

Kristallstrukturanalysen von 1–3: automatisches Diffraktometer Siemens R3m/V, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, 295 K; Datensammlung, Struktur-
lösung und -verfeinerung: ω -2 θ -Scan (1, 3), ω -Scan (2); Direkte Methoden mit
anschließenden Fourier-Synthesen, SHELXTL PLUS [11]. Die Perchlorat-Gruppe
von 3 ist fehlgeordnet. Diese Fehlordnung wurde unter der Annahme eines Beset-
zungsfaktors von 0.7 für drei Sauerstoffatome behandelt. 1: $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{MgN}_{18}\text{O}_{21}$,
monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7.592(2)$, $b = 32.017(7)$, $c = 10.427(3) \text{ \AA}$,
 $\beta = 104.30(2)$, $V = 2456.0(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.474 \text{ g cm}^{-3}$, $3 < 2\theta < 52^\circ$, Kri-
stallgröße $0.64 \times 0.36 \times 0.40 \text{ mm}^3$. 4848 unabhängige Reflexe, davon 2863 beobach-
tet mit $I > 3\sigma(I)$. 346 Parameter verfeinert, mit anisotropen thermischen Param-
etern für Nichtwasserstoffatome, $R = 0.054$, $R_w = 0.063$, $S = 1.77$. – 2:
 $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{MgN}_{12}\text{O}_{16}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 7.386(2)$, $b = 8.938(2)$,
 $c = 14.331(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.09(2)$, $\beta = 101.15(2)$, $\gamma = 92.32(2)^\circ$, $V = 877.2(4) \text{ \AA}^3$,
 $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.506 \text{ g cm}^{-3}$, $3 < 2\theta < 54^\circ$, Kristallgröße $0.42 \times 0.39 \times 0.25 \text{ mm}^3$.
3866 unabhängige Reflexe, davon 2916 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$. 229 Parameter für
Nichtwasserstoffatome verfeinert (außer den Sauerstoffatomen der fehlgeordneten
Perchloratgruppe), $R = 0.046$, $R_w = 0.056$, $S = 1.79$. – 3: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{MgN}_{12}\text{O}_8$,
triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.776(5)$, $b = 9.981(4)$, $c = 12.896(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 71.86(3)$,
 $\beta = 87.40(5)$, $\gamma = 71.86(5)^\circ$, $V = 786.3(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.638 \text{ g cm}^{-3}$,
 $3 < 2\theta < 54^\circ$, Kristallgröße $0.60 \times 0.15 \times 0.05 \text{ mm}^3$. 3456 unabhängige Reflexe, da-
von 2005 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$. 221 Parameter verfeinert, mit anisotropen ther-
mischen Parametern für Nichtwasserstoffatome, $R = 0.063$, $R_w = 0.071$, $S = 1.88$.
Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung
beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-151“
beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien
der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Direc-
tor, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/
336 033; E-mail: deposit@chemcryst.cam.ac.uk).

Eingegangen am 2. September 1996 [Z 9513]

Stichworte: Aminosäuren • Festkörperstrukturen • Magnesium
• Nucleobasen • Supramolekulare Chemie

- [1] G. L. Eichhorn, *Inorg. Biochem.* **1973**, 1207, 1210.
- [2] T. Theophanides, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, 26, 933; H. Sigel, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 255.
- [3] D. Tran, E. Palacios, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 1220; L. G. Marzilli, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1975**, 63, 601; K. Aoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 589.
- [4] D. T. Qui, M. Bagieu, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 1645.
- [5] G. Cervantes, J. J. Fiol, A. Terron, V. Moreno, J. R. Alabart, M. Aguilo, M. Gomez, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5168.
- [6] K. Aoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 748.
- [7] G. De Munno, S. Mauro, T. Pizzino, D. Viterbo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1113.
- [8] R. Cini, M. C. Burla, A. Nunzi, G. P. Polidori, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2467.
- [9] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304.
- [10] J. T. Theophanides, J.-F. Angiboust, M. Polissiou, J. Anastassopoulou, M. Manfait, *Magnesium Res.* **1990**, 3, 5.
- [11] SHELXTL PLUS, Version 4.21/V. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, **1990**.

Hf₂NiP: gezielte Modifizierung einer intermetallischen Phase durch (formale) Substitution von Nickel durch Phosphor**

Holger Kleinke und Hugo F. Franzen*

In den vergangenen Jahrzehnten waren die metallreichen Pnictide und Chalkogenide der elektronenarmen Übergangsmetalle Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.^[1, 2] Nachdem diese Verbindungsklasse durch Hinzufügen eines elektronenreichen Metalls erweitert wurde, fand man neue Hochtemperaturmaterialien mit neuen Strukturtypen, die dem Säure/Base-Konzept von Lewis entsprechend, durch stark bindende Wechselwirkungen zwischen den elektronenarmen und den elektronenreichen Übergangsmetallatomen stabilisiert werden. Beispiele hierfür sind $\text{Nb}_9\text{Ni}_{2-x}\text{S}_{3+x}$,^[3] $\text{Ta}_9\text{M}'_2\text{S}_6$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$),^[4] $\text{Ta}_{11}\text{M}'_2\text{Se}_8$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$),^[5] Ta_8NiSe_8 ,^[6] $\text{Hf}_6\text{M}'\text{Te}_6$ ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Fe}$),^[7] $\text{Hf}_5\text{M}'\text{Te}_3$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Co}$),^[8] $\text{Hf}_5\text{Co}_{1+x}\text{P}_{3-x}$,^[9] und $\text{Zr}_9\text{M}'_2\text{P}_4$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}$).^[10] Jeder dieser Strukturtypen enthält ausgedehnte Teilbereiche mit dem elektronenarmen Übergangselement, in denen die elektronenreichen Metalle interstitielle Positionen, d. h. ein-, zwei- und dreifach überdachte trigonale Prismen besetzen. Während im allgemeinen die Chalkogenatome Kanäle oder Schichten umgeben, sind die P-Atome beider Phosphide, $\text{Zr}_9\text{M}'_2\text{P}_4$ und $\text{Hf}_5\text{Co}_{1+x}\text{P}_{3-x}$, wie die elektronenreichen Übergangsmetallatome trigonal prismatisch koordiniert. Dabei ist $\text{Zr}_9\text{M}'_2\text{P}_4$ die bisher einzige Verbindung dieser Gruppe, die Fragmente der kubischen Dichtestpackung (*bcc*) enthält, welche unter den binären Sulfiden, Seleniden und Phosphiden sehr häufig zu finden sind. Besonders auffallend ist, daß sich in zwei Fällen, nämlich $\text{Nb}_9\text{Ni}_{2-x}\text{S}_{3+x}$ und $\text{Hf}_5\text{Co}_{1+x}\text{P}_{3-x}$, das Nichtmetallatom und das elektronenreiche Übergangsmetallatom statistisch fehlgeordnet auf einer Atomlage befinden. Trotz der großen Ähnlichkeit zwischen Zr und Hf sowie zwischen Nb und Ta konnte bisher zu keiner der zuvor erwähnten Verbindungen das entsprechende Gegenstück des Metalls aus der anderen Periode synthetisiert werden.

Das auffallende Strukturmotiv der sechsgliedrigen Hf-Kanäle der Hf_5CoP_3 -Struktur, die unendliche, gewinkelte Co-P-Ketten umhüllen, ist dem der HfNi-Struktur (CrB-Strukturtyp), gefüllt mit einer Ni-Ni-Zickzackkette, sehr ähnlich (Abb. 1).^[11] HfCo dagegen kristallisiert in der CsCl-Struktur.^[11] Trotzdem haben wir postuliert, daß eine formale Substitution jedes zweiten Ni-Atoms in der Ni-Ni-Kette durch Phosphor zur Bildung von $\text{HfNi}_{0.5}\text{P}_{0.5} \equiv \text{Hf}_2\text{NiP}$ führen wird. Somit sollte Hf_2NiP in einer neuen Überstruktur des CrB-Typs auftreten.

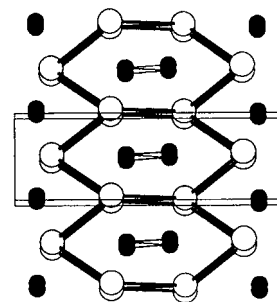


Abb. 1. Struktur von HfNi in einer Projektion längs [001]. Vertikal: *a*-Achse. Kleine schwarze Kreise: Ni; große, weiße Kreise: Hf.

[*] Prof. Dr. H. F. Franzen, Dr. H. Kleinke
Ames Laboratory – DOE
Iowa State University
Ames, IA 50011 (USA)
Telefax: Int. + 515/294 5718
E-mail: franzen@ameslab.gov

[**] H. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Postdoktoranden-Stipendiums. Ames Laboratory wird von der Iowa State University für das US Department of Energy unter der Vertragsnummer W-7405-Eng-82 betrieben. Diese Arbeit wurde auch vom Office of the Basic Energy Sciences, Materials Science Division, Department of Energy, gefördert.

Mit dieser Annahme wurde eine zuvor gepreßte Pille im Lichtbogenofen aufgeschmolzen, bestehend aus 1.25 mmol HfP, 1.25 mmol Hf und 1.25 mmol Ni, was einem Verhältnis von Hf:Ni:P = 2:1:1 entspricht. Diese Probe wurde in einer geschlossenen Ta-Ampulle bei 1400 °C eine Woche lang getempert. Das im Anschluß daran aufgenommene Pulverröntgenbeugungsdiagramm enthielt nur Reflexe von Hf₂NiP.

Die Ordnung in der Ni-P-Kette in der Struktur von Hf₂NiP^[12] erfordert eine Symmetrierniedrigung zur monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$. Die Elementarzelle entspricht einer 2c-Überstruktur der primitiven Zelle von HfNi. Abbildung 2

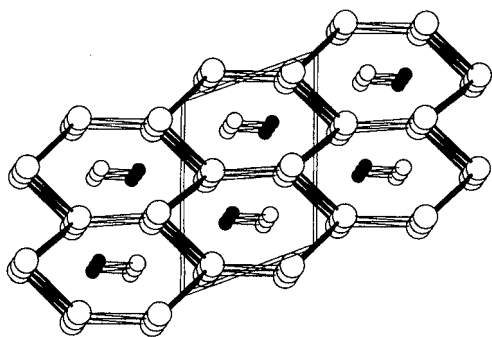


Abb. 2. Struktur von Hf₂NiP in einer Projektion längs [010]. Vertikal: c-Achse. Kleine, schwarze Kreise: Ni; mittelgroße, weiße Kreise: P; große, weiße Kreise: Hf.

betont die verknüpften Hf-Kanäle, die die Ni-P-Kette in der Weise einschließen, daß sowohl Ni als auch P trigonal prismatisch von Hf-Atomen umgeben sind. Dabei sind die Rechteckflächen des Hf₆P-Prismas von zwei Ni-Atomen und einem Hf-Atom überdacht, die des Hf₆Ni-Prismas von zwei P-Atomen und ebenfalls von einem weiteren Hf-Atom (Abb. 3).

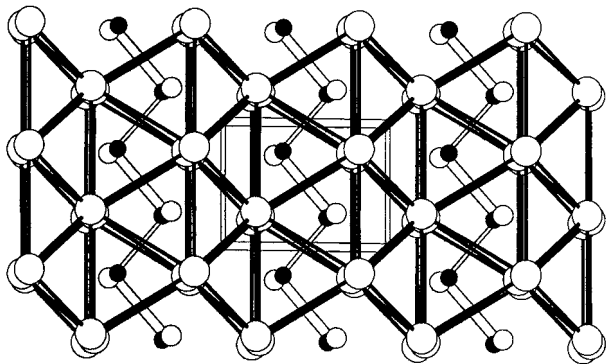


Abb. 3. Struktur von Hf₂NiP in einer Projektion längs [001]. Vertikal: b-Achse. Kleine, schwarze Kreise: Ni; mittelgroße, weiße Kreise: P; große, weiße Kreise: Hf.

Wie auch in den Strukturen von Zr₉Ni₂P₄ und Hf₅Co_{1+x}P_{3-x} sind die Hf-P-Bindungen etwas länger als die Hf-M'-Abstände ($\bar{d}_{\text{Hf-P}} = 2.733 \text{ \AA}$ gegenüber $\bar{d}_{\text{Hf-Ni}} = 2.704 \text{ \AA}$), obwohl das Zellvolumen von HfNi etwas größer als das von Hf₂NiP ist (129.7 \AA^3 vs. $129.05(8) \text{ \AA}^3$). Die entsprechenden mittleren Abstände innerhalb vergleichbarer Koordinationssphären sind $\bar{d}_{\text{Zr-Ni}} = 2.732 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{Zr-P}} = 2.759 \text{ \AA}$ in Zr₉Ni₂P₄ und $\bar{d}_{\text{Hf-Co}} = 2.677 \text{ \AA}$ und $\bar{d}_{\text{Hf-P}} = 2.691 \text{ \AA}$ in Hf₅Co_{1+x}P_{3-x}. Um die Gitterkonstanten von Hf₂NiP und HfNi verglichen zu können, wird die Elementarzelle von HfNi analog zur Aufstellung der Zelle von Hf₂NiP transformiert (Transformationsmatrix: 0.5, 0.5, 0/0, 0, 1/2, 0, 0). Daraus ergeben sich die derart trans-

formierten Gitterkonstanten von HfNi zu $a = 5.152$, $b = 4.117$, $c = 6.436 \text{ \AA}$, $\beta = 108.2^\circ$, und somit $d_{001} = 6.114 \text{ \AA}$. Dagegen sind die a-Achse und d_{001} von Hf₂NiP um ca. 1.4 bzw. 5% verlängert, während die b-Achse von Hf₂NiP um ungefähr 11% kürzer ist.

Dementsprechend tritt ein signifikanter Unterschied zwischen der Ni-Ni-Kette von HfNi und der Ni-P-Kette von Hf₂NiP auf, die jeweils parallel zu [010] verlaufen: die Ni-P-Bindungen ($2.337(7) \text{ \AA}$) sind deutlich kürzer als die Ni-Ni-Abstände mit 2.607 \AA , und die Bindungswinkel variieren von 103.1° (Ni-P-Ni) zu 104.3° (Ni-Ni-Ni). (Die Atomlagen von HfNi wurden Verfeinerungen der Struktur von isostrukturellem ZrNi entnommen, mit $d_{\text{Ni-Ni}} = 2.616 \text{ \AA}$.^[11]) Diese M'-P-Abstände von $2.337(7) \text{ \AA}$ sind verhältnismäßig lang, siehe Hf₅Co_{1+x}P_{3-x} ($d_{\text{Co-P}} = 2.32(2) \text{ \AA}$, wobei $r_{\text{Co}} > r_{\text{Ni}}$) und HfNi_xP ($d_{\text{Ni-P}} = 2.1578(7) \text{ \AA}$).^[15] wo Co, Ni und P sich ebenfalls in trigonalen Hf₆-Prismen befinden. Trotzdem ist bindender Charakter anzunehmen, wie auch die Bindungsordnung von $n = 0.73$ zeigt, berechnet mit Paulings Gleichung: $d(n) = d(1) - 0.6 \lg n$ (d = Bindungslänge, $r_{\text{Ni}} = 1.154 \text{ \AA}$, $r_{\text{P}} = 1.10 \text{ \AA}$).^[16] Die Bildung stark bindender Ni-P-Wechselwirkungen ist höchstwahrscheinlich die treibende Kraft für die beobachtete Strukturverzerrung. Auf der anderen Seite haben die Ni-Ni-Kontakte in HfNi nur schwach bindenden Charakter. Vermutlich als eine Folge der Strukturverzerrung ist der mittlere Hf-Ni-Abstand im Fall von HfNi mit 2.687 \AA deutlich kürzer als in Hf₂NiP mit 2.704 \AA .

Der Austausch von Ni durch P führt zum Auftreten von zwei kristallographisch verschiedenen Hf-Atomen in der Struktur von Hf₂NiP: Ein Hf-Atom ist von drei Ni- und vier P-Atomen umgeben, das zweite von vier Ni- und drei P-Atomen, wobei die Hf-Umgebung bei beiden Hf-Atomen nahezu gleich ist. Die kürzesten Hf-Hf-Bindungen in Hf₂NiP von ca. 3.2 \AA (entsprechende Abstände in HfNi: ca. 3.4 \AA) treten innerhalb gewellter Hf-Schichten parallel zu (011) auf, hervorgehoben durch stark durchgezogene Linien in Abbildung 2, die untereinander parallel zu [110] durch etwas längere Hf-Hf-Bindungen von ca. 3.4 \AA (HfNi: 3.4 \AA) verknüpft sind. Die berechnete Pauling-Bindungsordnung (PBO) von 0.14 ist ein Hinweis darauf, daß Hf-Hf-Abstände von 3.4 \AA noch als bindend betrachtet werden können (berechnet mit $r_{\text{Hf}} = 1.442 \text{ \AA}$).^[16] Die Hf-Hf-Wechselwirkungen längs der b- und c-Achsen, die die trigonalen Prismen um die interstitiellen Atome vervollständigen, unterscheiden sich deutlich von denen in HfNi (parallel zur c-Achse von Hf₂NiP: abwechselnd $3.473(5) \text{ \AA}$ und $3.719(5) \text{ \AA}$ vs. 4.117 \AA in HfNi; b-Achse: $3.6567(8) \text{ \AA}$ vs. 3.218 \AA). Insgesamt unterscheiden sich die Summen der PBOs der Hf-Hf-Bindungen jedoch nur unwesentlich voneinander: ($\sum \text{PBO}_{\text{Hf-Hf}} = 1.43$ pro Hf-Atom in Hf₂NiP, $\sum \text{PBO}_{\text{Hf-Hf}} = 1.40$ pro Hf-Atom in HfNi).

Delokalisierte Elektronen im Hf-Netzwerk sollten zu metallischem Verhalten führen. In einem Versuch, diese Erwartung sowie die Überlegungen bezüglich der Bindungsverhältnisse zu bestätigen, wurde die Bandstruktur von Hf₂NiP nach der Extended-Hückel-Näherung^[17] berechnet. Die Parameter für Hf und Ni wurden durch Ladungsiteration an Hf₇P₄^[18] und Zr₉Ni₂P₄^[10] erhalten, die für P Standardquellen entnommen.^[19] In Abbildung 4 sind die berechnete Zustandsdichte (DOS, density of states) und die Hf- und Ni-Beiträge zur Gesamtzustandsdichte von Hf₂NiP dargestellt, unter Angabe des Fermi-Niveaus für die verschiedenen Valenzelektronenzahlen für Hf₂NiP ($46 e^-$) und die theoretischen „Hf₂CoP“ ($44 e^-$) und „Hf₂FeP“ ($42 e^-$).

Wie anhand des nicht gesättigten Charakters von Hf₂NiP postuliert wurde, ist eine signifikante Zustandsdichte am Fermi-Niveau von -9.2 eV zu finden, die hauptsächlich aus den 5d-Orbitalen des Hf besteht. Die Ni-3d-Zustände sind in einer

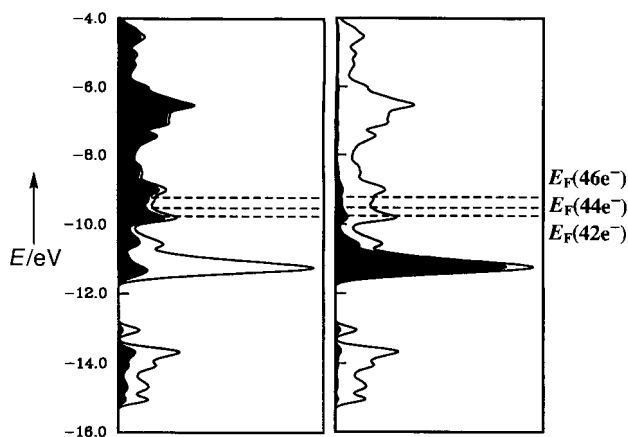


Abb. 4. Zustandsdichten von Hf_2NiP . Links Hf-Beitrag, rechts Ni-Beitrag hervorgehoben.

schmalen Region um -11 eV lokalisiert, deutlich unterhalb des Fermi-Niveaus. Daher ist anzunehmen, daß die Ni-d-Zustände vollständig gefüllt sind, und da die s-Zustände kaum signifikant besetzt sind, kann Ni die Oxidationszahl 0 zugeordnet werden. Da der 3p-Block von P zwischen -13 eV und -15.5 eV liegt, hat P die Oxidationszahl $-III$. Daraus ergibt sich eine formal ionische Schreibweise zu $(\text{Hf}^{1.5+})_2\text{Ni}^0\text{P}^{3-}$, die darauf hinweist, daß 2.5 d-Elektronen pro Hf-Atom für Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung stehen. Das Mischen von Hf- und Ni-Zuständen mit den P-p-Orbitalen deutet kovalente Wechselwirkungen mit P an. Somit ist die Zuordnung von Oxidationszahlen nur formal und impliziert nicht das Vorliegen von ionischen Bindungen.

Die berechneten Überlappungspopulationen zeigen in der Tat den bindenden Charakter der Hf-Hf- und Hf-Ni-Wechselwirkungen (Abb. 5), welche die einzigen mit einem signifikanten

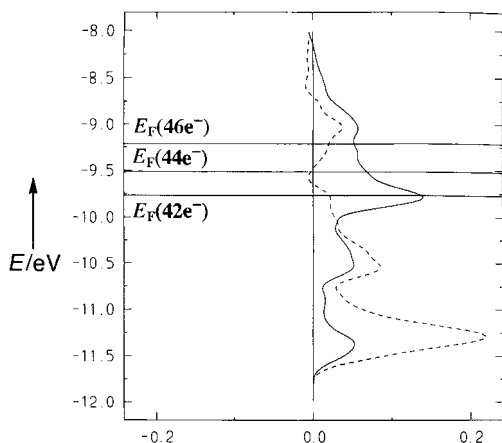


Abb. 5. COOP-Kurve von Hf_2NiP . Durchgezogene Linie Hf-Hf-, gestrichelte Linie Hf-Ni-Wechselwirkungen. Die linke Hälfte des Diagramms umfaßt die antibindenden, die rechte die bindenden Wechselwirkungen.

Beitrag am Fermi-Niveau sind. Würde die Valenzelektronenzahl erniedrigt, was einem Austausch von Ni durch Co oder Fe entspräche, gingen bindende Hf-Hf- und Hf-M'-Wechselwirkungen verloren ($M' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Von daher ist die Bildung der isostrukturellen Verbindungen „ Hf_2CoP “ und „ Hf_2FeP “ fraglich, aber nicht unmöglich.

Die Summe der Überlappungspopulationen der Hf-Hf-Bindungen pro Hf-Atom fällt von 0.99 in HfNi zu 0.83 in Hf_2NiP .

Das ist ein Hinweis darauf, daß weniger Valenzelektronen in Hf_2NiP für Hf-Hf-Bindungen verfügbar sind, in Übereinstimmung mit dem höheren Oxidationsvermögen des P-Atoms. Der Mittelwert der Mullikan-Überlappungspopulation (MOP) für die Hf-Ni-Bindungen in Hf_2NiP ist mit 0.10 nur etwas kleiner als der der HfNi -Struktur mit 0.12. Beide Werte ähneln dem für die Zr-Ni-Wechselwirkungen in $\text{Zr}_9\text{Ni}_2\text{P}_4$ ($\text{MOP} = 0.13$). In jedem dieser Fälle wird das Auftreten stark bindender Wechselwirkungen zwischen dem elektronenarmen und -reichen Übergangsmetall durch unsere Berechnungen bestätigt, in Übereinstimmung mit dem Säure-Base-Konzept von Lewis. Natürlich sind die Metall-Nichtmetall-Wechselwirkungen ebenfalls stark bindender Natur, mit gemittelten MOP-Werten von 0.23 für die Hf-P-Bindungen und 0.14 für die Ni-P-Bindungen.

Das auch anhand der Berechnungen der elektronischen Struktur erwartete metallische Verhalten von Hf_2NiP wird durch den experimentell bestimmten schwachen Pauli-Paramagnetismus bestätigt, der zwischen 6 und 300 K temperaturunabhängig ist.

Zur genaueren Betrachtung der Unterschiede von HfNi und Hf_2NiP berechneten wir die Bandstrukturen einer isolierten Ni-Ni-Kette aus der HfNi -Struktur und der Ni-P-Kette der Hf_2NiP -Struktur. Wie Abbildung 6 zeigt, tritt in der DOS-Kurve der Ni-P-Kette eine Bandlücke von ca. 3 eV in der Gegend

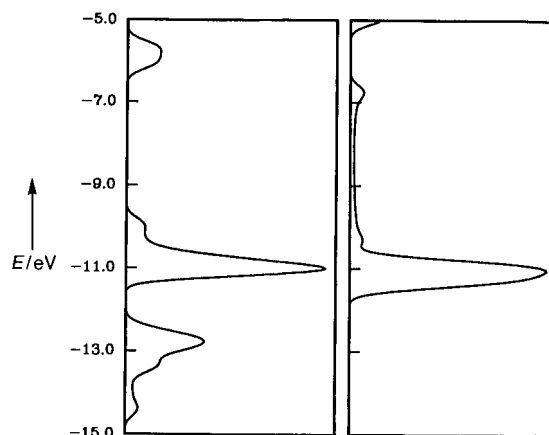


Abb. 6. DOS-Kurven der Ni-P-Kette in Hf_2NiP (links) und der Ni-Ni-Kette in HfNi (rechts).

des Fermi-Niveaus von Hf_2NiP (-9.2 eV) auf. Somit trägt die Ni-P-Kette nicht zum metallischen Charakter von Hf_2NiP bei. Dagegen leistet die Ni-Ni-Kette einen Beitrag zu den metallischen Eigenschaften von HfNi , da sie keine Bandlücke nahe beim Fermi-Niveau von HfNi (-9.34 eV) aufweist. Das dargestellte Energiefenster besteht im Fall der Ni-P-Kette aus drei deutlich voneinander getrennten Teilen: Der P-p-Block tritt unterhalb -12 eV auf, die Ni-d-Zustände um -11 eV, und die Ni-s-Orbitale um ca. -6 eV, weit oberhalb des Fermi-Niveaus. Somit können die Orbitale der Ni-P-Kette genau 18 Elektronen unterhalb der Bandlücke aufnehmen, was dem Ergebnis des zuvor diskutierten Elektronenzählens entspricht, wobei Ni formal als Ni^0 und P formal als P^{3-} betrachtet wurde. Die Zustände der isolierten Ni-Ni-Kette können unterhalb des Fermi-Niveaus von HfNi von -9.34 eV mit ca. 21.5 Elektronen gefüllt werden, was auf eine negative Ladung der Ni-Ni-Kette hinweist. Daher sollten die Ni-s-Orbitale in HfNi , die sich über den Bereich von -11.5 eV bis -6.5 eV erstrecken, partiell gefüllt sein.

Zusammenfassend betrachtet zeigt die Bildung von Hf_2NiP eindeutig, daß neue Strukturen in manchen Fällen vorhersagbar

sind, und daß grundsätzlich die kleinen, elektronenreichen Übergangsmetallatome in intermetallischen Phasen durch Nichtmetallatome wie Phosphor ersetzt werden können. In dem hier diskutierten Fall wurde eine negativ geladene Ni-Ni-Kette mit metallischem Charakter gegen eine stärker negativ geladene Ni-P-Kette ausgetauscht, die ihrerseits nicht zu den metallischen Eigenschaften beiträgt. Weitere Versuche, andere intermetallische Phasen zu modifizieren, z.B. das zu HfNi isostrukturelle ZrNi, laufen zur Zeit.

Eingegangen am 30. September 1996 [Z 9502]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Hafnium · Intermetallische Phasen · Nickel · Phosphor

- [1] H. F. Franzen, *Prog. Solid State Chem.* **1978**, *12*, 1–39.
- [2] G. A. Marking, H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **1994**, *204*, L17–L20.
- [3] B. Harbrecht, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 118–120.
- [4] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *J. Less Common Met.* **1985**, *113*, 349–360; B. Harbrecht, *ibid.* **1986**, *124*, 125–134.
- [5] B. Harbrecht, *J. Less Common Met.* **1988**, *141*, 59–71.
- [6] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **1993**, *197*, 57–64.
- [7] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 424–428.
- [8] T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 40–53.
- [9] H. Kleinke, H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **1996**, *229*, 40–53.
- [10] H. Kleinke, H. F. Franzen, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5272–5277.
- [11] R. M. van Essen, K. H. J. Buschow, *J. Less Common Met.* **1979**, *64*, 277–284.
- [12] Kristallstrukturanalyse von Hf_2NiP : Gitterkonstanten für die ideale monokline Zelle (Raumgruppe $P2_1/m$) wurden durch Guinier-Pulveraufnahmen im Vakuum erhalten, mit Si als internem Standard: $a = 5.2259(9)$, $b = 3.6567(8)$, $c = 7.192(1)$ Å, $\beta = 110.12(1)^\circ$, $V = 129.05(8)$ Å³ (12 Reflexe, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1.5406$ Å). Ein computergesteuertes Vierkreisdiffraktometer mit rotierender Anode wurde für die Datensammlung benutzt (AFC6R, Rigaku, 23 °C, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$). Experimentelle Einzelheiten der Datensammlung: $Z = 2$, $\rho = 11.49$ g cm⁻³, $\mu = 870.7$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$, min./max. Transmission: 0.75–1.26. Verfeinerungen und Absorptionskorrektur (Ψ -Abtastung, gefolgt von DIFABS [13]) wurden mit dem TEXSAN-Programmpaket durchgeführt [14]. Die endgültigen Residualwerte sind $R(F^2) = 0.065$, $R_w(F^2) = 0.070$, GOF = 1.08 mit 184 unabhängigen beobachteten Reflexen ($I > 3\sigma(I)$) und 23 verfeinerten Parametern. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405616 angefordert werden.
- [13] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 159–166.
- [14] TEXSAN: *Single Crystal Structure Analysis Software*, Version 5.0, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, **1989**.
- [15] H. Kleinke, H. F. Franzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1342–1348.
- [16] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1948**.
- [17] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093–6098; R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 871–906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 846–878.
- [18] H. Kleinke, H. F. Franzen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2062–2064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1934–1936.
- [19] E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, *14*, 177–478.

Synthese mesoporöser Silicate mit wurmlochartigen Strukturmotiven unter Verwendung von nichtionischen Detergentien: Steuerung der Porengröße durch Variation der Synthesetemperatur**

Eric Prouzet und Thomas J. Pinnavaia*

Die Familie der mesoporösen Mobil-M41S-Molekularsiebe^[1, 2] hat die Zahl von Materialien stark vergrößert, die für die heterogene Katalyse^[3–6] und den Aufbau supramolekularer Strukturen^[7, 8] verfügbar sind. Diese mesoporösen Strukturen entstehen durch strukturdirigierende Wechselwirkungen zwischen Micellen oberflächenaktiver Stoffe und anorganischen Vorläufermolekülen. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen positiv und negativ geladenen Gruppen^[1, 9–13] oder auf Wasserstoffbrückenbindungen^[14–18] und Komplexbierungen mit elektrisch neutralen Teilchen^[19, 20] beruhende Mechanismen können an der Grenzfläche zwischen organischen und anorganischen Verbindungen zur Zusammenlagerung führen. Während für M41S-Strukturen langreichweitige hexagonale oder kubische Symmetrien charakteristisch sind, konnten kürzlich durch die Zusammenlagerung von auf nichtionischem Polyethylenoxid basierenden Detergentien (N^0) und neutralen anorganischen Vorläufern (I^0)^[17, 21] weniger geordnete Strukturen mit wurmlochartigen Motiven erhalten werden. Diese Wurmloch-Strukturen, MSU-X genannt, enthalten regellos gepackte, kanalartige Strukturen. Die Durchmesser der Kanäle weisen in einem Bereich, der dem von M41S-Materialien ähnelt, eine einheitliche Verteilung auf, und die Verbindungen sind wegen Vorteilen bei der Weiterverarbeitung, die teilweise von den niedrigen Kosten und von der Bioabbaubarkeit der N^0 -Detergentien herühren, attraktiv.

Wir berichten hier über eine beispiellose Eigenschaft von N^0 -Detergentien bei der Bildung von Mesostrukturen: Bei Anwesenheit eines Detergens läßt sich die Porengröße durch einfaches Regulieren der Synthesetemperatur einstellen. In vorangegangenen Arbeiten wurden die Porengrößen mit Detergentien unterschiedlicher Kettenlängen, organischen Codetergentien^[1] und Hydrothermalbehandlung nach der Synthese^[22, 23] gesteuert. Jedoch ist es nur mit der N^0I^0 -Methode möglich, die Porengröße über die Synthesetemperatur gezielt zu beeinflussen. So läßt sich beispielsweise der durchschnittliche Porendurchmesser von MSU-X-Silicaten durch Synthese im relativ engen Temperaturbereich zwischen 25 und 65 °C um 2.4 nm variieren.

Wir verwenden zur Porengrößen-selektiven N^0I^0 -Zusammenlagerung bei der Herstellung von MSU-X-Silicaten ein homogenes Reaktionsmedium. Diese „Lösungs“-Methode unterscheidet sich von auf Gelen basierenden Verfahren, die wir zur N^0I^0 -Zusammenlagerung entwickelt hatten.^[17] Das als Vorläufermolekül verwendete anorganische Alkoxid wird zu einer wäßrigen Suspension von N^0 -Detergens gegeben, worauf man die Mischung bei Raumtemperatur altern läßt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Die Zusammenlagerung zur meso-

[*] Prof. T. J. Pinnavaia

Department of Chemistry and Center for Fundamental Materials Research
Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)
Telefax: Int. + 517/432-1225
E-mail: pinnavaia@cemvax.cem.msu.edu
Dr. E. Prouzet
Institut des Matériaux de Nantes (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (Chemistry Group Grants CHE-9224102 und CHE-9633798).