

四元有序替代化合物 $Y(\text{Rh}, \text{Ni})\text{Ni}_4\text{Si}_3$ 的合成、结构及成键特性^①

赵景泰 毛少瑜

(厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 电弧熔炼方法合成了 $Y(\text{Rh}, \text{Ni})\text{Ni}_4\text{Si}_3$, 单晶 X 射线衍射方法测定了晶体结构. 晶体学及结构修正参数: 化学式 $Y(\text{Rh}_{0.42}\text{Ni}_{0.58})\text{Ni}_4\text{Si}_3$, $M_r = 605.23$, 正交晶系, $Y\text{Ni}_5\text{Si}_3$ 替代类型, (62) $Pn\text{-}ma$, $a = 1.8797(7) \text{ nm}$, $b = 0.37860(3) \text{ nm}$, $c = 0.68049(9) \text{ nm}$, $V = 0.48427(7) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 6.653 \text{ g/cm}^3$, $\rho_c = 31.437 \text{ mm}^{-1}$ ($\lambda \text{ MoK}\alpha = 0.07107 \text{ nm}$), $F(000) = 912$, $T = 296 \text{ K}$, 对于 30 个最小二乘修正参数和 239 个独立可观察衍射点 $wR = 0.052$. Ni 原子处于 S 的四面体配位中心且近邻原子数为 12, 而 Rh 则处于 S 的四方锥中心且近邻原子数为 14 个, 符合金属间化合物中原子的配位数规律, 也说明在此化合物结构中几何堆积因素占了很重要地位.

关键词 晶体结构, 金属间化合物, 稀土-过渡金属硅化物, 过渡成键

中国图书分类号 O 614

对于具有过渡成键特性(离子性和/或共价性与金属性共存)的金属间化合物, 其成键的过渡性往往是其存在的必要条件, 它们的物理及化学性质既不同于合金也不同于一般的价键化合物, 表现出非常丰富的成键及结构类型. 电子因素和原子尺寸效应在化合物形成及微观结构中起着很重要的作用, 有其特殊的形成及原子配位环境规律. 文献 [1, 2] 对金属间化合物中原子的配位环境规律及其影响因素进行了总结, 运用这些规律可以指导我们预测和合成新的有序金属间化合物. 在许多二元或三元结构中, 过渡金属一般可以占据多个晶体学位置, 根据上述规律可以预测有些配位环境不同的位置有可能被更合适的原子占据从而形成新化合物. 在 $Y\text{Ni}_5\text{Si}_3$ 结构中^[3], 其中一个 Ni 的位置和其它明显不同, 为了验证上述配位数规律的适用性, 这里报告了四元部分有序化合物 $Y(\text{Rh}, \text{Ni})\text{Ni}_4\text{Si}_3$ 的合成及结构研究.

1 合成

$Y(\text{Rh}, \text{Ni})\text{Ni}_4\text{Si}_3$ 金属间化合物样品采用块状纯金属 (Y 99.99%, Rh 99.9%, Ni 99.98%, Si 99.99%) (表观原子组分 1: 1: 4: 3) 用电弧熔炼方法获得. 具体熔炼过程和热处理见文献 [4]. 处理后的样品为多相, 说明 Rh 未能完全取代而形成完全有序结构, 晶体结构分析证实为部分有序.

2 结构解析

均匀化退火后的样品敲碎时, 在显微境下可以看到微小晶体, 挑选出的非规则形状晶体

^① 本文 1997-08-06 收到; 国家自然科学基金及国家教委资助优秀年轻教师基金资助项目

(平均半径: 0.08 mm) 在 Philips PW 1100 四圆单晶衍射仪上进行了数据收集, 经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.07107 \text{ nm}$) 射线, 单胞参数由 22 条衍射点的实测 θ 值经 LATCON 程序最小二乘精修得到. 总共收集了 1774 个衍射点 ($\sin^2 \theta / \lambda$: 0~0.07033 nm^{-1} ; h : 0~26, k : 0~5, l : 0~9 和 Friedel 等效点), k - θ 扫描方式, 平均后 ($R_{\text{int}} = 0.20$) 得到 887 个独立衍射点, 两条强度监测点 (312 和 020) 的 30 次测量的最大变化分别为 0.9% 和 1.9%; 吸收校正由球形吸收近似 ($\mu = 31.44 \text{ mm}^{-1}$). 非常散射因子取自“International Tables for X-ray Crystallography (1974, Vol. IV)”. 根据实验衍射数据的系统消光规律可以判定可能的空间群为: $\text{Pna}2$ 和 Pnma (International Tables for Crystallography, 1983, Vol. A). 从晶体的晶胞参数 ($a = 1.8797(7) \text{ nm}$, $b = 0.37860(3) \text{ nm}$, $c = 0.68049(9) \text{ nm}$, $V = 0.48427(7) \text{ nm}^3$) 及可能空间群, 可以初步推断其可能的结构类型为 YNi_5Si_3 或四元有序替代结构. 从晶体的晶胞参数与 YNi_5Si_3 的比较 ($a = 1.8787(5) \text{ nm}$, $b = 0.3795(2) \text{ nm}$, $c = 0.6587(3) \text{ nm}$, $V = 0.4696(6) \text{ nm}^3$)^[3] 可以看出, Rh 的引入明显影响了晶胞大小, 又由 Rh 和 Ni 性质的差别, 具有替代结构的可能性更大. 因此在结构解析和修正时采用后者作为初始模型. 结构的最后修正证实了模型的正确性. 结构修正采用了 XTAL2.6 程序包^[5], 基于结构振幅 $|F|$ 对原子位置和各向异性位移参数进行了全矩阵最小二乘修正, 对于 239 个独立可观察衍射点, 30 个修正参数, $wR = 0.052$ [$w = 1/e^2(|F|)$], $S = 1.350$], 最后一轮修正变化量 < 0.00005 , 差值电子密度图上出现许多剩余峰, 最高峰和后续峰的峰高没有大的跳跃, 因此可以认为是噪音, 最高峰(低谷)为 $11(-15)10^3 \text{ enm}^{-3}$. 这些较大的峰和谷主要来自不精确的吸收校正, 真正的晶体线度为 $0.20 \text{ mm} \times 0.12 \text{ mm} \times 0.16 \text{ mm}$, 两个方向差别几乎有一倍, 而在作吸收校正时只能用球形吸收近似 ($R = 0.08 \text{ mm}$), 这就使得差分付立叶图上出现噪音. 由于可观察衍射点数和修正参数个数之比已经很小 (~ 8), 因此不能对结构进行各向异性修正, 这是差分付立叶图

表 1 Y(Rh, Ni)Ni₅Si₃ 的原子位置和各向同性位移参数 (空间群 Pnma)

Tab. 1 Atomic positional and isotropic displacement parameters for

原 子	x	y	z	$U_{\text{iso}} (\times 10^4 \text{ nm}^2)$
Y	0.3575(3)	1/4	0.8736(9)	1.3(1)
Ni1	0.0055(3)	1/4	0.3708(13)	0.6(1)
Ni2	0.2015(3)	1/4	0.6772(8)	0.4(1)
Ni3	0.2044(3)	1/4	0.0638(8)	0.3(1)
X*	0.3856(2)	1/4	0.3608(8)	0.9(2)
Ni5	0.4897(3)	1/4	0.6185(13)	1.0(1)
Si1	0.0741(9)	1/4	0.646(3)	1.9(4)
Si2	0.0810(8)	1/4	0.085(2)	1.1(4)
Si3	0.2615(7)	1/4	0.001(3)	1.2(3)

* $X = 0.42(4) \text{ Rh} + 0.58(4) \text{ Ni}$ 为占据同一晶体学位置的两个原子混合, 其坐标和温度因子设为相同, 占有率之和为 1.0

表 2 $Y(\text{Rh}, \text{Ni})\text{Ni}_4\text{Si}_3$ 晶体结构中的原子间距 ($\text{Si}-\text{Si} < 0.30 \text{ nm}$, 其它 $< 0.35 \text{ nm}$)Tab. 2 Interatomic distances in $Y(\text{Rh}, \text{Ni})\text{Ni}_4\text{Si}_3$ ($\text{Si}-\text{Si} < 0.30$, others $< 0.35 \text{ nm}$)

Y -	2S3	0.293(1)	Ni3 -	Si2	0.232(2)	Si1 -	Ni5	0.226(2)
	2S1	0.295(1)		Si3	0.233(2)		Ni1	0.227(2)
	2S2	0.296(1)		2Si3	0.240(1)		Ni2	0.240(2)
	2Ni2	0.3014(6)		Ni2	0.2631(7)		2Ni1	0.242(1)
	Ni5	0.3030(9)		2Ni2	0.2703(6)		2X	0.251(1)
	2Ni3	0.3063(6)		2X	0.2891(6)		2Y	0.295(1)
	Ni3	0.3156(8)		2Y	0.3063(6)			
	2Ni1	0.3195(6)		Y	0.3156(8)	Si2 -	Ni5	0.221(2)
	Ni2	0.3223(8)					Ni3	0.232(2)
	Ni1	0.3281(8)	X -	Si3	0.233(1)		2Ni5	0.2324(9)
	X	0.3357(8)		2Si1	0.251(1)		Ni1	0.241(2)
				2Si2	0.251(1)		2X	0.251(1)
Ni1 -	Si1	0.227(2)		Ni5	0.2626(9)		2Y	0.296(1)
	Si2	0.241(2)		Ni1	0.2750(8)			
	2S1	0.242(1)		2Ni2	0.2798(6)	Si3 -	Ni3	0.233(2)
	2Ni5	0.2557(9)		2Ni3	0.2891(6)		Ni4	0.233(1)
	2Ni1	0.2592(9)		2Ni5	0.3017(6)		Ni2	0.239(2)
	X	0.2750(8)		Y	0.3357(8)		2Ni2	0.240(1)
	2Y	0.3195(6)					2Ni3	0.240(1)
	Y	0.3281(8)	Ni5 -	Si2	0.221(2)		2Y	0.293(1)
				Si1	0.226(2)			
Ni2 -	Si3	0.239(2)		2Si2	0.2324(9)			
	2S3	0.240(1)		2Ni5	0.2517(8)			
	Si1	0.240(2)		2Ni1	0.2557(9)			
	Ni3	0.2631(7)		X	0.2626(9)			
	2Ni3	0.2703(6)		2X	0.3017(6)			
	2X	0.2798(6)		Y	0.3030(9)			
	2Y	0.3014(6)						
	Y	0.3223(8)						

出现噪音的另一个原因,同时也导致轻原子(Si)坐标的误差较大。 $Y(\text{Rh}, \text{Ni})\text{Ni}_4\text{Si}_3$ 晶体结构的原子位置和各向同性位移参数见表 1,晶体结构中的原子间距见表 2

3 结果讨论

$Y(\text{Rh}, \text{Ni})\text{Ni}_4\text{Si}_3$ 结构特点: 此结构类型的结构化学特点已在三元同构化合物 $YNi_5\text{Ge}_3$ 中作了详细描述^[6,7],这里将从网络成键的角度讨论新四元化合物的结构.图 1所示为 $Y(\text{Rh}, \text{Ni})\text{Ni}_4\text{Si}_3$ 晶体结构沿接近 [010]方向透视图,图中强调了 Ni(X)-Si成键网络(大圆圈代表 Si,

次大圆圈 X,中等圆圈 Ni,小圆圈 Y).从中可看出,所有 Ni 原子均处于 Si 的四面体配位中心,而 X 则处于 Si 的四方锥中心,四面体通过共顶点和四方锥共底边形成三维网络, Y 原子则处于 $6Si_6Ni$ 所围成的沿 b 方向的六方柱中心. Ni-Si 平均原子间距 (nm) 为: Ni1-Si 0.236, Ni2-Si 0.240, Ni3-Si 0.235, Ni5-Si 0.226, 除了 Ni5-Si 为共价距离外,其它都大于共价距离,而小于金属键距离 0.2565, (共价半

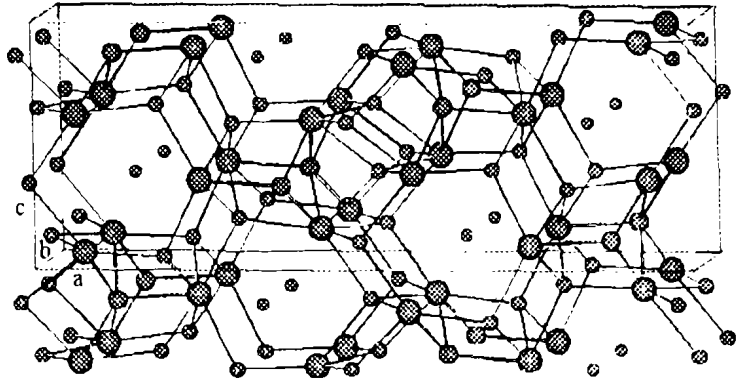


图 1 Y(Rh, Ni)Ni₄Si₃晶体结构沿接近 [010]方向透视图

Fig. 1 Off-[010] view of Y(Rh, Ni)Ni₄Si₃ structure

径: Ni 0.115, Si 0.111, Rh 0.125;金属半径: Ni 0.1246, Si 0.1319, Rh 0.1345)^[8]. 这说明在此化合物中, Ni-Si 和 X-Si 的成键具有一定从共价键到金属键的过渡性,共价键的成分较大.另外,熔炼的样品在被敲碎时表现的非常脆,非常典型的共价成键特性,这也支持了上述结论.

在表 2 中可以看出,所有 Ni 的配位原子数为 12 个,而 Rh 则有 14 个. Si 的配位原子数为 9 个,处于三盖帽三棱柱的中心.这一方面符合文献 [1] 所总结出的金属间化合物中原子的配位数规律,另一方面也说明在此化合物结构中几何堆积因素占了很重要地位.

参 考 文 献

- 1 赵景泰,毛少瑜.三元和四元金属间化合物中原子的配位数规律.厦门大学学报(自然科学版),1997,36(2):246~251
- 2 赵景泰.金属间化合物中原子尺寸和电负性对配位环境的影响.厦门大学学报(自然科学版),1996,35(4):533~537
- 3 Rogl P. In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. eds. Gschneidner, Jr. & Eyring, L.-R., Amsterdam, North-Holland, 1984, 7(Ch. 51): 229~235
- 4 赵景泰,毛少瑜.替代化合物 Y(Ni, Si)₂的合成及结构.厦门大学学报(自然科学版),1998,37(2):303~305
- 5 Hall S R, Stewart J M. XTAL2. 6 User's Manual. Australia, and Maryland, USA: Univ. of Western Australia, 1989
- 6 Zhao J-T, Chabot B, Parthé E. YNi₅Ge₃ and Isotypes with the Orthorhombic YNi₅Si₃ Structure Type. Acta Cryst., 1987, C43: 1458~1461
- 7 Zhao J-T. Structure Determinations and Crystal Chemical Interpretations of New Compounds in the Rare Earth-Transition Metals-Aluminium, Silicon and Germanium Systems. Switzerland University of Geneva, 1991

- 8 Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. An Introduction to Modern Structural Chemistry. Third edition, Ithaca, New York: Cornell University Press, 1960

Synthesis, Structure and Bonding Features of $Y(\text{Rh}, \text{Ni})\text{Ni}_4\text{Si}_3$

Zhao Jingtai Mao Shaoyu

(Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract $Y(\text{Rh}, \text{Ni})\text{Ni}_4\text{Si}_3$ was synthesized by arc-melting method and its crystal structure was characterized by single crystal method. Crystallographic and refined structure parameters are as follows: chemical formula $Y(\text{Rh}_{0.42}\text{Ni}_{0.58})\text{Ni}_4\text{Si}_3$, $M_r = 605.23$, orthorhombic, partially ordered substitutional variant of $Y\text{Ni}_5\text{Si}_3$ -type, (62) $Pnma$, $a = 1.8797(7)$ nm, $b = 0.37860(3)$ nm, $c = 0.68049(9)$ nm, $V = 0.48427(7)$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 6.653$ g/cm³, $\rho_{\text{calc}} = 31.437$ mm⁻¹ ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.07107$ nm), $F(000) = 912$, $T = 296$ K, $wR = 0.052$ for 30 refined parameters and 239 contributing independent observed reflections. The Ni(X)-Si three-dimensional network is characterized by transitional bonds between covalent and metallic. The Ni atoms are tetrahedrally coordinated by Si atoms together with extra 8 closely connected atoms while Rh is square-pyramidally coordinated by Si together with other 9 closely connected atoms. All the Si atoms are at centers of the tricapped-trigonal prisms. The geometrical factor played an important role in atom packing.

Key words Crystal structure, Intermetallic compound, rare earth-transition metal silicide, Transitional bond