

Die Kristallstruktur des meteoritischen Rhabdits $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$

Von **FRITZ-DIETER DOENITZ**

Mineralogisches Institut der Friedrich-Schiller-Universität, Jena*

(Eingegangen am 24. Juli 1969)

Abstract

Meteoritic rhabdit, Fe_2NiP , crystallizes in the tetragonal system with the cell dimensions: $a = 9,040 \text{ \AA}$, $c = 4,462 \text{ \AA}$. The space group $S_4^2-I\bar{4}$ was obtained from cuts through the three-dimensional Patterson space. The structure was determined by minimum functions and refined with an isotropic temperature factor $B = 0,40$ to a final R value of $5,4\%$. After an extinction correction R was reduced to $4,2\%$. The positions of the iron and nickel atoms were fixed by anomalous scattering of $\text{CoK}\alpha$ radiation. The result shows that Ni prefers the metal sites M(2) and M(3) avoiding M(1). The atom coordinates of the four point positions in the asymmetric unit characterizes the rhabdit structure as identical with the Ni_3P type. The structure unit is a tetrakaidekahedron centered by the phosphorus atom.

Auszug

Der meteoritische Rhabdit Fe_2NiP kristallisiert im tetragonalen System mit den Gitterkonstanten: $a = 9,040 \text{ \AA}$, $c = 4,462 \text{ \AA}$. Die Raumgruppe $S_4^2-I\bar{4}$ wurde aus Schnitten durch den dreidimensionalen Pattersonraum erhalten. Die Strukturbestimmung erfolgte mittels Minimumfunktionen. Die Verfeinerung führte unter Verwendung eines isotropen Temperaturfaktors $B = 0,40$ zu einem endgültigen R -Wert von $5,4\%$. Durch Anbringung einer Extinktionskorrektur wurde R auf $4,2\%$ gesenkt. Die Lagen der Eisen- und Nickelatome wurden durch anomale Dispersion von $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung festgelegt. Das Ergebnis zeigt, daß Ni die Metallpositionen M(2) und M(3) bevorzugt, während es M(1) meidet. Die Atomkoordinaten der vier Punktlagen in der asymmetrischen Einheit charakterisieren das Rhabditgitter als Ni_3P -Typ mit einem Koordinations-Vierzehnfächner als Baueinheit, in dessen Zentrum sich das Phosphoratom befindet.

I. Einführung

Das natürliche Eisen-Nickel-Phosphid tritt in unregelmäßig begrenzter, gröberer Form als Schreibersit und in nadelig-prismatischer Ausbildung als Rhabdit auf. Es ist ein häufiger Bestandteil meteoriti-

* Jetzt: Fachbereich Glaschemie der Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena.

sehen Eisens und eng mit dessen Genesis verbunden. Eine detaillierte Kenntnis der kristallographischen Struktur dieses Meteoritenminerals ist deshalb von besonderem Wert.

II. Strukturbestimmung

Auf Veranlassung von F. HEIDE wurde in der vorliegenden Arbeit eine vollständige Strukturanalyse des Rhabdits durchgeführt. Die untersuchten Kristalle entstammen dem Meteoreisen von Buei Muerto, Tocopilla, Chile. HEIDE, HERSCHKOWITSCH und PREUSS¹ fanden darin größere Mengen von Rhabdit und gaben für ihn, in Übereinstimmung mit HÄGG², die Raumgruppe $S_4^2-I\bar{4}$ als die wahrscheinlichste an. HÄGG hatte diesen Schluß als erster an künstlichem Fe_3P aus Drehkristallaufnahmen und morphologischen Betrachtungen gezogen. HEIDE und Mitarbeiter bestimmten außerdem die Dichte, die Gitterkonstanten und die chemische Zusammensetzung des Rhabdits. Der Analysenwert kommt mit 28,68 Gewichtsprozent Ni der stöchiometrischen Formel Fe_2NiP (29,6 Gew.-% Nickelanteil) sehr nahe und dient als Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit.

Die Kristalle wurden aus einem kleineren Meteoritenstück mit fünfprozentiger Salzsäure isoliert und hinsichtlich ihrer Reinheit mikroskopisch kontrolliert. Die Gitterkonstanten ergaben sich aus einer Guinieraufnahme mit Steinsalz aus Staßfurt als Eichsubstanz (siehe Tab. 2).

Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall ausgesucht, dessen Röntgenreflexe nicht zerfasert waren. Dieser Kristall besaß eine tetragonal-prismatische Ausbildung mit den Abmessungen $13 \mu\text{m} \times 13 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. Mit ihm wurden alle Untersuchungen durchgeführt. Es wurden Äquiinclinations-Weissenbergaufnahmen der nullten bis zweiten Schicht bei Drehung um die c -Achse und mit nichtmonochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung angefertigt. Die Registrierung erfolgte photographisch in Multiple-Technik. Jede Schicht wurde mehrfach aufgenommen, so daß, dank der tetragonalen Symmetrie, jeder Intensitätswert aus acht voneinander unabhängigen Messungen bestimmt werden konnte. Die Umrechnung der Maximalwerte der Filmschwärzung in Intensitäten erfolgte auf die übliche Weise mittels einer

¹ F. HEIDE, E. HERSCHKOWITSCH und E. PREUSS, Ein neuer Hexaedrit von Cerros del Buen Huerto, Chile. Chem. der Erde 7 (1932) 483–502.

² G. HÄGG, X-ray studies on the binary systems of iron with nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony and bismuth. Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis [IV, 7] Nr. 1 (1929).

Schwärzungskurve. Da wegen der sehr scharfen Reflexe schon bei sehr kleinen Beugungswinkeln die α_1, α_2 -Aufspaltung erkennbar wird, wurde dem Übergangsbereich bis zur Trennung beider Komponenten besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Nach BOONSTRA³ ist es möglich, durch Bestimmung des Trennungswertes r_0 , bei dem die α_1, α_2 -Aufspaltung vollzogen ist, über die Formel

$$C = 1 + \frac{1}{(1+r) \frac{\operatorname{tg} \frac{r_0}{2}}{\operatorname{tg} \frac{r}{2}} - 1} \quad (1)$$

den Multiplikationsfaktor C für alle Winkel zwischen 0° und r_0 zu bestimmen ($r = \text{Intensitätsverhältnis } \alpha_1 : \alpha_2$).

Weitere Korrekturen wurden für den Lorentz- und Polarisationsfaktor sowie für die Absorption vorgenommen. Der Absorptionskoeffizient für $\text{Fe}_2\text{Ni P}$ hat den Wert $\mu = 1415 \text{ cm}^{-1}$.

Auf diese Weise wurden 151 $I(hkl)$ -Werte erhalten, von denen siebzehn nicht beobachtbar waren und weitere acht wegen zu starken Extinktionseinflusses vorerst ausgeschlossen werden mußten. Als Atomformfaktoren wurden die gegen anomale Dispersion von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung korrigierten Werte für neutrale Atome eingesetzt, wobei wegen des geringfügigen Unterschieds der Streuvermögen von Eisen und Nickel (siehe Tab. 5) mit einer einheitlichen Atomstreuformel für diese Atome gerechnet wurde. Der als isotrop angenommene Temperaturfaktor ergab sich aus den Verfeinerungen und lieferte für alle Schichten den Wert $B = 0,40$.

Aus dem Pulverdiagramm ergab sich eine tetragonale Symmetrie. Durch einen groben Intensitätsvergleich in der nullten Schicht ließen sich die möglichen Raumgruppen auf $S_4^2 - I\bar{4}$ und $C_{4h}^5 - I4/m$ einengen. Schnitte durch den Pattersonraum, senkrecht zur Hauptachse (Fig. 1) zeigen jedoch das Fehlen einer vierzähligen Symmetrie an. Damit scheidet $C_{4h}^5 - I4/m$ als in Betracht kommende Raumgruppe aus, so daß $S_4^2 - I\bar{4}$ als einzige Möglichkeit für den Rhabdit verbleibt.

Um einen Strukturvorschlag zu gewinnen, wurde auf die Pattersonprojektion $P(x, \gamma)$ die Minimumfunktion von BUERGER⁴ angewandt. Bei Verwendung dreier verschiedener, einfacher Pattersonmaxima als

³ E. G. BOONSTRA, The α_1, α_2 splitting correction for non-integrated Weissenberg x-ray intensity photographs. Acta Crystallogr. **21** (1966) 834–835.

⁴ M. J. BUERGER, Vector space. New York, 1959, S. 269.

Ausgangspunkte für die Minimumfunktionen wurde durch deren Kombination zu einer M_6 -Funktion eine solche Verschärfung erreicht, daß sich daraus die groben x, γ -Koordinaten ablesen ließen (Fig. 2).

Hinweise auf die z -Koordinaten wurden aus der dreidimensionalen Pattersonsynthese erhalten, die in fünf äquidistanten Schnitten von

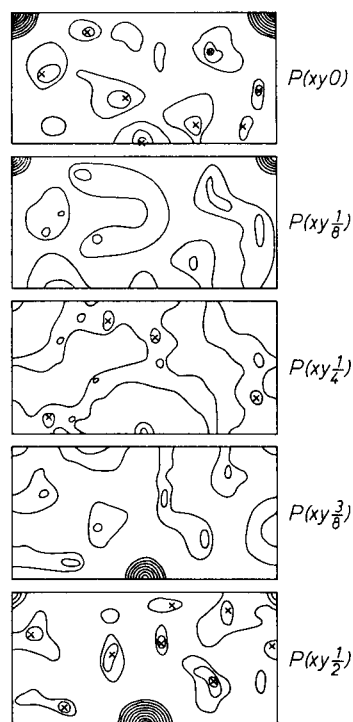


Fig. 1

Fig. 1. Fünf Schnitte durch den Pattersonraum. Die Kreuze markieren räumliche Patterson-Maxima

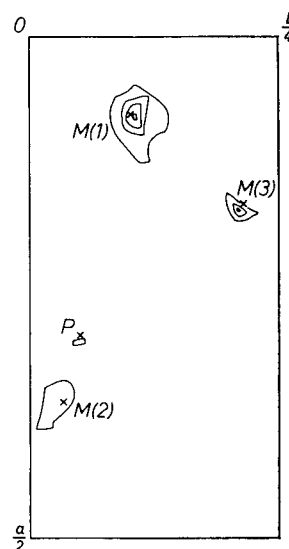


Fig. 2

Fig. 2. $M(6)$ -Minimumfunktion. Die Kreuze bezeichnen die Atomlagen nach Abschluß der Verfeinerung

$z = 0$ bis $z = \frac{1}{2}$ in Fig. 1 dargestellt ist. Die Kreuze markieren Maxima und zeigen, daß Pattersonpeaks nur in den Schnitten für $z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ zu finden sind, während sie in $P(xy \frac{1}{8})$ und $P(xy \frac{3}{8})$ völlig fehlen. Das bedeutet, daß die z -Koordinaten der Atome um $\frac{1}{4}$ der Elementarzellenhöhe auseinanderliegen. Da zudem die zahlreichen

großen Pattersonmaxima in $P(xy0)$ darauf hinweisen, daß die Atome senkrecht zur c -Achse weitgehend planar angeordnet sind, kann wegen der vierzähligen Drehinversionsachse gefolgert werden, daß die Atome sehr nahe $z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ liegen müssen. Die Zuordnung der so erhaltenen groben z -Koordinaten zu den vier Atomen der asymmetrischen Einheit erfolgte sehr rasch durch trial and error. Mit den genäherten Atomkoordinaten wurden mehrere Verfeinerungszyklen ausgeführt, in deren Verlauf sich die Fehlergröße $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ von 18,7% auf 5,4% verringerte.

Tabelle 1. Strukturamplituden für CuK α -Strahlung
Die mit * versehenen $|F_o|$ sind auf Extinktion korrigiert

h k l	$ F_c $	$ F_o $	h k l	$ F_c $	$ F_o $	h k l	$ F_c $	$ F_o $	h k l	$ F_c $	$ F_o $	h k l	$ F_c $	$ F_o $
1 1 0	0,7	12,0	6 4 0	54,3	59,6	2 7 1	51,9	53,8	8 3 1	105,3	103,1	4 6 2	175,8	172,1*
3	12,9	12,0	6	25,5	28,4	9	108,5	99,7	5	94,6	94,0	8	25,2	24,7
5	222,5	216,0*	8	48,0	44,3	11	26,0	24,8	7	67,6	67,6	10	30,2	28,9
7	64,4	63,8	7 1 0	79,0	72,4	3 0 1	98,6	97,0	9 0 1	38,9	36,6	5 1 2	47,6	49,8
9	25,8	12,0	3	36,7	32,0	2	201,0	202,4*	2	63,7	61,3	3	140,1	153,0*
11	1,3	12,0	5	48,1	49,1	4	82,0	84,1	4	58,7	59,1	5	86,4	89,6
2 0 0	1,9	12,0	7	55,8	59,2	6	60,1	60,8	6	33,8	39,4	7	34,3	34,4
2	8,0	12,0	9	49,9	48,7	8	40,4	40,4	10 1 1	12,6	12,7	9	59,7	58,3
4	46,5	52,8	8 0 0	28,3	28,8	10	65,5	70,8	3	17,9	18,1	6 0 2	75,9	78,0
6	32,0	32,1	2	27,1	24,9	4 1 1	131,8	131,6*	5	59,6	54,2	2	29,6	31,0
8	158,4	158,8*	4	63,8	67,4	3	59,1	64,4	11 0 1	44,1	41,8	4	14,6	15,6
10	26,5	25,4	6	22,6	20,5	5	33,5	33,3	2	21,7	21,3	6	6,4	8,0
3 1 0	13,2	12,0	8	13,2	12,0	7	39,4	41,1	1 1 2	206,8	195,8*	8	44,4	47,5
3	198,9	205,7*	9 1 0	81,1	75,1	9	58,9	57,2	3	28,4	30,4	7 1 2	137,1	124,0*
5	35,9	39,4	3	19,5	20,2	5 0 1	77,2	74,8	5	10,4	8,0	3	66,2	67,8
7	20,6	20,3	5	45,0	46,8	2	26,8	26,2	7	78,7	72,1	5	16,0	16,9
9	62,5	64,9	7	37,3	41,1	4	43,5	46,9	9	47,4	48,8	8	7,0	8,0
11	20,9	24,4	10 0 0	5,8	12,0	6	117,1	118,0	2 0 2	98,8	98,4	8 0 2	23,3	23,4
4 0 0	36,3	65,5	2	97,7	95,6	8	10,3	10,0	2	148,5	148,4*	2	6,9	7,4
2	245,6	245,4*	4	16,1	12,6	10	75,5	73,1	4	32,2	40,1	4	13,0	8,0
4	59,0	63,7	11 1 0	123,3	115,3*	6 1 1	28,9	29,5	6	123,9	120,2	6	57,0	58,1
6	127,8	127,8	3	27,6	28,6	3	106,2	105,9	8	11,9	12,1	9 1 2	25,3	22,9
8	55,1	52,8	1 0 1	9,5	10,0	5	90,0	90,8	10	75,7	71,9	3	35,6	36,2
10	46,4	46,5	2	32,7	37,3	7	70,0	67,2	3 1 2	191,4	182,0*	5	8,2	8,7
5 1 0	41,2	48,5	4	244,4	242,5*	9	61,7	63,8	3	51,4	52,9	10 0 2	64,3	70,1
3	85,6	89,9	6	101,7	96,0	7 0 1	111,2	103,7	5	33,1	44,5	2	80,9	79,8
5	130,1	128,3	8	72,5	69,7	2	132,0	130,0*	7	63,2	69,2	4	63,0	61,0
7	89,1	97,1	10	56,9	63,4	4	72,6	72,9	9	16,0	16,2			
9	31,4	31,2	2 1 1	3,3	10,0	6	60,4	67,2	4 0 2	28,4	28,8			
6 0 0	17,4	16,7	3	172,1	178,0*	8	62,8	69,1	2	51,1	52,9			
2	109,6	103,1	5	61,5	62,9	8 1 1	64,6	67,0	4	54,4	59,7			

Die Projektion der Atomlagen auf die x,y -Ebene zeigt Fig. 3, die Atomkoordinaten sind in Tab. 2 angegeben. Die Standardabweichung wurde nach CRUICKSHANK⁵ und BOOTH (s. 5) berechnet.

Tabelle 2. Atomkoordinaten

Raumgruppe $S_4^2 - I\bar{4}$ mit 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle						
Atome in 8g	x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$
M(1)	0,0785	0,0002	0,1081	0,0002	0,2350	0,0005
M(2)	0,3617	0,0002	0,0324	0,0002	0,9820	0,0005
M(3)	0,1698	0,0002	0,2199	0,0002	0,7525	0,0005
P	0,2916	0,0004	0,0481	0,0004	0,4860	0,0010

⁵ D. W. J. CRUICKSHANK, The accuracy of electron-density maps in x-ray analysis with special reference to dibenzyl. Acta Crystallogr. 2 (1949) 65–82.

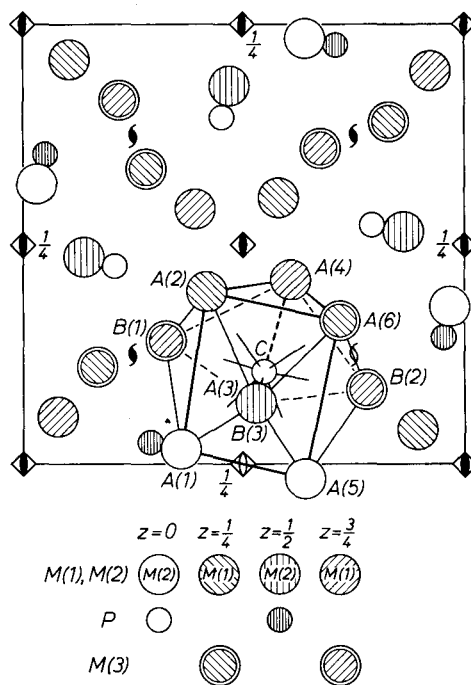


Fig.3. Projektion der Atomlagen auf die x,y -Ebene. Das Tetrakaidekaeder ist durch verbindende Linien hervorgehoben. Die stark ausgezogenen Linien sind die Prismenkanten

III. Extinktion

Bei der Strukturaufklärung mußten insgesamt acht Werte wegen zu starken Extinktionseinflusses ausgeklammert werden. Mehrere andere kräftige Interferenzen mit $|F_o| > 130$ wurden zwar zur Strukturbestimmung verwendet, wiesen aber derart große Differenzen zu den $|F_c|$ auf, daß dies nicht mehr durch die Meßungenauigkeit erklärt werden konnte. Eine eingehendere Extinktionsuntersuchung interessierte deshalb aus zwei Gründen: zum einen war eine weitere Korrektur und damit eine Verbesserung des R -wertes zu erwarten; zum anderen erlaubt eine Aussage über die Größe D der ideal geordneten Bereiche Rückschlüsse auf Störungen im Gitter des Rhabdits zu ziehen. Das ist für den unter extremen Bedingungen entstandenen meteoritischen Rhabdit und seine Vorgeschichte von besonderer Bedeutung.

Zur Ermittlung des Extinktionsbetrages wird gewöhnlich eine Probe sehr kleiner Korngröße erzeugt und die Intensität der von ihr

gebeugten Strahlung mit der der unzerkleinerten Probe verglichen. Die dazu nötige Menge stand jedoch nicht zur Verfügung. Deshalb mußten zur Abschätzung des Extinktionsbetrages Messungen an Einkristallen herangezogen werden. Dazu boten sich die bisher nicht berücksichtigten acht $I(hkl)$ -Werte an.

Für die Berechnung stehen mehrere Theorien zur Verfügung:

- a) In der von DARWIN⁶ entwickelten Näherungsformel wird der Idealblock als ebenes, unbegrenztes Plättchen der Dicke D angesehen

$$\frac{I_{\text{exp}}}{I_{\text{ber}}} = \frac{\tan h sq}{sq} \quad (2)$$

q = Reflexionsvermögen einer Gitterebene

$s = \frac{D}{d}$ = Anzahl der aufeinander folgenden Gitterebenen der Gitterkonstante d innerhalb eines idealen Blocks der Dicke D

- b) Unter Annahme kugelförmiger idealer Bereiche geben WEISS⁷ und ZACHARIASEN⁸ die Formel an:

$$\frac{I_{\text{exp}}}{I_{\text{ber}}} = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \cdot N \cdot \lambda \cdot D \cdot |F| \cdot p \right)^2, \quad (3)$$

N = Anzahl der Elementarzellen/cm³

F = Strukturamplitude

$p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ = Polarisationsfaktor.

- c) WILCHINSKY⁹ kommt mit der Annahme eines unregelmäßig begrenzten Kornes als Idealblock der Realität am nächsten. D hat hierbei den Charakter einer durchschnittlichen Dicke. Unter Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten μ ergibt sich:

$$\frac{I_{\text{exp}}}{I_{\text{th}}} = \frac{\mu}{\varepsilon} \cdot \frac{1 - \exp(-\frac{4}{3} \cdot \varepsilon \cdot D)}{1 - \exp(-\frac{4}{3} \cdot \mu \cdot D)} \quad (4)$$

mit

$$\varepsilon = \mu + \frac{3}{16} \cdot \frac{e^2}{mc^2} \cdot N \cdot \lambda \cdot |F| \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{1 + |\cos 2\theta|} \quad (4a)$$

⁶ C. G. DARWIN, The reflexion of x-rays from imperfect crystals. Phil. Mag. **43** (1922) 800–829.

⁷ R. J. WEISS, Extinction effects in powders. Proc. Physic. Soc. [London] **65 B** (1952) 553–555.

⁸ W. H. ZACHARIASEN, Theory of x-ray diffraction. New York, 1945.

⁹ Z. W. WILCHINSKY, Effect of crystal, grain, and particle size on x-ray power diffracted from powders. Acta Crystallogr. **4** (1951) 1–9.

Die numerischen Ergebnisse nach den drei Verfahren sind in Tab. 3 für die stark extinktionsbehafteten $I(hkl)$ zusammengefaßt. Die arithmetischen Mittel wurden nach Streichen des jeweils größten und kleinsten Wertes erhalten. Aus ihnen geht hervor, daß die Abmessungen des ideal geordneten Blocks in der Größenordnung des gesamten

Tabelle 3. Die Größe der idealen Bereiche nach den Theorien von DARWIN, ZACHARIASEN, WEISS und WILCHINSKY

hkl	$\frac{I_{exp}}{I_{th}}$	D DARWIN	D WEISS	D WILCHINSKY
150	0,563	2,73 μm	4,21 μm	11,65 μm
330	0,648	2,07	4,04	7,64
420	0,525	2,45	3,87	12,26
141	0,504	2,21	4,00	8,83
231	0,672	2,24	4,49	8,10
321	0,590	2,41	4,30	11,40
112	0,362	4,34	5,26	—
312	0,666	2,50	4,35	7,80
	Mittel:	2,42	4,30	10,0

Tabelle 4. Extinktionskorrektur einiger Strukturamplituden

hkl	$ F_c $	$ F_o $ unkorrigiert	$ F_o $ korrigiert	R
280	158,4	131,2	158,8	
1.11.0	123,6	111,9	115,3	
411	131,8	116,2	131,6	
a) 721	132,0	123,0	130,0	5,0%
222	148,5	126,0	148,4	
462	175,8	162,5	172,1	
532	149,1	145,0	153,0	
712	137,1	117,6	124,0	
150	222,5	166,5	216,0	
330	198,9	161,0	205,7	
420	245,6	175,4	245,4	
b) 141	244,4	177,0	242,2	4,2%
231	172,1	140,8	178,0	
321	201,0	160,0	202,4	
112	206,8	125,0	195,8	
312	191,4	158,0	182,0	

Kristalls liegen, der, wie eingangs beschrieben, die Form eines quadratischen Prismas mit $13 \times 13 \mu\text{m}$ Kantenlänge besitzt. Die Abweichungen der Ergebnisse untereinander können hier nicht näher diskutiert werden. Jedoch liefert die Wilchinskysche Theorie, die auf Grund ihrer realistischen Annahmen über die Form des ideal geordneten Blockes und nach neueren Messungen von WOROBJEW und KOTOWA¹⁰ besonders verlässlich erscheint, ein Resultat, das den tatsächlichen Abmessungen des Kristalls am nächsten kommt.

Der auf diese Weise gewonnene Wert für D wurde zur Korrektur der stärkeren Reflexe mit $|F_o| > 130$ verwendet. Die in Tab. 4a zusammengestellten $F(hkl)$ waren bereits in die Strukturbestimmung einbezogen worden. Durch ihre Berichtigung verringert sich der R -Wert auf 5,0%. Schließt man die zuvor nicht für die Strukturanalyse benutzten Reflexe mit ihren hinsichtlich Extinktion korrigierten Werten ein (Tab. 4b), so erniedrigt sich R auf 4,2%.

IV. Anomale Dispersion

Die Verteilung von Eisen und Nickel auf die Atomlagen ist im bisherigen Verlauf der Strukturanalyse nicht bestimmt worden, da eine Unterscheidung dieser beiden Elemente wegen ihrer engen Nachbarschaft im Periodensystem mit den herkömmlichen Methoden der Röntgenbeugung nicht möglich ist. Auch die Neutronenbeugung hilft hier nicht weiter, da die Hauptisotope des Nickels und des Eisens in ihrem Neutronenstreuvermögen unglücklicherweise nicht stärker voneinander abweichen als im Falle normaler Röntgenbeugung ($b_{\text{Fe}}^{\text{N}} = +9,51 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$, $b_{\text{Ni}}^{\text{N}} = +10,25 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$)¹¹. Mit Hilfe der anomalen Dispersion von Röntgenstrahlen ist jedoch ein für die Unterscheidung ausreichender Effekt zu erwarten. Nach JAMES¹² stellt sich der Betrag der komplexen Streuamplitude $f = f_0 + \Delta f' + i \cdot \Delta f''$ dar als

$$|f| = f_0 + \Delta f' - \frac{\Delta f''}{2(f_0 + \Delta f')}, \quad (5)$$

¹⁰ G. M. WOROBJEW und L. J. KOTOWA, [Zur Frage der Bestimmung der Blockgröße mit Hilfe des Extinktionseffekts]. Kristallografija **12** (1967) 631–634 [russ.].

¹¹ G. R. RINGO, Neutron diffraction and interference. Physik. Handbuch XXXII (1957) 552–641.

¹² R. W. JAMES, Optical principles of the diffraction of x-rays. London, 1958, S. 181.

wobei $\Delta f''$ nach der Gleichung

$$\Delta f'' = \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{M}{\lambda \cdot 3,386} \cdot 10^{-3} \quad (5a)$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho} = \text{Massenabsorptionskoeffizient}\right)$$

aus atomaren Größen zu berechnen¹³ und $\Delta f'$ einer neueren Arbeit von SARAVIA und CATICHA-ELLIS¹⁴ zu entnehmen ist.

Setzt man die Korrekturgrößen in Gleichung (5) ein, so ergeben sich für $\text{CuK}\alpha$ - und $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung die in Tab. 5 zusammengestellten Werte.

Tabelle 5. Korrektur für anomale Dispersion

Strahlung	Atom	f_0	$\frac{\mu}{\rho}$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$ f \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0 \right)$	Diff.
$\text{CuK}\alpha$	Fe	26	324,0	3,4	- 1,1	24,7	0,4%
	Ni	28	49,3	0,6	- 3,2	24,8	
$\text{CoK}\alpha$	Fe	26	59,5	0,6	- 3,5	22,5	14,1%
	Ni	28	75,1	0,7	- 1,8	26,2	

Sie zeigen, daß Eisen bei Co-Strahlung einer viel stärkeren Verminderung seines Streuvermögens unterliegt als Nickel. Für alle $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ergibt sich dann für die Formfaktoren bei Co-Strahlung:

$$\text{a) Ni: } |f| = f_0 - 1,8 - 0,04 \approx f_0 - 1,8$$

$$\text{b) Fe: } |f| = f_0 - 3,5 - 0,03 \approx f_0 - 3,5.$$

Die imaginären Korrekturglieder sind vernachlässigbar klein, so daß die befürchtete Schwierigkeit, mit einer komplexen Strukturamplitude rechnen zu müssen, glücklicherweise entfällt. Die resultierende Differenz zwischen den Atomformfaktoren überschreitet 14% und ermöglicht demzufolge die Unterscheidung der Eisen- und Nickelatome in der Struktur.

¹³ L. G. PARRAT and C. F. HEMPSTEAD, Anomalous dispersion and scattering of x-rays. *Physic. Rev.* **94** (1954) 1593–1600.

¹⁴ LUIS R. SARAVIA and S. CATICHA-ELLIS, A table of the real part of the dispersion correction for x-ray scattering. *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 927–930.

Vom bereits verwendeten Rhabditkristall wurden daraufhin, bei Drehung um die *c*-Achse, die nullte, 1. und 2. Schichtlinie in Äquiklination auf dem Weissenberg-Goniometer aufgenommen. Diesmal wurden nur 62 Reflexe bei der Auswertung berücksichtigt, da ein Teil wegen der gegenüber Kupferstrahlung kleineren Ausbreitungskugel entfiel, ein anderer wegen zu starker Fehlerbehaftung unberücksichtigt blieb. Das betraf vor allem die sehr schwachen und die durch Extinktion beeinflussten Intensitäten. Mit diesen ausgewählten F_0 wurden zunächst die *R*-Werte für die in den Spalten *A* bis *D* der Tab. 6 angegebenen möglichen Fälle der Ni-Anordnung im Fe_2NiP berechnet. Das Ergebnis zeigt jedoch, daß keine dieser vier möglichen Verteilungen der Eisen- und Nickelatome sich signifikant von den anderen unterscheidet. Auch der gegenüber dem Fehler der Gesamtstruktur ($\sim 5,6\%$) zu große *R*-Wert von über 10% weist darauf hin, daß keine dieser vier Möglichkeiten der realen Verteilung entsprechen kann.

Bei der Suche nach einem neuen Strukturvorschlag wurde auf die weiter unten dargestellten Koordinationsverhältnisse zurückgegriffen. Von den drei in der asymmetrischen Einheit vorhandenen Metallatomen zeigen M_2 und M_3 hinsichtlich der Anzahl benachbarter P- und M-Atome und der gegenüber diesen auftretenden Bindungsabstände eine deutliche Verwandtschaft. Da das Nickelatom, wie die Fälle *A* bis *C* zeigen, keine einzelne Metallatomlage und, wie Fall *D* beweist, auch keine Gleichverteilung auf alle in Frage kommenden

Tabelle 6. Die möglichen Fälle der Ni-Anordnung

Metall- positionen	<i>A</i>		<i>B</i>		<i>C</i>		<i>D</i>		<i>E</i>	
	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni
M(1)	—	1	1	—	1	—	Gleich- ver- teilung	1	—	
M(2)	1	—	—	1	1	—		$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	
M(3)	1	—	1	—	—	1		$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	
<i>R</i> -Wert	19,7%		13,8%		10,1%		10,8%		7,5%	
Metall- positionen	<i>F</i>		<i>G</i>		<i>H</i>		<i>J</i>		<i>K</i>	
	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni
M(1)	1	—	0,9	0,1	0,9	0,1	1	—	1	—
M(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,6	0,4	0,7	0,3	0,6	0,4	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$
M(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,5	0,5	0,4	0,6	0,4	0,6	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$
<i>R</i> -Wert	5,7%		5,6%		5,5%		4,9%		4,5%	

Atompositionen bevorzugt, liegt die Vermutung nahe, daß es sich in den beiden Lagen M_2 und M_3 befindet. Das zeigen auch die relativ niedrigen R -Werte in den Fällen B und C an.

Diese Vermutung wird durch die Rechnung gut bestätigt (Spalten F bis K der Tab. 6). Der niedrigste R -Wert tritt bei der in Spalte K angegebenen Ni-Verteilung auf. Aus dem Ergebnis geht hervor, daß der Ni-Anteil in Position M_1 vernachlässigbar klein ist, und zudem in M_2 bedeutend weniger Ni eingebaut ist als in M_3 . In Tab. 7 sind die Strukturamplituden für den Fall K zusammengestellt.

Tabelle 7. Strukturamplituden bei $CoK\alpha$ -Strahlung für den Fall K in Tabelle 6

h k l	$ F_c $	$ F_o $	h k l	$ F_c $	$ F_o $	h k l	$ F_c $	$ F_o $	h k l	$ F_c $	$ F_o $	h k l	$ F_c $	$ F_o $
1 7 0	54,6	55,1	7 1 0	73,1	70,1	4 3 1	52,9	55,8	9 0 1	46,3	47,4	5 1 2	28,0	26,2
2 4 0	47,6	54,6	5	46,8	46,4	5 0 1	75,3	74,7	2	64,9	64,4	5	78,3	73,5
3 9 0	59,5	59,0	7	25,4	48,4	4	44,2	44,6	1 3 2	29,8	30,0	7	25,5	26,2
4 0 0	43,8	52,4	8 4 0	61,4	62,6	6	110,3	107,4	7	77,2	70,8	6 0 2	61,2	55,2
4	61,2	61,0	9 1 0	72,0	67,2	6 3 1	98,5	94,4	9	45,4	44,4	2	22,5	22,0
6	114,8	110,3	1 2 1	42,6	51,6	5	90,8	93,3	2 4 2	29,0	33,7	4	15,9	20,5
8	62,0	61,7	6	102,4	94,1	7	70,7	70,6	3 3 2	44,4	45,5	7 3 2	69,3	70,6
5 1 0	56,7	58,7	8	58,5	59,4	7 0 1	105,5	92,7	5	24,4	27,8	8 0 2	20,8	21,2
3	89,3	87,2	2 5 1	55,3	55,1	4	59,2	60,5	7	52,0	52,1	4	15,9	19,1
5	119,2	115,1	7	49,6	50,3	6	57,1	59,4	4 0 2	64,8	64,8	9 1 2	20,7	17,7
7	77,4	80,0	9	98,9	97,3	8 1 1	59,2	61,1	2	53,5	54,8			
6 2 0	95,9	86,0	3 4 1	84,3	84,3	3	99,4	99,5	4	44,8	43,2			
4	53,1	52,8	6	59,7	61,4	5	88,0	82,6	8	31,7	34,8			

V. Diskussion der Struktur

Als Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Fig. 3 die Atomordnung in einer Projektion auf die x,y -Ebene der gesamten Elementarzelle gezeigt. Die Atomkoordinaten erweisen die Rhabditstruktur als Ni_3P -Typ, wie er zuerst von ARONSSON¹⁵ beschrieben wurde. Charakteristikum dieses Strukturtyps ist die Existenz eines vierzehnfächners als Baueinheit. Dieser Körper, der das Rhabditgitter lückenlos aufbaut, ist in Fig. 3 durch verbindende Linien und die Bezeichnungen A(1), . . . , C hervorgehoben. Die Idealform des durch RUNDQUIST¹⁶ als Tetrakaidekaeder eingeführten Polyeders ist ein trigonales Prisma mit den Eckpunkten A(1), . . . A(6), das durch drei B-Atome etwa über der Mitte jeder der drei Prismenflächen zu einer regelmäßigen Neunerumgebung um das Zentralatom C ergänzt wird. In Fig. 4 ist ein vierzehnfächner in der Struktur von Fe_2NiP dargestellt. Die Position des Zentralatoms wird von Phosphor, die der A- und B-Atome von den Metallen eingenommen. Während die Tetrakaidekaeder in der x,y -Ebene durch die vierzählige Drehinversionssymmetrie miteinander verknüpft sind (Fig. 4), folgen sie in

¹⁵ B. ARONSSON, The crystal structure of Ni_3P . Acta Chim. Scand. **9** (1955) 137–140.

¹⁶ B. ARONSSON and S. RUNDQUIST, Structural features of some phases related to cementite. Acta Crystallogr. **15** (1962) 878–887.

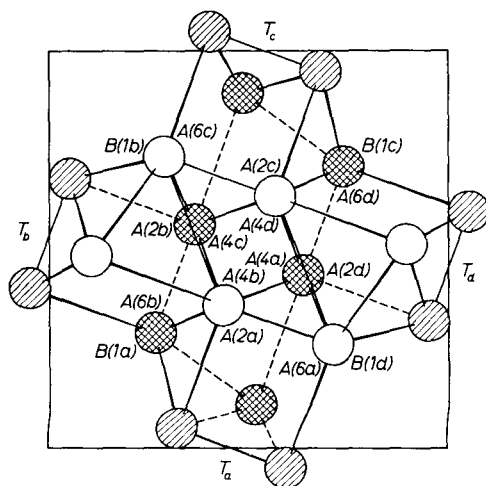


Fig. 4. Verknüpfung der Tetrakaidekaeder in der x,y -Ebene. Die kleinen Buchstaben als hochgestellte Indizes markieren die Zugehörigkeit der Atome zu den vier Tetrakaidekaedern T_a bis T_d . Sie treten in Tab. 8 wieder auf. Es ist zu erkennen, wie das B(1)-Atom des einen Tetrakaidekaeders identisch ist mit dem A(6)-Atom des benachbarten

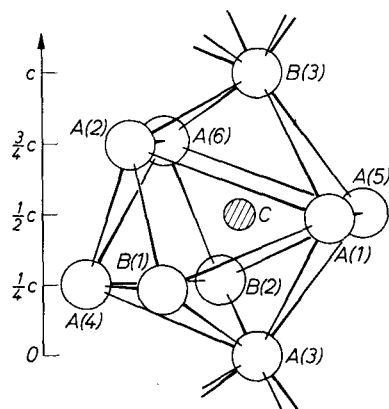


Fig. 5. Tetrakaidekaeder in der Struktur von Fe_2NiP . Die A(1)–A(6) sind die Eckpunkte des verkippten trigonalen Prismas. Das B(3)-Atom ist zugleich A(3)-Atom des darüber liegenden Tetrakaidekaeders

c -Richtung so aufeinander, daß das B(3)-Atom des einen identisch ist mit dem A(3) des darüber liegenden Vierzehneckers. Die Verkipfung der Tetrakaidekaeder gegen die c -Achse und ihre Verzerrung, die in Fig. 5 gut zu erkennen sind, ermöglichen die bereits beschriebene

Anordnung der Atome in äquidistanten Ebenen senkrecht zur Hauptachse. Diese ist so regelmäßig, daß die Zwischenebenenabstände nicht mehr als um 6% voneinander abweichen.

Dies läßt sich aus der Tendenz zur Bildung einer dichten Packung erklären, wie sie im Eisennickelphosphid offenbar vorliegt. Die Raumerfüllung von 66% und die Dichte von 7,2 g/cm³ liegen nur wenig unter den entsprechenden Werten des kubisch-raumzentrierten Wirtskristalls Kamazit (~ 69% Raumerfüllung, $\rho = 7,8$ g/cm³), aus dem der Rhabdit entstanden und mit dem er orientiert verwachsen ist¹⁷.

Tabelle 8. *Atomabstände* < 3,42 Å
Fehler: $\pm 0,01$ Å

P	M(1)	M(2)	M(3)
A(1)-C = 2,31 Å	A(2)-A(1) = 3,40 Å	A(1)-A(5) = 2,57 Å	A(6)-A(2) = 2,76 Å
A(2)-C = 2,36	A(2)-A(4) = 2,89	A(3)-A(1) = 3,00	A(6)-A(4) = 2,65
A(3)-C = 2,34	A(2)-A(6) = 2,76	A(3)-A(4) = 2,88	A(6)-A(5) = 3,42
A(4)-C = 2,29	A(2)-B(1) = 2,65	A(3)-A(5) = 3,00	A(6)-B(2) = 2,72
A(5)-C = 2,34	A(2)-B(3) = 2,68	A(3)-B(1) = 2,53	A(6)-B(3) = 2,63
A(6)-C = 2,24	A(4)-B(2) = 2,89	A(3)-B(2) = 2,55	A(6) ^b -A(4) ^a = 2,52
B(1)-C = 2,33	A(4)-A(3) = 2,88	B(3)-A(1) = 2,75	B(1)-A(1) = 2,55
B(2)-C = 2,37	A(4)-B(1) = 2,83	B(3)-A(2) = 2,68	B(1)-A(3) = 2,53
B(3)-C = 2,35	A(4)-B(2) = 2,76	B(3)-A(5) = 2,75	B(1)-A(4) = 2,83
	A(4) ^b -A(6) ^a = 2,52	B(3)-A(6) = 2,63	B(2)-A(4) = 2,76
	A(4) ^b -A(2) ^a = 2,70		B(2)-A(6) = 2,72
	A(4) ^b -A(2) ^a = 2,70		
	A(4) ^a -A(4) ^c = 2,41	A(1)-C = 2,31	
		A(3)-C = 2,34	A(6)-C = 2,24
	A(2)-C = 2,36	A(5)-C = 2,34	B(1)-C = 2,37
	A(4)-C = 2,29	B(3)-C = 2,35	B(2)-C = 2,33
9 Metall- Atome	13 Metall-, 2 Phosphor- Atome	10 Metall-, 4 Phosphor- Atome	11 Metall-, 3 Phosphor- Atome

In Tab. 8 sind die nächsten Nachbarn jeder asymmetrischen Punktlage mit den zugehörigen Atomabständen zusammengestellt. Bemerkenswert ist hierbei, daß

- direkte Phosphor-Phosphor-Bindungen fehlen,
- jede Metallatomlage eine unterschiedliche Zahl von Phosphor- und Metallnachbarn besitzt und alle Bindungslängen voneinander verschieden sind,

¹⁷ F. HEIDE, W. SCHRÖN und F. D. DOENITZ, Zur Kenntnis des Schreibersits. [In Vorbereitung.]

- c) in der Lage M(1) der metallische Charakter der Bindungen stärker ausgeprägt ist als in M(2) und M(3). Diese Tatsache wurde bei der Gewinnung des Strukturvorschlages berücksichtigt.

Das Fehlen direkter Nichtmetall-Nichtmetall-Bindungen ist ein Charakteristikum der Einlagerungsverbindungen, denen der Rhabdit zuzurechnen ist. Statt dessen bilden sich zusätzlich zu den intermetallischen Bindungen solche zwischen Metall und Nichtmetall aus, die dem Rhabdit, wie allen Einlagerungsverbindungen, große Härte und Sprödigkeit verleihen. Die Vielzahl auftretender Bindungslängen wird durch die Verzerrung des Vierzehnflächners bedingt und läßt sich befriedigend aus der Symmetrie des Tetrakaidekaeders erklären.

Herrn Prof. F. HEIDE danke ich für die Unterstützung und die vielen helfenden Hinweise bei der Anfertigung der Arbeit.