

Über Polyphosphide von Chrom, Molybdän und Wolfram

Reinhold Rühl⁺ und Wolfgang Jeitschko*

Abteilung Chemie, Universität Dortmund, D-4600 Dortmund, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 24. Januar 1983. Angenommen 22. Februar 1983)

On Polyphosphides of Chromium, Molybdenum, and Tungsten

MoP₂, α-WP₂ (OsGe₂ type structure) and β-WP₂ (MoP₂ type) were prepared for the first time in well crystallized form by reaction of the elemental components in a tin flux. Their crystal structures were refined from single-crystal X-ray data to conventional residuals of $R = 0.047$, $R = 0.048$ and $R = 0.030$ respectively. The proper space group for OsGe₂ (NbAs₂) type compounds is discussed. The previously reported high-pressure compound MoP₄ was prepared at ambient pressure in a tin flux. Solid solution studies show that MoP₂ and α-WP₂ can incorporate chromium up to the compositions Mo_{0.94}Cr_{0.06}P₂ and W_{0.75}Cr_{0.25}P₂, but CrP₂ cannot be prepared under normal pressure. MoP₂ and both modifications of WP₂ are diamagnetic. Electrical resistivity measurements of MoP₂ and α-WP₂ indicate semimetallic behaviour. In agreement with these properties the structures of MoP₂ and β-WP₂ can be rationalized completely if one d state of the P atoms of one site is assumed to participate fully in classical two-electron bonds. Although the structure of α-WP₂ is dominated by directional two-electron bonds, it has a tendency for higher coordination numbers and thus forms the transition to intermetallic compounds.

(Keywords: Crystal structure; Electrical conductivity; Magnetic properties; Structural chemistry; Transition-metal polyphosphides)

Einleitung

In einem zusammenfassenden Bericht über systematische Untersuchungen der Phosphide der Metalle der sechsten Nebengruppe wurden 1941 von Biltz und Mitarb.¹ CrP₂, MoP₂ und WP₂ als phosphorreichste Verbindungen angegeben. Die Kristallstruktur von MoP₂ (eigener Typ) und dem damit isotypen β-WP₂ wurde von Rundqvist und

⁺ Jetzige Adresse: Berufsgenossenschaft der Keramischen und Glas-Industrie, Röntgenring 2, D-8700 Würzburg, Bundesrepublik Deutschland.

*Lundström*² aus Pulverdaten bestimmt. Die Isotypie eines weiteren Wolframdiphosphids (α -WP₂) mit der Struktur von NbAs₂ wurde von *Hulliger*³ und *Rundqvist*⁴ festgestellt. Verbindungen der Zusammensetzungen CrP₂ (OsGe₂-Typ)⁵ und CrP₄ (eigener Typ)⁶ wurden durch Drucksynthesen dargestellt. Später konnte CrP₄ auch aus Zinnschmelzen erhalten werden⁷. Diese Verbindung ist wahrscheinlich identisch⁷ mit der früher¹ als „CrP₂“ bezeichneten Phase. Eine Verbindung der Zusammensetzung CrP₂ ist auch nach unseren jetzigen Untersuchungen bei normalen Drucken nicht synthetisierbar.

In unserer Arbeitsgruppe wurden in den letzten Jahren zahlreiche binäre und ternäre Polyphosphide der Übergangsmetalle gut kristallisiert aus Zinnschmelzen erhalten⁸. Wir haben dieses Verfahren jetzt auch angewandt, um die Polyphosphide der Metalle der 6. Nebengruppe gut kristallisiert darzustellen und sie so besser charakterisieren zu können.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien waren die Übergangsmetalle (T) Cr, Mo, W in Pulverform mit den angegebenen Reinheiten > 99,9%, Sn und roter P (beide „rein“ von Merck). Der rote P wurde durch Kochen mit Natronlauge von Oxidationsprodukten gereinigt⁹. Die Reaktionen wurden in ausgeheizten, mit Argon gefüllten Quarzglasampullen durchgeführt. Die Ausgangszusammensetzungen waren bei Ansätzen in der Zinnschmelze T:P:Sn = 1:10:6 bzw. bei Ansätzen mit Jod als Mineralisator T:P:I = 10:50:1 Atomanteile. Nach ein bis zwei Wochen Glühzeit wurden die Reaktionen beendet, der überschüssige P (soweit vorhanden) an das etwas kältere Ampullenende getrieben und die Proben rasch abgekühlt. Bei den Sn-haltigen Proben wurde die Sn-reiche Matrix durch Digerieren in halbkonzentrierter Salzsäure aufgelöst. Die Reaktionsprodukte wurden durch ihre *Guinier*-Pulverdiagramme identifiziert.

Alle Versuche, die bei hohen Drucken darstellbare Verbindung⁵ CrP₂ bei normalen Drucken aus der Zinnschmelze oder in Gegenwart von Jod bei Glühtemperaturen zwischen 500 und 1050 °C (auch bei Ansätzen mit geringerem P-Gehalt als vorhin angegeben) darzustellen, schlugen fehl. Es wurde stets nur CrP und CrP₄ beobachtet.

MoP₂ konnte gut kristallisiert werden aus der Zinnschmelze bei einer Glühtemperatur von 850 °C. Auch mit Jod als Mineralisator stellten wir diese Verbindung dar. Bei Synthesebedingungen unter 600 °C bildet sich bei Ansätzen aus dem Zinnbad neben MoP₂ auch mikrokristallines MoP₄. Die Gitterkonstanten des so dargestellten MoP₄ stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen der unter hohen Drucken dargestellten Verbindung⁶ überein.

Auch bei der Darstellung der Diphosphide des Wolframs führte die Reaktion in der Zinnschmelze zur rascheren Gleichgewichtseinstellung und zu besser ausgebildeten Kristallen. Bei Glühtemperaturen oberhalb von 900 °C wurde stets β -WP₂ erhalten, bei Temperaturen unter 800 °C stets α -WP₂, bei 850 °C lagen beide Modifikationen nebeneinander vor. Bei der Reaktion in

Gegenwart von Jod erhielten wir reines β -WP₂ bei Glühtemperaturen von 1000 °C, reines α -WP₂ bei 600 °C; bei dazwischen liegenden Temperaturen lagen wechselnde Mengen beider Modifikationen nebeneinander vor. Werden Ansätze für WP₂ aus der Zinnschmelze rasch auf 950 °C erhitzt und dann linear innerhalb von 4 Tagen auf 600 °C abgekühlt, so erhält man nur die Tieftemperatur(α)-Modifikation. Wird aber die gut kristallisierte β -Modifikation bei niedrigen Temperaturen getempert (z. B. bei Jodzusatze 40 d, 600 °C; oder im Zinnbad 40 d, 700 °C), so bleibt stets die Hochtemperatur(β)-Modifikation erhalten. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den α - und β -Modifikationen von OsP₄ beobachtet¹⁰. Offensichtlich reicht die Übersättigung des Reaktionsmediums in Gegenwart der Hochtemperaturmodifikation nicht für die Keimbildung der Tieftemperaturmodifikation aus.

Es liegt auch nahe, eine Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikation von WP₂ durch die Aufnahme von Si aus dem Quarzglas zu vermuten. Dies konnten wir jedoch ausschließen. Im Gegenteil, es resultierte bei bewußter Zugabe von Si auch bei den Synthesebedingungen für die Hochtemperaturform (z. B. Zinnschmelze bei 1100 °C) stets die α -Modifikation, wobei eine geringfügige Änderung der Gitterkonstanten den Einbau von Si andeutete.

Ergebnisse

Feste Lösungen

Um die Möglichkeit der Darstellung der Hochdruckphase CrP₂ bei normalen Drucken abschätzen zu können, wurden die pseudobinären Mischreihen MoP₂-CrP₂ und WP₂-CrP₂ untersucht. Die Ansätze entsprachen den oben angegebenen Verhältnissen, wobei die relativen Anteile der beiden Übergangsmetalle variiert wurden. Die Zusammensetzungen der Mischkristalle wurden unter der Annahme einer Vegard'schen Geraden für die Zellvolumina ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abb. 1 zusammengefaßt. Auch Resultate der Mischreihe MoAs₂-MoP₂ (Jod als Mineralisator, Glüh Temperatur 750 °C) sind hier mit aufgenommen.

Die höchsten Löslichkeiten wurden bei Ansätzen im Zinnbad bei relativ hohen Glühtemperaturen erreicht. So kann MoP₂ Chrom bis zu einem Gehalt von Mo_{0,94}Cr_{0,06}P₂ aufnehmen (Ansatz Mo:Cr:P:Sn = 0,25:0,75:10:6; Glüh Temperatur 900 °C). In der Mischreihe WP₂-CrP₂ wird durch den Einbau von Cr in WP₂ die Hochtemperatur (β)-Phase, auch bei hohen Glühtemperaturen, unterdrückt. Die chromreichste Verbindung W_{0,75}Cr_{0,25}P₂ wurde bei einem Ansatz W:Cr:P:Sn = 0,25:0,75:10:6 und einer Glüh Temperatur von 900 °C beobachtet. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 1050 °C ging der Cr-Gehalt auf W_{0,88}Cr_{0,12}P₂ zurück. Aus allen vorliegenden Untersuchungen schließen wir, daß CrP₂ nur unter Druckanwendung synthetisiert werden kann.

Tabelle 1. Gitterkonstanten (Å) von MoP_2 , $\alpha\text{-WP}_2$, $\beta\text{-WP}_2$, sowie einiger weiterer Verbindungen mit MoP_2 - bzw. OsGe_2 -Struktur (in Klammern sind die Standardabweichungen im Stellenwert der letzten signifikanten Ziffer angegeben)

Verbindung	Struktur-typ	a	b	c	β	V (Å ³)	Lit.
MoP_2	MoP_2	3,145	11,184	4,984		175,31	2
MoP_2	MoP_2	3,1442 (3)	11,1801 (3)	4,9816 (5)		175,11 (4)	
$\beta\text{-WP}_2$	MoP_2	3,166	11,161	4,973		175,72	2
$\beta\text{-WP}_2$	MoP_2	3,1649 (1)	11,1599 (5)	4,9732 (2)		175,65 (1)	
$\alpha\text{-WP}_2$	OsGe_2	8,501 (9)	3,167 (2)	7,471 (8)	119,33 (7)	175,36	3
$\alpha\text{-WP}_2$	OsGe_2	8,5022 (7)	3,1695 (2)	7,4660 (7)	119,367 (5)	175,34	4
$\alpha\text{-WP}_2$	OsGe_2	8,500 (3)	3,168 (1)	7,466 (2)	119,35 (2)	175,24 (9)	
CrP_2	OsGe_2	8,213 (2)	3,034 (1)	7,098 (2)	119,47 (2)	153,93 (6)	5
$\text{Mo}_{0,94}\text{Cr}_{0,06}\text{P}_2$	MoP_2	3,133 (1)	11,156 (2)	4,974 (1)		173,86 (3)	
$\text{W}_{0,75}\text{Cr}_{0,25}\text{P}_2$	OsGe_2	8,441 (2)	3,140 (1)	7,360 (2)	119,39 (2)	169,99 (5)	
$\text{W}_{0,86}\text{Cr}_{0,12}\text{P}_2$	OsGe_2	8,480 (2)	3,151 (1)	7,414 (2)	119,45 (2)	172,53 (5)	
$\text{MoAs}_{0,31}\text{P}_{1,69}$	MoP_2	3,158 (1)	11,299 (2)	5,033 (1)		179,59 (3)	
$\text{MoAs}_{0,43}\text{P}_{1,57}$	MoP_2	3,164 (1)	11,313 (2)	5,053 (1)		180,87 (3)	
MoAs_2	OsGe_2	9,064 (6)	3,295 (2)	7,715 (8)	119,37 (4)	201,36	3
$\text{MoAs}_{1,62}\text{P}_{0,38}$	OsGe_2	8,975 (1)	3,276 (1)	7,675 (1)	119,54 (1)	196,34 (2)	

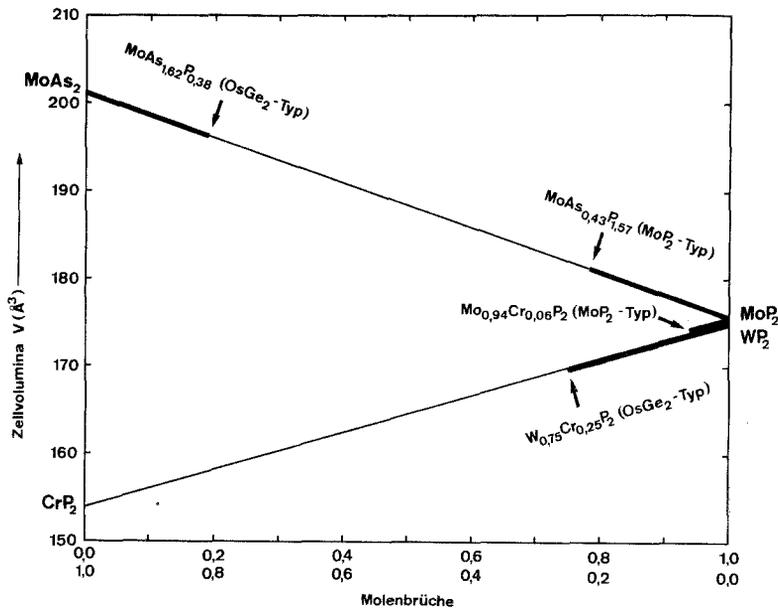


Abb. 1. Feste Lösungen von MoP_2 und WP_2 mit MoAs_2 und der bei normalen Drucken thermodynamisch instabilen Verbindung CrP_2

Chemische und physikalische Eigenschaften

Die Diphosphide von Mo und W sind an der Luft stabil, jedoch haben wir nach mehrmonatiger Lagerung auch Zersetzungserscheinungen beobachtet, die möglicherweise durch die Gegenwart von elementarem Phosphor bzw. Phosphorsäure verursacht waren. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß die aus der Zinnmelze durch Behandlung mit Salzsäure isolierten Kristalle von MoP_2 abgerundete Kanten haben, während z. B. analog dargestellte und untersuchte Kristalle von ReP_4 völlig scharfe Kanten aufweisen^{11,12}.

Die Bestimmungen der magnetischen Suszeptibilitäten auf einer *Faraday*-Waage bei Raumtemperatur zeigten Diamagnetismus für die Verbindungen MoP_2 : $\chi = -78 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\alpha\text{-WP}_2$: $\chi = -54 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $\beta\text{-WP}_2$: $\chi = -58 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; mit einer Fehlergrenze von $\pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, wozu noch Unsicherheiten bezüglich der Probenreinheit kommen.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an kaltgepreßten polykristallinen Proben für MoP_2 und $\alpha\text{-WP}_2$ im Temperaturbereich von 75 bis 520 K bestimmt. Die Proben wurden zwischen Wolframkontakte gepreßt und die Potentialdifferenz mit einem Kompensator bestimmt. Der Stromstärke—Spannungs—Verlauf war linear, unabhängig von der Stromrichtung und reproduzierbar bei wiederholtem Temperaturwechsel. Daraus und aus unserer Erfahrung bei Messungen an ähnlichen Verbindungen^{8,10} nehmen wir an, daß das Leitfähigkeitsverhalten nicht wesentlich durch Oberflächeneffekte bestimmt war. Beide Verbindungen zeigten metallisches Verhalten. Jedoch steigt der Widerstand mit der Temperatur im angegebenen Bereich bei beiden Verbindungen nur um etwa 50%. Im Hinblick auf den Diamagnetismus kann man die Verbindungen daher als Halbmetalle (zero band gap semiconductors) bezeichnen.

Strukturverfeinerungen

Sämtliche Gitterkonstanten wurden aus *Guinier*-Aufnahmen bestimmt, wobei α -Quarz ($a = 4,9130$, $c = 5,4046 \text{ \AA}$) als Standard verwendet wurde. Die Ergebnisse der Kleinstquadrat-Verfeinerungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Es ergab sich in allen Fällen ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Literaturdaten, und es wurde keine Phasenbreite festgestellt.

Die Kristallstrukturen von MoP_2 , α - und $\beta\text{-WP}_2$ wurden aus Einkristalldaten verfeinert. Von allen Kristallen wurden zunächst *Weissenberg*- und Präzessions-Aufnahmen gemacht, die die zu erwartenden Symmetrien und Auslöschungsbedingungen bestätigten. Danach wurden die Kristalle in Vierkreisdiffraktometern mit Graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und Scintillationszählern vermessen. Die Kristalle von MoP_2 und $\alpha\text{-WP}_2$ waren etwa

quaderförmig mit den Abmessungen $38 \times 38 \times 50$ bzw. $25 \times 25 \times 30 \mu\text{m}^3$; der β - WP_2 -Kristall hatte annähernd kugelförmige Gestalt mit einem Durchmesser von $25 \mu\text{m}$. In θ - 2θ Scans wurden alle Reflexe innerhalb eines Oktanten (MoP_2) bzw. innerhalb eines Quadranten (α - und β - WP_2) bis zu jeweils $2\theta = 80^\circ$ vermessen. Der Hintergrund wurde auf beiden Seiten der Scans bestimmt. Äquivalente Reflexe wurden gemittelt, und Strukturaktoren, die kleiner waren als ihre dreifachen Standardabweichungen, wurden weggelassen. Die Daten der beiden Wolframdiphosphide wurden nach ψ -Scans empirisch für Absorptionseffekte korrigiert. Dies geschah nicht bei MoP_2 , weil der lineare Absorptionskoeffizient hier relativ klein ist.

Bei den Kleinstquadrat-Verfeinerungen wurden atomare Streufaktoren¹³ verwendet und die anomale Dispersion¹⁴ berücksichtigt. Die sekundäre Extinktion wurde isotrop durch einen variablen Parameter korrigiert. Die Gewichtung erfolgte entsprechend der Zählstatistik. Alle Atome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Das Einführen ellipsoidischer thermischer Parameter brachte in keinem Fall bedeutende Verbesserungen.

Bei der Verfeinerung der Strukturen von MoP_2 und dem damit isotypen β - WP_2 konnten wir von den von *Rundqvist* und *Lundström* für MoP_2 bestimmten Parametern² ausgehen. Die Ergebnisse bestätigen — abgesehen von der wesentlich höheren Genauigkeit — die ursprüngliche Strukturbestimmung. Die Verfeinerung der Struktur von α - WP_2 hingegen soll etwas ausführlicher diskutiert werden, nicht zuletzt weil ähnliche Fragestellungen öfters auftreten.

α - WP_2 wurde ursprünglich als isotyp mit NbAs_2 angegeben^{3,4}, dessen Struktur in der Raumgruppe C2 beschrieben worden war¹⁵. Die Atompositionen dieser Struktur sind jedoch praktisch dieselben wie in OsGe_2 , das in der höhersymmetrischen Raumgruppe C2/m kristallisiert¹⁶. Die beiden Raumgruppen unterscheiden sich durch das Fehlen der Spiegelebene in C2. C2 ist also eine Untergruppe von C2/m. Es ist selbstverständlich stets möglich, eine Kristallstruktur in einer Raumgruppe zu beschreiben, die niedrigere Symmetrie hat, als der Atomordnung tatsächlich zukommt. Im allgemeinen ergibt sich dabei auch eine größere Zahl von zu bestimmenden freien Parametern, so daß bei der Kleinstquadrat-Verfeinerung auch ein niedrigerer R -Wert für die Beschreibung in der niedrigeren Symmetrie erhalten wird.

Wir haben die Struktur von α - WP_2 sowohl in der Raumgruppe C2/m als auch in C2 verfeinert. Bezüglich der x - und z -Parameter ergeben sich dabei keine signifikanten Unterschiede: die Differenzen betragen durchweg weniger als die Hälfte der ohnehin sehr kleinen Standardabweichungen. In den y -Parametern jedoch sind die Unterschiede statistisch gesehen höchst signifikant. In C2/m haben die drei Atomlagen die Parameter $y = 0$, d. h. die Atome liegen auf der Spiegelebene. In C2 jedoch ergeben sich für die beiden P-Lagen die Werte $y = 0,9856$ (3) bzw. $y = 0,0290$ (3) (der y -Parameter der W-Atome wird bei $y = 0$ fixiert, um den Ursprung der Zelle zu definieren), und der R -

Wert sinkt von 0,0481 auf 0,0475. Die beiden P-Atome sind also in C2 anscheinend 0,045 bzw. 0,092 Å von der Spiegelebene entfernt, wobei die Standardabweichungen nur 0,001 Å betragen. Eine analoge Signifikanz errechnet man nach dem *R*-Test von Hamilton¹⁷. Bei der Berechnung der Standardabweichung, wie auch bei der Anwendung des *Hamiltonschen R*-Tests, wird jedoch vorausgesetzt, daß die Struktur-faktoren nur mit statistischen Fehlern behaftet sind, wie sie ideal z. B. durch die Zählstatistik gegeben wären. Dies ist nun gerade bei Kristallen mit kleinen Zellen im allgemeinen nicht der Fall. Hier steht vielmehr meist ausreichend Meßzeit für die wenigen zu vermessenden Reflexe zur Verfügung. Die Fehler der Reflexintensitäten sind in erster Linie auf die Absorption der Röntgenstrahlung im unregelmäßig geformten Kristall zurückzuführen. Diese Fehler sind nun für das hier interessierende Problem — der scheinbaren Auslenkung der Kristalle von der Spiegelebene — nicht statistisch, sondern systematisch. Eine Fehlerrechnung für dieses Problem ist jedoch schwierig, abgesehen davon, daß die durch die Absorption verursachten Meßfehler nicht genau bekannt sind. Es gibt jedoch andere Argumente, die für die höhere Symmetrie sprechen.

Bei der Verfeinerung der Struktur von α -WP₂ in der niedrigsymmetrischen Raumgruppe C2 wurden die thermischen Parameter *B* für beide P-Atome mit $B = 0,29 \pm 0,06 \text{ \AA}^2$ bestimmt. Dies entspricht (nach Division durch $8\pi^2$ und Wurzelziehen) mittleren Schwingungsamplituden von 0,061 Å. Die mittleren Schwingungsamplituden sind also von derselben Größenordnung wie die scheinbaren Abweichungen der P(1)- und P(2)-Atome von der Spiegelebene (0,045 bzw. 0,092 Å), wie sie sich bei der Verfeinerung in C2 ergeben. Das heißt aber, daß die Atome zufolge der thermischen Bewegung bei maximaler Auslenkung durch die Spiegelebene hindurchschwingen. Man sollte sie daher auch auf beiden Seiten der Spiegelebene gleich häufig antreffen, was jedoch nur in der höher-symmetrischen Raumgruppe C2/m möglich ist. Selbst wenn die maximalen Schwingungsamplituden bei Raumtemperatur kleiner wären als die Abweichungen von der Spiegelebene, kann man annehmen, daß die Atome bei den hohen Wachstumstemperaturen der Kristalle genügend Energie hatten, um durch die Spiegelebene zu schwingen. Erst bei der Abkühlung auf Raumtemperatur wäre dann im Rahmen einer displaciven Phasenumwandlung die Symmetrie von C2/m auf C2 erniedrigt worden. Dabei sollte es zur Ausbildung von Domänenkristallen kommen, wobei jede einzelne Domäne die Symmetrie C2, die durchschnittliche Struktur der Gesamtheit der Domänen jedoch wieder die höhere Symmetrie C2/m hätte. Erfahrungsgemäß ist es recht schwierig, bei Substanzen, die beim Abkühlen eine displacive

Tabelle 2. *Einige Kristalldaten und Ergebnisse der Strukturverfeinerungen von MoP₂, α - und β -WP₂ (Gitterkonstanten siehe Tab. 1)*

	MoP ₂	β -WP ₂	α -WP ₂
Strukturtyp	MoP ₂	MoP ₂	OsGe ₂
Raumgruppe	Cmc2 ₁	Cmc2 ₁	C2/m
Formeleinheiten/Zelle	Z = 4	Z = 4	Z = 4
Röntgengichte [g · cm ⁻³]	$\rho_c = 5,99$	$\rho_c = 9,29$	$\rho_c = 9,31$
Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	$\mu = 80$	$\mu = 643$	$\mu = 643$
R-Wert	0,047	0,030	0,048
F-Werte > 3 σ	282	773	512
Parameterzahl	11	11	12
Extrema der abschließenden	+ 2,7	+ 9,1	+ 7,6
Diff.-Fourier-Synthese [e · Å ⁻³]	-2,9	-20,9	-8,0

Tabelle 3. *Atomparameter von MoP₂, α - und β -WP₂ (in Klammern sind die Standardabweichungen im Stellenwert der letzten signifikanten Ziffern angegeben)*

	Cmc2 ₁	MoP ₂			B (Å ²)
		x	y	z	
Mo	4a	0	0,0935 (1)	0	0,17 (2)
P (1)	4a	0	0,2981 (4)	0,8015 (9)	0,31 (5)
P (2)	4a	0	0,4299 (4)	0,1188 (9)	0,32 (5)
	Cmc2 ₁	β -WP ₂			B (Å ²)
		x	y	z	
W	4a	0	0,09314 (2)	0	0,14 (1)
P (1)	4a	0	0,2980 (2)	0,8003 (5)	0,30 (2)
P (2)	4a	0	0,4299 (2)	0,1167 (5)	0,27 (2)
	C2/m	α -WP ₂			B (Å ²)
		x	y	z	
W	4i	0,8418 (1)	0	0,2935 (1)	0,15 (2)
P (1)	4i	0,5988 (6)	0	0,3968 (7)	0,41 (6)
P (2)	4i	0,1380 (6)	0	0,0241 (7)	0,35 (6)

Phasenumwandlung durchlaufen haben, einen Kristall zu isolieren, der nur aus einer einzigen Domäne besteht. Es ist also das Ergebnis der nur durch kleine Lageverschiebungen resultierenden Symmetrierniedrigung schon an sich suspekt, wenn nicht weitere Hinweise für eine displacive Phasenumwandlung vorliegen. Aus den genannten Gründen ist die Raumgruppe $C2$ für α - WP_2 bei Raumtemperatur als unwahrscheinlich anzusehen. Zumindest liegen keine stichhaltigen experimentellen Ergebnisse vor, die auf die niedrigere Symmetrie hinweisen. Dies gilt auch für andere Verbindungen mit $OsGe_2(NbAs_2)$ -Struktur⁵.

Die Ergebnisse der drei Strukturverfeinerungen sind in den Tab. 2 und 3 zusammengefaßt. Die interatomaren Abstände sind in Abb. 2

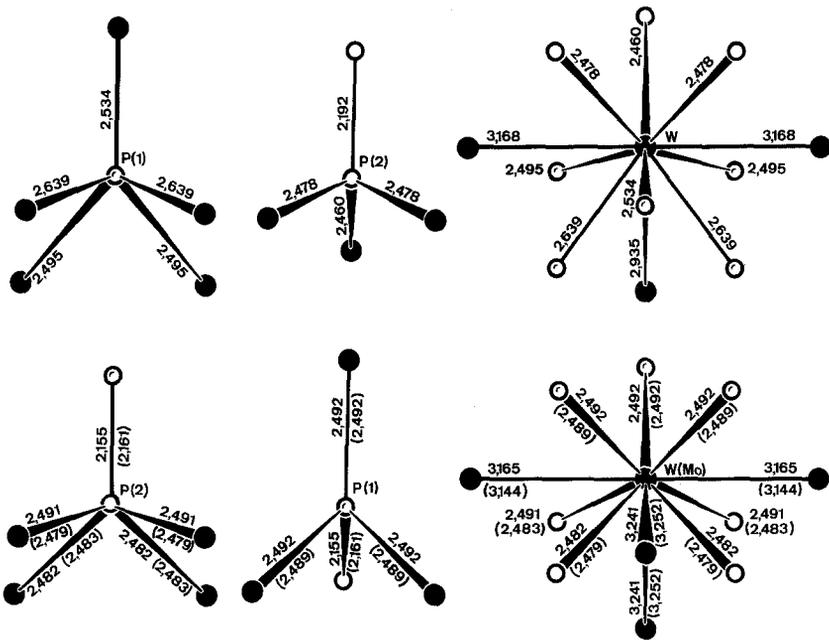


Abb. 2. Vergleich der Umgebungen der nächsten Nachbarn in den Strukturen von α - WP_2 ($OsGe_2$ -Typ), β - WP_2 (MoP_2 -Typ) und MoP_2 . In der oberen Reihe sind die interatomaren Abstände (\AA) von α - WP_2 angegeben, in der unteren die von β - WP_2 und (eingeklammert) die von MoP_2 . Die Standardabweichungen sind alle kleiner oder gleich $0,002 \text{ \AA}$, $0,005 \text{ \AA}$ bzw. $0,007 \text{ \AA}$ für Metall—Metall-, Metall—Phosphor- bzw. Phosphor—Phosphorabstände. Bei den Metallatomen sind alle Nachbarn eingezeichnet, die näher als $3,4 \text{ \AA}$ sind. Die nächsten nicht dargestellten Nachbarn der P-Atome sind in den Strukturen von MoP_2 und β - WP_2 weiter entfernt als $2,93 \text{ \AA}$. In α - WP_2 haben die P (1)-Atome drei zusätzliche P (1)-Nachbarn in Abständen von $2,758 \text{ \AA}$ ($2 \times$) und $2,781 \text{ \AA}$, die P (2)-Atome haben zwei zusätzliche P (2)-Nachbarn im Abstand von $2,634 \text{ \AA}$

vergleichend gegenübergestellt. Die Listen der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sind von den Autoren erhältlich.

Diskussion

Die Polyphosphide der Übergangsmetalle lassen sich entsprechend ihrem strukturellen Aufbau in zwei Gruppen einteilen^{5,18}. Die eine Gruppe umfaßt die phosphorreichen Verbindungen, insbesondere der späten Übergangsmetalle. Die Strukturchemie dieser Verbindungen läßt sich gut durch die Annahme klassischer Zweielektronenbindungen verstehen, was auch Voraussagen über magnetische und elektrische Eigenschaften erlaubt. In diesen Verbindungen sind die Koordinationszahlen aller Atome niedrig: meist oktaedrische oder tetraedrische P-Umgebung der Metallatome, tetraedrische Koordination der P-Atome. Zu dieser Gruppe gehört auch das hier erstmals bei normalen Drucken dargestellte MoP_4 . Ausführliche Diskussionen solcher Verbindungen finden sich in anderen Arbeiten¹⁸. MoP_2 , α - und β - WP_2 könnten wir zunächst pauschal zur anderen Gruppe der Übergangsmetallpolyphosphide zählen, bei denen eine Tendenz zu höheren Koordinationszahlen festzustellen ist und die Zahl der Valenzelektronen nicht ausreicht, um allen kurzen interatomaren Abständen zwei Elektronen zuzuordnen^{5,19}. Diese andere Gruppe bildet also den Übergang zu den typisch intermetallischen Verbindungen, wo alle Atome hohe Koordinationszahlen haben.

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen¹⁹, daß bei den hochkoordinierten Verbindungen (zum Unterschied von den Verbindungen mit niedriger Koordinationszahl) aus der Strukturinterpretation keine verlässlichen Voraussagen über die magnetischen Eigenschaften oder das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit gemacht werden können. Trotzdem ist es aufschlußreich, die Regeln, nach denen solche Voraussagen bei niedrig koordinierten Verbindungen möglich sind, auch auf die beiden Strukturtypen, in denen MoP_2 (und β - WP_2) bzw. α - WP_2 kristallisieren, versuchsweise anzuwenden.

Bestimmt man die Oxidationszahlen nach den üblichen Regeln (P-Atome ohne P—P-Bindungen erhalten die Oxidationszahl -3 , P-Atome mit einer starken P—P-Bindung die Oxidationszahl -2), so kommt man auf die Formeln $\text{Mo}^{4+}\text{P}^{2-}\text{P}^{2-}$ bzw. α - $\text{W}^{5+}\text{P}^{3-}\text{P}^{2-}$. In Betracht der fünf starken Bindungen der P(2)-Atome in MoP_2 und unter Annahme von Zweielektronenbindungen, wird die Beteiligung eines d-Zustands der P(2)-Atome nahegelegt („ sp^3d -Hybrid“). Dann jedoch erhält P(2) in MoP_2 die Oxidationszahl -4 und die Verbindung die Formel $\text{Mo}^{6+}\text{P}^{2-}\text{P}^{4-}$, was sehr gut zu dem gemessenen Diamagnetismus paßt!

Den P (2)-Atomen in MoP_2 entsprechen die P (1)-Atome in $\alpha\text{-WP}_2$. Vergleicht man die interatomaren Abstände dieser beiden Atome (Abb. 2), so fällt auf, daß zwei der P—W-Abstände mit 2,639 Å wesentlich größer sind als die entsprechenden Abstände in MoP_2 (2,482 bzw. 2,491 Å). Man wird hier also sicherlich nicht mehr mit Zweielektronenbindungen rechnen können. Wir müßten für diese beiden 2,639 Å langen Abstände je $1\frac{1}{2}$ bindende Elektronen zählen, um (ähnlich wie vorhin bei $\text{Mo}^{4+}\text{P}^2-\text{P}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}\text{P}^2-\text{P}^{4-}$) aus der oben „abgeleiteten“ Formel $\alpha\text{-W}^{5+}\text{P}^3-\text{P}^{2-}$ auf die Formel $\alpha\text{-W}^{6+}\text{P}^4-\text{P}^{2-}$ zu kommen, was wieder gut mit dem experimentell beobachteten Diamagnetismus verträglich wäre.

Auch das Konzept der Annahme von Zweielektronenbindungen für alle kurzen interatomaren Wechselwirkungen hat für diese Verbindungen noch Aussagekraft. In MoP_2 stehen nämlich 16 Valenzelektronen (pro Formeleinheit) $16/2$ starke Bindungen gegenüber [$5/2$ für P (1) + $4/2$ für P (2) + $7/2$ Mo—P-Bindungen am Mo-Atom]. Diese Verbindung läßt sich also im Einklang mit dem Diamagnetismus und dem halbmetallischen Charakter (Halbleiter mit Energielücke null) der elektrischen Leitfähigkeit durchaus mit der oben plausibel gemachten Oxidationsformel $\text{Mo}^{6+}\text{P}^4-\text{P}^{2-}$ und dem klassischen Konzept der Zweielektronenbindung „verstehen“. Etwas überraschend erscheint dabei, daß ein d-Zustand an einem der P-Atome voll an der chemischen Bindung beteiligt werden muß; die kürzesten Mo—Mo-Wechselwirkungen von 3,165 Å sind dann nichtbindend.

Bei $\alpha\text{-WP}_2$ führt ein Abzählen der kurzen interatomaren Wechselwirkungen auf die Zahl $17/2$ [$5/2$ für P (1) + $4/2$ für P (2) + $8/2$ W—P-Bindungen für W], dem wieder nur 16 Valenzelektronen gegenüberstehen. Bei dieser einfachen Zählweise fehlt also 1 Elektron pro Formeleinheit, um alle Bindungen zu sättigen; die Verbindung könnte demnach ein echter metallischer Leiter sein. Allerdings haben wir schon vorhin das Konzept der Zweielektronenbindung für die etwas langen W—P-Abstände von 2,639 Å verworfen. Zählt man für diese Abstände jedoch wie vorhin nur je $1\frac{1}{2}$ Elektronen, so hat man wieder eine vollständige Korrespondenz von Bindungselektronen und kurzen interatomaren Abständen. Allerdings folgt der Diamagnetismus und der Halbmetallecharakter von $\alpha\text{-WP}_2$ nicht mehr so zwingend aus dieser Zuordnung der Valenzelektronen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die einfachen Konzepte der Oxidationszahl und Zweielektronenbindung für MoP_2 (und $\beta\text{-WP}_2$) eine recht befriedigende Interpretation der strukturellen und physikalischen Eigenschaften erlauben. Bei $\alpha\text{-WP}_2$ ist die Zahl der interatomaren Wechselwirkungen schon so groß, daß man nicht mehr zwei Elektronen für jede zählen darf. Diese Verbindung hat also strukturell schon mehr

intermetallischen Charakter, insbesondere auch, wenn man berücksichtigt, daß die Koordinationszahlen noch weiter erhöht werden durch recht nahe zweitnächste Nachbarn (z. B. die P(2)—P(2)-Abstände von 2,634 Å). Bei der damit isotypen Hochdruckphase CrP₂ ist dies sogar noch ausgeprägter⁵.

Dank

Wir danken Herrn Dr. U. Flörke für die elektrischen Leitfähigkeitsbestimmungen und die magnetischen Messungen. Herrn Dr. M. H. Möller schulden wir Dank für die Sammlung der Vierkreisdiffraktometerdaten. Bei Herrn Dr. G. Höfer (Heraeus Quarzschmelze) möchten wir uns für eine großzügige Spende von Quarzglasrohren bedanken. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 Faller F. E., Biltz W., Meisel K., Zumbusch M., Z. Anorg. Allg. Chem. **248**, 209 (1941).
- 2 Rundqvist S., Lundström T., Acta Chem. Scand. **17**, 37 (1963).
- 3 Hulliger F., Nature **204**, 775 (1964).
- 4 Rundqvist S., Nature **211**, 847 (1966).
- 5 Jeitschko W., Donohue P. C., Acta Crystallogr. **B 29**, 783 (1973).
- 6 Jeitschko W., Donohue P. C., Acta Crystallogr. **B 28**, 1893 (1972).
- 7 Braun D. J., Jeitschko W., Z. Anorg. Allg. Chem. **445**, 157 (1978).
- 8 Rühl R., Jeitschko W., Inorg. Chem. **21**, 1886 (1982).
- 9 Brauer G., Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Auflage, Band 1, S. 506. Stuttgart: Enke. 1975.
- 10 Flörke U., Jeitschko W., J. Less-Common Met. **86**, 247 (1982).
- 11 Jeitschko W., Rühl R., Acta Crystallogr. **B 35**, 1953 (1979).
- 12 Rühl R., Diplomarbeit, Univ. Gießen (1978).
- 13 Cromer D. T., Mann J. B., Acta Crystallogr. **A 24**, 321 (1968).
- 14 Cromer D. T., Liberman D., J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- 15 Furuseth S., Kjekshus A., Acta Crystallogr. **18**, 320 (1965).
- 16 Weitz G., Born L., Hellner E., Z. Metallk. **51**, 238 (1960).
- 17 Hamilton W., Acta Crystallogr. **18**, 502 (1965).
- 18 Jeitschko W., Flörke U., Möller M. H., Rühl R., Ann. Chim. (Paris) **7**, 525 (1982).
- 19 Jeitschko W., Acta Crystallogr. **B 30**, 2565 (1974).