAs}$  ebenso wie bei  $\text{MnNiP}$ — $\text{MnNiAs}$ . In der letzteren

orthorhombischen Phase betrifft die Substitution Ni—Mn ein extrem begrenztes Gebiet in der Größenordnung von 2% der festen Lösung  $(Mn_{1-x}Ni_x)_2As$ .

Tabelle 3. Pulveraufnahme von  $Co_2As$  in der Seemann-Bohlin-kamera, Cr- $K\alpha_1$ -Strahlung. Orthorhombische Symmetrie,  
 $a = 5,989 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,373 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,582 \text{ \AA}$

$I$	$hkl$	$1/d^2$ , gem.	$1/d^2$ , ber.
f *	011	0,08710	0,08723
tf *	101	0,10540	0,10582
F	{200 130	0,11144	0,11152
m	{111 021	0,11506	0,11511
tf *	121	0,14281	0,14299
f *	031	0,16153	0,16158
TF	{201 131	0,18941	0,18946
f *	211	0,19867	0,19875
TF	{221 041	0,22651	0,22663
f *	300	0,25058	0,25092
tf *	141	0,25440	0,25452
F	{310 240 150	0,26010	0,26021
m *	231	0,27288	0,27310
tf *	320	0,28779	0,28809
F	002	0,31175	0,31175
f *	301	0,32881	0,32886
F	{330 060	0,33461	0,33456
F	{311 241 151	0,33816	0,33815
tf *	321	0,36574	0,36603

tf = sehr schwach, f = schwach, m = mittel, TF = sehr stark, F = stark

\* Verbreiterte Linie.

Aus diesen Bemerkungen ergibt sich, daß die strukturellen Eigentümlichkeiten im Verlauf der Substitutionen hinsichtlich der Metalle systematisch ablaufen. Dies ist um so frappierender, als die wesentliche Änderung der Zelle im Falle der festen Lösung  $MnCoP_{1-x}As_x$  als Funktion der Substitution As—P linear verläuft.

Wir konnten übrigens die Ergebnisse der Untersuchung der festen Lösung  $\text{MnAs}_{1-x}\text{P}_x$ <sup>10</sup> vergleichen mit denen einer Untersuchung von  $\text{MnAs}$  unter Druck, die *Bersenyev*<sup>11</sup> ausgeführt und später *Goodenough* und Mitarb.<sup>12</sup> auf noch höhere Drucke ausgeweitet haben. In diesen beiden Fällen zeigt die identische und besonders komplexe Entwicklung der magnetischen Strukturen deutlich, daß die Substitution  $\text{As—P}$  ausschließlich die Veränderung der intermetallischen Abstände bewirkt. Eine neue ferromagnetische Form des  $\text{MnAs}$  bei höchstem Druck, die wir in unserer Studie vorausgesagt haben<sup>10</sup>, wurde tatsächlich gefunden<sup>12</sup>.

Die strukturelle Analogie zwischen den Phosphiden und Arseniden  $M_2\text{P}$  und  $M_2\text{As}$  einerseits und  $MP$ ,  $M\text{As}$  andererseits erlaubt, die vorherstehende Bemerkung auf diese ganze Familie von Verbindungen auszuweiten.

Es scheint daher, daß die strukturelle Entwicklung wesentlich mit metallischen Wechselwirkungen zusammenhängt. Diese Wechselwirkungen können auf zwei Arten modifiziert werden:

- durch Änderung in den Metallpaaren  $M$  und  $M'$ ,
- durch Änderung der Abstände  $MM'$  unter Druckeinfluß oder einfacher im Verlauf der Substitution von Phosphor gegen Arsen.

Wenn es aber a priori nicht möglich ist vorherzusagen, wie sich die metallische Wechselwirkung bei Substitution des Metalls entwickeln wird, können wir eine Zunahme dieser Wechselwirkungen vorhersagen, wenn die Abstände  $MM'$  verringert werden auf Grund einer Substitution von Arsen durch Phosphor.

Die Erfahrung zeigt, daß das orthorhombische Gebiet bei der Substitution von Phosphor gegen Arsen schrumpft (Bemerkung 6). Ebenso beobachten wir, daß das orthorhombische Gebiet zugunsten des hexagonalen schwindet (Abb. 5), ferner wird die tetragonale Phase ausschließlich bei den Arseniden und erst recht bei den Antimoniden beobachtet. Wir können also daraus ableiten, daß eine Regel über die systematische Evolution der Strukturen existiert, die an die Vergrößerung der Metallwechselwirkungskräfte gebunden ist in der Reihung

$$\text{tetragonal} = \text{hexagonal} = \text{orthorhombisch}$$

Diese Regel hat uns gestattet, die Existenz eines hexagonalen Bereichs immer dann vorherzusagen und auch zu beobachten, wenn die

<sup>10</sup> A. Roger und R. Fruchart, Mat. Res. Bull. 3, 253 (1968).

<sup>11</sup> N. P. Grazhdankina und Z. S. Bersenyev, Eksper. Teoret. Fiziki 51, 1052 (1966).

<sup>12</sup> N. Menyuk, J. A. Kafalas, K. Dwight und J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. 40, 1324 (1969).

Grenzen der festen Lösung einerseits orthorhombisch, andererseits tetragonal sind.

In der festen Pseudolösung  $MnFeAs$  (tetragonal) —  $MnFeP$  (orthorhombisch) ist die Phase  $MnFeP_{0,5}As_{0,5}$  hexagonal mit den Parametern  $a = 6,126 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,495 \text{ \AA}$ . Es sei bemerkt, daß wir die Wechselwirkungen bloß durch Veränderung der Abstände  $MM'$  modifizieren.

In der festen Pseudolösung  $MnFeAs$  (tetragonal) —  $MnCoAs$  (orthorhombisch) ist wieder die Phase  $Mn(Fe_{0,5}Co_{0,5})As$  hexagonal mit den Parametern  $a = 6,204 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,635 \text{ \AA}$ . Es sei bemerkt, daß diesmal die Substitution ein Metall betrifft, das tetraedrisch von Phosphor umgeben ist.

### Diskussion

Die Untersuchung der Phosphide  $M_2P$  und der Arsenide  $M_2As$  veranlaßt uns, besondere Beachtung den Koordinationspolyedern des Phosphors (bzw. des Arsens) zu widmen, welche die Metallatome umgeben. Von diesem Standpunkt aus ergeben sich die verschiedenen Strukturen (orthorhombisch, hexagonal, tetragonal), denen man in dieser Verbindungsreihe begegnet, als verschiedene Stapelungen eines gemeinsamen Einheitslements, in welchem die Metallatome in zweierlei Anordnungen von Phosphoratomen umgeben sind, nämlich in einem Fall tetraedrisch, im anderen pyramidal. Der selektive Charakter der Substitutionen in allen drei Strukturen erklärt sich daher logisch ebenso wie die sehr verschiedene Entwicklung der Kristallparameter bei Substitutionen, sei es hinsichtlich der Metalle oder der Nichtmetalle. Schließlich gelangen wir dazu, für diese Verbindungen von Metallecharakter die klassische Stereochemie der Verbindungen von ausgeprägt ionisch-kovalentem Charakter anzunehmen, wie von Oxiden und Sulfiden, was ganz natürlich erscheint in Anbetracht der Nachbarschaft des Schwefels zum Phosphor im Periodensystem.

Ein zweites Argument, das für ein ionisch-kovalentes Bindungsmodell spricht, ist, daß der angenommene Strukturtyp nicht mit der mittleren Zahl der 3d-Elektronen zusammenhängt, sondern im Gegenteil vom eigentümlichen Charakter und den spezifischen Wechselwirkungen der vorhandenen Metallatome  $MM'$ :

So sind z. B.  $MnCoP$  und  $MnCoAs$  von orthorhombischer Symmetrie.  $Fe_2P$  und  $Fe_2As$  sind hexagonal bzw. tetragonal, obwohl die Paare  $Co-Mn$  bzw.  $Fe-Fe$  die gleiche mittlere Anzahl von 3d-Elektronen haben. Die experimentell aufgefundene Regel, daß sich die Struktur in der Richtung tetragonal  $\rightarrow$  hexagonal  $\rightarrow$  orthorhombisch entwickelt, wenn die metallische Wechselwirkung zunimmt, zeigt gut den großen Unterschied, der zwischen der Wechselwirkung  $Fe-Fe$  und  $Co-Mn$  besteht, wobei letztere bedeutend größer ist.

Phasendiagramme aufzustellen zwischen Phosphiden, Arseniden und Arsenophosphiden hat Interesse, weil es uns direkt Aufschlüsse über die Wechselwirkungskräfte  $MM'$  gibt, nicht nur aus der auftretenden Symmetrie (orthorhombisch, hexagonal, tetragonal), sondern auch aus der Ausdehnung des orthorhombischen Gebietes, welches je nach den  $MM'$ -Atomen das Phosphid  $MM'P$  umgibt.

Tatsächlich muß man ja nicht nur die Paare  $MM'$  in Rechnung stellen, sondern auch die tetraedrische ( $T$ ) und die pyramidale ( $P$ ) Umgebung des Phosphors. Wir müssen also drei Typen solcher Wechselwirkungen zusammenstellen:

Tetraeder — Tetraeder ( $T-T$ )  
 Pyramide — Pyramide ( $P-P$ )  
 Tetraeder — Pyramide ( $T-P$ )

Wir können z. B. die den Paaren

Mn—Co Mn—Ni Co—Co Fe—Fe

entsprechenden Wechselwirkungen nach steigender Wichtigkeit ordnen, wie gezeigt.

In den letzten Jahren ist eine beträchtliche Anzahl ternärer Phasen, die mit  $Co_2P$  isotyp sind, aufgefunden worden, sogenannte E-Phasen<sup>13, 14, 15</sup>, sowie eine analoge Serie ternärer Phasen vom Typ des hexagonalen  $Fe_2P$ , z. B.  $NbMnSi$ <sup>16, 17, 18</sup>. Insbesondere gibt es eine wichtige Serie von Siliciden und Germaniden. Wir glauben, daß die beim Studium der isotypen Phosphide und Arsenide abgeleiteten Regeln gültig bleiben, wenn man folgendes berücksichtigt, weil es sicher kein Zufall ist, daß  $MnCoSi$ <sup>14</sup> oder  $Co_2Si$ <sup>19</sup> orthorhombisch sind, genau wie  $MnCoP$  und  $Co_2P$ . Indessen können wir erwarten, daß der weniger elektronegative

<sup>13</sup> J. H. Westbrook, R. K. Dicerbo und A. J. Peat, General Electric Co. GE-58RL 2117 (1958); F. X. Spiegel, D. Bardos und Paul A. Beck, Trans. Met. Soc. AIME **227**, 575 (1963); S. Rundqvist und P. C. Nawapong, Acta Chem. Scand. **20**, 2250 (1966); W. Jeitschko, Acta Cryst. **24**, 930 (1968); W. Jeitschko, A. G. Jordan und P. A. Beck, Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs. **243**, 335 (1969).

<sup>14</sup> C. B. Shoemaker und D. P. Shoemaker, Acta Cryst. **18**, 900 (1965).

<sup>15</sup> S. Rundqvist und P. Tansuriwongs, Acta Chem. Scand. **21**, 813 (1967).

<sup>16</sup> B. Deyris, J. Roy-Montreuil, R. Fruchart und A. Michel, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 1303; B. Markiv, Congrès de Moscou, 12—21 juillet (1966) supplément Acta Cryst. 6—31.

<sup>17</sup> B. Markiv und P. Kripyakevich, Kristallografiya **11**, 859 (1966). Traduction: angl. Soviet Physics Crystallography **11**, 733 (1967); J. Roy-Montreuil, B. Deyris, R. Fruchart und A. Michel, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **266**, 615 (1968); W. Jeitschko, Acta Cryst. **26**, 815 (1970).

<sup>18</sup> S. Steeb und G. Petzow, Trans. Met. Soc. AIME **236**, 1756 (1966).

<sup>19</sup> S. Geller, Acta Cryst. **8**, 83 (1955).

Charakter des Nichtmetalls den ionischen Charakter der Bindung Metall—Nichtmetall verringert. Die metallischen Wechselwirkungen werden also in den Vordergrund treten und das Koordinationspolyeder, welches durch die Umgebung des Nichtmetalls gebildet wird, beträchtlich deformieren. Mit anderen Worten, die Stellung des Metalls innerhalb

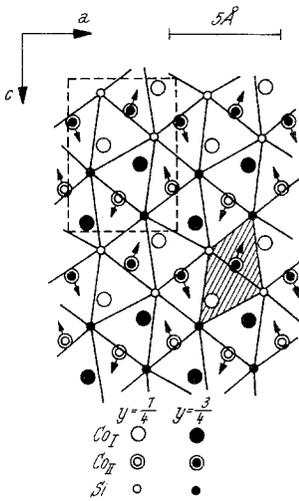


Abb. 6

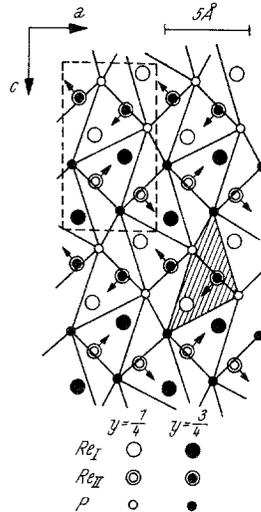


Abb. 7

des Koordinationspolyeders kann infolge dieser Wechselwirkung Metall—Metall beträchtlich variieren, wie wir das feststellen können, wenn wir  $Co_2P$  (Abb. 3) mit  $Co_2Si$  (Abb. 6) vergleichen.

Sehr bedeutende Deformationen der Koordinationspolyeder erscheinen auch bei Phosphiden, in denen ein Metall einen sehr großen Atomradius hat; dies ist beim  $Re_2P$ <sup>20</sup> (Abb. 7) der Fall.

Schließlich bemerken *Rundqvist* und *Tansuriwongs*<sup>15</sup>, daß die Kristallparameter der Kobaltarsenide (E-Phasentyp) regelmäßig kleiner sind als die der isomorphen Nickelphasen.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$TiNiAs$ <sup>15</sup>	6,221	3,714	7,121	164,5
$TiCoAs$ <sup>15</sup>	6,211	3,696	7,084	162,9

$$r(\text{Co}) < r(\text{Ni})$$

Die Bemerkung von *Rundqvist* gilt ebenso für die Verbindungen

$MnNiAs$ <sup>7</sup>	6,240	3,794	7,063	167,2
$MnCoAs$ <sup>7</sup>	6,212	3,722	7,007	162,0

<sup>20</sup> S. *Rundqvist*, *Arkiv Kemi* **20**, 67 (1962).

In den voranstehenden Fällen betrifft die Substitution tetraedrische Plätze. Ganz allgemein beobachten wir Anomalien bei den anderen Elementen. Wenn wir  $MnNiAs$  mit  $TiNiAs$  oder  $MnCoAs$  mit  $TiCoAs$  vergleichen, sehen wir ebenso, daß

$$r(\text{Ti}) < r(\text{Mn}) \text{ (in den Nickelverbindungen)}$$

$$r(\text{Ti}) \simeq r(\text{Mn}) \text{ (in den Kobaltverbindungen)}$$

ist, oder daß der Atomradius des Titans gewöhnlich erheblich größer ist als der des Mangans; zitieren wir z. B. die Boride:

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
TiB <sup>21</sup>	6,112	3,054	4,560	85,12
MnB <sup>21</sup>	5,560	2,977	4,145	68,61

Diesmal bezieht sich die Substitution auf pyramidale Plätze.

Die Regel gilt auch bei hexagonaler Symmetrie: wir können  $Fe_2P$  mit  $Ti_2P$  vergleichen unter Berücksichtigung der Tatsache, daß  $Ti_2P$  eine Oberstruktur des  $Fe_2P$  mit Verdoppelung des Parameters ist<sup>22</sup>.

$$Fe_2P^1 \quad a = 5,865 \text{ Å}, \quad c = 3,456 \text{ Å}$$

$$Ti_2P^{22} \quad 2a = 11,530 \text{ Å}, \quad c = 3,458 \text{ Å}$$

$$r(\text{Ti}) < r(\text{Fe}).$$

Da der Ionenradius kleiner ist als der covalente Radius, glauben wir, daß diese „anormalen“ Variationen des Atomradius des Übergangsmetalls sich ausdrücken in der Vermehrung des ionischen Charakters der Bindung, indem ja die Zahl der 3d-Elektronen abnimmt.

Der selektive Charakter der Substitutionen könnte sich nun durch die Tatsache erklären, daß das Metall mit ausgeprägtem ionischen Charakter einen Platz in der Umgebung von 5 Phosphoratomen gegenüber einer Umgebung mit 4 Phosphoratomen bevorzugt besetzt.

Die magnetische Untersuchung dieser Phasen, die wir in Angriff genommen haben, müßte ergänzende Daten liefern.

<sup>21</sup> T. Lundström, Ark. Kemi **31**, 227 (1969).

<sup>22</sup> P. O. Snell, Acta Chem. Scand. **22**, 1942 (1968).