NOTIZEN

Mg₆Ni₁₆As₇ – eine neue G-PhaseMg₆Ni₁₆As₇ – a New G Phase

Viktor Keimes, Albrecht Mewis*

Institut für Anorganische Chemie und
Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität,
Universitätsstraße 1, D-40225 DüsseldorfZ. Naturforsch. **50b**, 1275–1276 (1995);
eingegangen am 6. März 1995Ternary Nickelarsenide, Magnesium,
Crystal Structure

Mg₆Ni₁₆As₇ (Fm3m; $a = 11.479(1)$ Å; $Z = 4$) was prepared by heating a mixture of the elements and investigated by means of single crystal X-ray methods. The arsenide crystallizes in a modified Th₆Mn₂₃ type structure, similar to many ternary compounds of the composition A₆M₁₆X₇, called G phases.

Mit Mg₃Ni₂₀P₆ [1] haben wir kürzlich ein ternäres Nickelphosphid beschrieben, das im kubischen Cr₂₃C₆-Typ kristallisiert. Bei ihm sind von Mg- und Ni-Atomen gebildete Achtehnflächner strukturbestimmend, in deren Zentren sich von Mg-Atomen zentrierte Ni-Kuboktaeder befinden. Der Kontakt zwischen beiden Polyedern wird von P-Atomen hergestellt, welche die Mg-Atome in den Kuboktaedern oktaedrisch umgeben. Bei unserer Suche nach vergleichbaren ternären Nickelarseniden sind wir auf Mg₆Ni₁₆As₇ gestoßen und haben die Struktur dieser Verbindung mit Einkristallmethoden bestimmt.

Zur Darstellung von Mg₆Ni₁₆As₇ wurde ein der Formel entsprechendes Elementgemenge im Korundtiegel unter Argonatmosphäre 15 h auf 900 °C erhitzt, das Reaktionsgut anschließend zerrieben und dann 20 h bei 1000 °C getempert. Dabei entstand ein metallisch grau glänzendes Pulver, dessen mäßige Kristallinität es schwierig machte, einen für die Strukturbestimmung geeigneten Kristall zu finden. Mit den aus Einkristallaufnahmen gewonnenen Informationen konnte das Guinier-Diagramm (CuK_{α1}) widerspruchsfrei

Tab. I. Mg₆Ni₁₆As₇: Kristallographische Daten und Meßparameter (Standardabweichungen in Klammern).

Raumgruppe	Fm3m
Gitterkonstante	$a = 11.479(1)$ Å
Dichte, exp.	6,91
theoret.	7,066 g/cm ³
Formeleinheiten/Zelle	4
Diffraktometer	CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung/Monochrom.	MoK _α /Graphit
ϑ -Bereich	3–40°
Meßmodus	variabler ω/ϑ -scan
Maximale Meßzeit/Reflex	60 s
Reflexe, gemessen	1240
symmetrieunabhängig	285
mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$	282
Korrektur	ψ -scan (4 Reflexe)
R (Datenreduktion)	0,047
$R_w(R)$	0,033 (0,080) $w = 1/\sigma^2(F_o)$
Rechenprogramme	SHELX-76 [4], XTAL 3.0 [5]

Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren [5].

Atom	x	y	z	U_{eq} [pm ²]
Mg	0,1985(4)	0	0	49(13)
Ni1	0,1673(1)	0,1673(1)	0,1673(1)	85(3)
Ni2	0,3819(1)	0,3819(1)	0,3819(1)	86(3)
As1	1/2	1/2	1/2	54(6)
As2	0	1/4	1/4	70(5)

kubisch indiziert werden. Gitterkonstante und Auslöschungen deuteten auf eine modifizierte Th₆Mn₂₃-Struktur, was durch Rechnungen mit einer von Mn₆Ni₁₆As₇ [2] übernommenen Atomverteilung bestätigt wurde. Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Tab. I zusammengefaßt, Atomabstände werden in Tab. II wiedergegeben [3].

Mg₆Ni₁₆As₇ kristallisiert in der Th₆Mn₂₃-Struktur, die neben dem ThCr₂Si₂-Typ zu den bei intermetallischen Phasen sehr weit verbreiteten und

Tab. II. Mg₆Ni₁₆As₇: Atomabstände [Å].

Mg–4 Mg	3,222(4)	Ni1–3 Ni2	2,591(1)
4 Ni1	2,739(1)	3 As2	2,343(1)
4 Ni2	2,848(3)		
4 As2	2,930(1)	Ni2–3 Ni2	2,711(1)
		1 As1	2,348(1)
Ni1–3 Ni1	2,687(1)	3 As2	2,535(1)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Mewis.

von sehr unterschiedlichen Elementkombinationen gebildeten Strukturen zählt. Derzeit sind *ca.* 160 Vertreter bekannt [6], von denen speziell die ternären mit der Zusammensetzung $A_6M_{16}X_7$ als G-Phasen bezeichnet werden [7]. Zu ihnen gehören u. a. Mg-Verbindungen wie $Mg_6Cu_{16}Si_7$ [8] oder Übergangsmetall-Nickelpnictide wie $Mn_6Ni_{16}X_7$ (X: P, As) [2]. Die Struktur läßt sich wie die von $Mg_3Ni_{20}P_6$ [1] anschaulich durch inein-

Abb. 1. Mg-Oktaeder, von Ni1-Atomen überkappt (große Kugeln: Mg; schwarze Kugeln: Ni).

Abb. 2. 26-Flächner und überkapptes Mg-Oktaeder (große Kugeln: Mg; mittlere Kugeln: Ni; kleine Kugeln: As; die nicht geschwärzten Kugeln entsprechen einer γ -Messing-Einheit).

ander gestellte und miteinander verknüpfte Polyeder beschreiben. Danach bilden die Mg-Atome Oktaeder, die kubisch flächenzentriert angeordnet sind und deren Flächen von je einem Ni1-Atom

Abb. 3. Verknüpfung der 26-Flächner.

überkappt werden (s. Abb. 1). Diese Einheit wird von 24 Ni2- und 12 As2-Atomen in Form eines 26-Flächners umgeben. Er besteht aus 18 Ni2-Vierecken, von denen 12 von As2-Atomen zentriert sind, sowie aus 8 Ni2-Dreiecken (s. Abb. 2) und ist mit benachbarten Polyedern so verbunden, daß Ni2-Würfel entstehen, in deren Zentren sich je ein As1-Atom befindet (s. Abb. 3). Dadurch befinden sich die Mg-Atome in tetragonalen Mg_4Ni_4 -Antiprismen mit abwechselnd von Ni- und As-Atomen überdachten Seitenflächen. Die Umgebung der Ni-Atome besteht nicht aus einfachen Polyedern, Ni1 hat 12, Ni2 10+3 nächste Nachbarn. As1 wird von einem regulären Ni2-Würfel umgeben, während As2 im Zentrum eines von Ni- und Mg-Atomen gebildeten verzerrten Kuboktaders angeordnet ist.

Eine interessante Verwandtschaft zwischen der Th_6Mn_{23} - und der γ -Messing-Struktur haben Chabot *et al.* [9] diskutiert: Sieht man den durch die Überkappung des Mg-Oktaeders gebildeten großen Ni_{18} -Würfel als zwei ineinander gestellte Ni_{14} -Tetraeder an, bilden 6 Mg-, 8 Ni1- und 12 As2-Atome die aus 26 Atomen bestehende charakteristische γ -Messing-Einheit, während die verbleibenden Ni2- sowie die As1-Atome einen zentrierten Kubus bilden. Demnach läßt sich die Struktur von $Mg_6Ni_{16}As_7$ auch durch eine dreidimensionale Verknüpfung von Ni_8As -Würfeln und γ -Messing-Einheiten beschreiben.

Dank

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

- [1] V. Keimes, A. Mewis, Z. Anorg. Allg. Chem. **618**, 35 (1992).
- [2] P. Chaudouet, R. Madar, R. Fruchart, B. Lambert, Mater. Res. Bull. **18**, 713 (1983).
- [3] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58946 angefordert werden.
- [4] G. M. Sheldrick, SHELX-76, University of Cambridge (1976).
- [5] R. S. Hall, J. M. Stewart, XTAL 3.0, Universities of Western Australia and Maryland (1989).
- [6] P. Villars, L. D. Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Bd. 1, S. 760, ASM, Ohio (1985).
- [7] H. J. Beattie Jr., F. L. VerSynder, Nature **178**, 208 (1956).
- [8] G. Nagorsen, H. Witte, Z. Anorg. Allg. Chem. **271**, 144 (1953).
- [9] B. Chabot, K. Cenual, E. Parthé, Acta Crystallogr. **A37**, 6 (1981).