

## Untersuchungen im System Titan—Antimon.

Von

H. Nowotny und J. Pesl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Im Anschluß an kristallchemische Arbeiten<sup>1</sup> über Legierungen der Übergangsmetalle (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) mit B-Partnern der 5. Gruppe des Periodensystems (P, As, Sb, Bi) wurden die Paare Ti—As, Sb, Bi sowie V—As, Sb, Bi einem vorzugsweise röntgenographischen Studium unterzogen. Es wird hier über das System Ti—Sb berichtet. Die Proben wurden durch Erschmelzen der metallischen Komponenten hergestellt. Zur Vermeidung von Seigererscheinungen vermischten wir die gepulverten Metalle — reines Titan von Degussa und sehr reines Antimon von Neochema — und preßten sie zu Pastillen. Diese wurden in Pythagorasröhrchen von 6,5 mm Dmr. eingefüllt, welche sodann vorsichtig am Gebläse abgeschmolzen und im *Tammann*-Ofen bis auf Temperaturen von 1300 bis 1600° C (für Ti-reichere Proben wurde jeweils höher erhitzt) gebracht werden konnten. Zum Zwecke guter Homogenisierung schüttelten wir die Röhrchen im heißen Zustande gründlich und schreckten anschließend im Wasser ab. Die meisten der auf diese Weise erzeugten Legierungen wurden einer Glühung bei 600° während rund 60 Stdn. unterworfen. Einige Ti—Sb-Legierungen waren langsam abgekühlt. Der Angriff auf die keramische Masse war so mäßig, daß sich eine Analyse erübrigte. Insgesamt stellten wir etwa 35 Proben her, worunter sich Legierungen mit der Zusammensetzung 33,3, 40,0; 50,0; 60,0; 66,6; 75,0 und 80,0 At.-% Ti befanden, die in mehrfacher Art erschmolzen und überprüft wurden. Die Sb-reichen Legierungen lassen sich auch im offenen Tiegel unter Schutzsalz erschmelzen<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. H. Nowotny und E. Henglein, Mh. Chem. 79, 385 (1948). — O. Årstad und H. Nowotny, Z. physik. Chem., Abt. B 38, 356 (1937). — H. Nowotny, Z. Elektrochem. 49, 254 (1943).

<sup>2</sup> Es zeigte sich, daß dabei wenig reines Titan wegen der vorhandenen Oxyde (Nitride und Karbide) viel schwerer in Lösung zu bringen ist.

Eine thermische Analyse solcher Sb-reicher Proben (wenige Gew.-% Ti) ergab eine Reaktionstemperatur, die nahe dem Schmelzpunkt des reinen Antimons liegt (Entartung); die Liquiduslinie steigt bereits bei etwa 0,5 Gew.-% Ti auf 680° an. Dieser Befund erfährt seine Bestätigung in den Gefügebeobachtungen, die als primäre Kristallart  $\text{TiSb}_2$  neben einer Sb-Matrix erkennen lassen. Die Schliffbetrachtung der Legierungen im ungeätzten Zustande zeigt mit zunehmendem Ti-Gehalt die Zweiphasenfelder:  $\text{Sb} + \text{TiSb}_2$ ,  $\text{TiSb}_2 + \text{TiSb}$ ,  $\text{TiSb} + \text{Ti}_4\text{Sb}$ . Wegen der schwierigen Herstellung Ti-reicher Legierungen brachen wir die Untersuchung über 60 Gew.-% Ti ab. Einwandfrei ist die Umhüllung der grauen  $\text{TiSb}$ -Kristalle durch  $\text{TiSb}_2$  (hellgrau) zu sehen. Außerdem bestehen Anzeichen für ein Eutektikum zwischen  $\text{TiSb}$  und der noch Ti-reicheren Phase, deren Zusammensetzung offenbar bei etwa 80 At.-% liegen muß. Von dieser Kristallart abgesehen, kann man auf einen ganz ähnlichen Aufbau wie bei dem Paar Chrom—Antimon<sup>3</sup> schließen.

Die röntgenographische Analyse geschah an Hand von Pulveraufnahmen an abgeschreckten und getemperten Legierungen. Dabei fanden wir in Übereinstimmung mit dem metallographischen Ergebnis einheitliche Diagramme für  $\text{TiSb}_2$ ,  $\text{TiSb}$  sowie für eine Ti-reiche Phase. Die dazwischenliegenden Konzentrationen konnten durch Überlagerung der Linien dieser Phasen bzw. jener von Antimon gedeutet werden. Eine Legierung mit 75 At.-% Ti setzt sich aus  $\text{TiSb}$  und  $\text{Ti}_4\text{Sb}$  zusammen. Eine meßbare Gitteränderung von Antimon in Sb-reichen Legierungen tritt nicht auf. Demnach scheint keinerlei Löslichkeit für Titan zu bestehen.

Die Phase  $\text{TiSb}_2$ . Die Pulveraufnahme dieser läßt sich mit einer tetragonalen Zelle mit den Abmessungen

$$a = 6,65_3 k X \cdot E,$$

$$c = 5,80_5 k X \cdot E \text{ und } c/a = 0,87_3$$

indizieren und weist die Auslöschungen auf:  $(h k l)$  nur mit  $h + k + l = 2n$  und  $(0 k l)$  nur mit  $k = 2n$  und  $l = 2n$ . Es ist daher Isotopie mit der C 16-Struktur<sup>4</sup> nahegelegt. Mit dem Parameter  $x = 0,158$  ergibt sich, wie nachstehende Tabelle 1 beweist, vollkommene Übereinstimmung zwischen geschätzten und berechneten Intensitäten. Eine Vergrößerung des Parameters, was z. B. bei  $\text{MnSn}_2$  der Fall ist und an Stelle der Paarbildung der B-Atome eine 3er Koordination (Wabennetze) liefert<sup>5</sup>, kann auf Grund der Intensitätsfolge an den Interferenzen (440), (530), (611), (613), (554), (714) ausgeschlossen werden.

<sup>3</sup> Vgl. M. Hansen, Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer-Verlag. 1936.

<sup>4</sup> Bezeichnungen nach Strukturbericht.

<sup>5</sup> H. Nowotny und K. Schubert, Z. Metallforsch. 1, 17 (1946).

Tabelle I. Auswertung einer Pulveraufnahme von TiSb<sub>2</sub> und Intensitätsberechnung (Cu—K-Str.).

10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> θ gef.	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> θ ber.	Index	Int. gesch.	Int. ber.
70,1	70,5	(002) β (211)	mm	9,8
85,5	84,7	(211)	sst	52,0
97,6	97,3	(112)	m	9,1
108,2 K	107,4	(220) β (310)	ss	2,0
124,3	124,2	(202)	m	8,6
134,3	134,2	(310)	mst	11,5
—	177,9	(222)	—	0,0
184,0	—	β (213)	ss	—
191,7	192,1	(321)	sss	0,8
204,7	204,7	(312)	s—ss	3,7
214,6	214,7	(400)	ss	1,3
225,4	225,8	(213)	st	11,5
235,0	—	β (004) β (402)	sss	—
241,0	241,6	(330)	ss	2,7
246,2	245,8	(411)	m	8,1
255,3	—	β (332)	sss	—
268,2	268,4	(420)	ss	1,5
284,8	{ 282,1	{ (004) }	mst <i>d</i>	{ 2,3
	{ 285,2	{ (402) }		{ 4,9
311,9	{ 308,9	{ (114) }	mst	{ 0,0
	{ 312,1	{ (332) }		{ 7,6
333,1 K	333,1	(323) β (521)	ss	0,2
338,9 K	{ 335,8	{ (204) }	sss	{ 0,1
	{ 338,9	{ (422) }		{ 0,0
—	348,9	(510)	—	0,0
—	353,1	(431)	—	0,1
386,5	386,1	(413)	ms	3,0
392,6	389,4	(224)	sss	0,4
406,3	406,8	(521)	mst	5,7
416,6	416,3	(314)	m	3,6
418,3	419,4	(512)	sss	0,7
428,7	429,4	(440)	sss	0,7
452,9	456,3	(530)	sss <i>d</i>	0,6
483,4	483,1	(600)	ss	1,8
—	494,2	(433)	—	0,0
498,3	{ 496,8	{ (404) }	ss	{ 0,7
	{ 500,0	{ (422) }		{ 0,2
508,7	507,9	(215)	s	3,2
524,4	{ 523,6	{ (334) }	ss	{ 1,7
	{ 526,8	{ (532) }		{ 0,0
512,2	514,2	(611)	sss	0,4
—	536,8	(620)	—	0,2
547,1	547,9	(523)	mst	4,1
551,4	{ 550,5	{ (424) }	s	{ 1,1
	{ 553,6	{ (602) }		{ 1,5

K = Koinzidenz, *d* = diffus.

$10^2 \cdot \sin^2 \Theta$ gef.	$10^2 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. ber.
566,1	567,9	(541)	m	2,6
607,4	607,3	(622)	sss	1,5
—	615,2	(325)	—	0,1
—	621,5	(631)	—	0,0
—	631,0	(514)	—	0,0
636,1	634,7	(006)	sss	0,4
654,5	655,2	(613)	sss	0,4
661,1	661,5	(116)	sss	0,6
669,4	{ 668,2	{ (415)	ss	{ 1,0
	{ 671,0	{ (710)		{ 0,2
	{ 671,0	{ (550)		{ 0,0
690,5	688,4	(206)	sss	0,8
695,4	697,8	(640)	sss	0,5
708,1	{ 708,9	{ (543)	m d	{ 2,5
	{ 711,5	{ (444)		{ 1,0
727,0	728,9	(721)	ss	1,6
740,0	{ 738,3	{ (534)	ms	{ 0,9
	{ 741,5	{ (552)		{ 0,1
	{ 741,5	{ (712)		{ 1,9
—	742,0	(226)	—	0,0
—	762,6	(633)	—	0,0
766,4	{ 765,2	{ (604)	mst d	{ 3,3
	{ 766,7	{ (642)		{ 3,6
	{ 768,7	{ (316)		{ 0,7
778,1	{ 778,4	{ (730)	m d	{ 2,5
	{ 776,3	{ (435)		{ 0,0
—	818,9	(624)	—	0,3
828,0	828,0	$\alpha_1$ (525)	ms	3,2
832,0	{ 834,0	{ $\alpha_2$ (525)	ss	{ 1,6
	{ 834,6	{ $\alpha_1$ (651)		{ 0,4
—	838,6	$\alpha_2$ (651)	—	0,2
846,1	{ 847,0	{ $\alpha_1$ (732)	ms	{ 1,6
	{ 848,0	{ $\alpha_1$ (406)		{ 1,6
849,8	{ 851,0	{ $\alpha_2$ (732)	ss	{ 0,8
	{ 852,0	{ $\alpha_2$ (406)		{ 0,7
—	858,9	(800)	—	0,0
868,0	869,9	(723)	ss	2,2
872,7	874,0	$\alpha_1$ (336)	ms	3,2
873,5	878,9	$\alpha_2$ (336)	ss	1,5
887,5	888,0	$\alpha_1$ { (741)	mst	{ 1,1
		{ (811)		{ 3,5
891,8	892,2	$\alpha_2$ { (741)	s—ss	{ 0,5
		{ (811)		{ 1,7
—	903,1	(426)	—	0,0
—	912,6	(820)	—	0,2
927,7	{ 927,5	{ $\alpha_1$ (802)	m	{ 0,2
	{ 929,0	{ $\alpha_1$ (217)		{ 3,9
933,0	{ 932,0	{ $\alpha_2$ (802)	ss	{ 0,1
	{ 933,5	{ $\alpha_2$ (217)		{ 1,9
938,2	937,3	(615)	sss	0,7

$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. ber.
953,2	953,1	$\left\{ \begin{array}{l} (554) \\ (714) \end{array} \right\}$	sss <i>d</i>	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0 \\ 0,8 \end{array} \right\}$
962,9	964,0	$\alpha_1 (660)$	ms—s	2,6
968,0	969,1	$\alpha_2 (660)$	sss	1,3
975,0	$\left\{ \begin{array}{l} 975,2 \\ 978,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} (653) \\ (644) \end{array} \right\}$	ms <i>d</i>	$\left\{ \begin{array}{l} 1,0 \\ 1,6 \end{array} \right\}$

Als Röntgendiffraktionen errechnet sich unter Annahme eines vollständigen Gitters der erstaunlich hohe Wert von  $\rho_{\text{TiSb}_2} = 7,53 \text{ g/cm}^3$ , der über jenem von Antimon und natürlich auch erheblich über der interpolierten Dichte liegt. Als kürzeste Abstände ergeben sich in Å:

$$\text{Ti—Ti} = 2,90,$$

$$\text{Ti—Sb} = 2,90,$$

$$\text{Sb—Sb} = 2,97.$$

Zwei nächste Nachbarn: Sb—Sb befinden sich in einer Entfernung von 3,38 Å, sind also gegenüber dem einen Sb-Atom merklich weiter entfernt, so daß die Paarbildung ausgeprägt wird. Außerdem ist ein Sb von 4 + 4 Sb-Atomen entsprechend 3,55 bzw. 3,58 Å umgeben. Man findet durch die Sb-Paare wieder den Anschluß an die bei Disulphiden und Diphosphiden (bzw. ihren Homologen) auftretenden  $\text{S}_2(\text{Se}_2, \text{Te}_2)$ — $\text{P}_2(\text{As}_2, \text{Sb}_2)$ -Gruppen, die im Pyrit- bzw. Markasittyp vorkommen. Bei diesen sind allerdings die B—B-Abstände noch kürzer. Auf die Verwandtschaft zwischen C 16- und C 2-Typ wurde bereits von *H. J. Wallbaum*<sup>6</sup> aufmerksam gemacht. Je metallischer der Charakter des B-Atoms, um so mehr wird die höhere Koordination angestrebt. Der Existenzbereich des C 16-Gitters erstreckt sich demnach für  $\text{MB}_2$ -Verbindungen ( $M = \text{Übergangsmetall}$ ,  $B = \text{Metametal}^7$  oder Metalloid), was den B-Partner betrifft, auf die 3., 4. und 5. Gruppe.

*Die Phase TiSb.* Sie zeigt ihre hohe Stabilität in den gut durchgebildeten Kristallen sowie auch in den deutlichen Röntgenaufnahmen. Die Pulverdiagramme können mit einer hexagonalen Zelle indiziert werden, wobei

$$a = 4,06_2 k X \cdot E,$$

$$c = 6,29_3 k X \cdot E \text{ und } c/a = 1,55$$

ist. Die in der Tabelle 2 angeführte Auswertung und Berechnung der Intensitäten gibt die Bestätigung, daß es sich um den hier auch zu erwartenden B 8-Typ handelt. Als Röntgendiffraktion wurde  $\rho = 6,27 \text{ g/cm}^3$

<sup>6</sup> Z. Metallkunde 35, 200 (1943).

<sup>7</sup> Bezeichnung nach *W. Klemm*, siehe FIAT-Berichte, Anorg. Chemie 1949.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von TiSb und Intensitätsberechnung (Cu—K-Str.).

$10^3 \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. ber.
52,9	—	$\beta$ (10 $\bar{1}$ 1)	s	—
60,2	60,0	(0002)	sss	1,7
64,0	64,0	(10 $\bar{1}$ 1)	st	18,9
69,6	C 16	TiSb <sub>2</sub> (002) $\beta$ (211)	ss	—
84,5	C 16	TiSb <sub>2</sub> (211)	mst	—
88,4	—	$\beta$ (10 $\bar{1}$ 2)	s	—
96,5	C 16	TiSb <sub>2</sub> (112)	ss	—
109,2	109,0	(1012)	st—mst	8,6
122,6	C 16	TiSb <sub>2</sub> (202)	sss	—
134,3	C 16	TiSb <sub>2</sub> (310)	ss	—
147,0	147,0	(11 $\bar{2}$ 0)	mst	7,0
184,0	184,0	(1013)	mst	3,9
—	196,0	(20 $\bar{2}$ 0)	—	0,05
207,5	207,0	(11 $\bar{2}$ 2)	s	1,7
211,8	211,0	(20 $\bar{2}$ 1)	m	3,1
224,0	C 16	TiSb <sub>2</sub> (213)	m	—
240,2	240,0	(0004)	s	1,0
256,1	256,0	(20 $\bar{2}$ 2)	m	3,1
269,9	—	$\beta$ (20 $\bar{2}$ 3)	sss	—
282,4	C 16	TiSb <sub>2</sub> (402) (004)	ss	—
290,3 K	289,0	(1014) + $\beta$ (2131)	sss	0,1
309,5	C 16	TiSb <sub>2</sub> (332)	sss	—
331,4	331,0	(20 $\bar{2}$ 3)	ms	1,4
—	343,0	(2130)	—	0,05
358,0	358,0	(2131)	m	2,4
386,7	387,0	(11 $\bar{2}$ 4)	mst	2,7
402,9	403,0	(2132)	m	2,1
413,2	C 16	TiSb <sub>2</sub> (314) (512)	sss	—
423,5	424,0	(11 $\bar{1}$ 5)	s—ss	0,9
—	436,0	(20 $\bar{2}$ 4)	—	0,05
440,8	441,0	(3030)	s—ss	1,1
478,2	478,0	(2133)	m	1,6
501,7	501,0	(3032)	ss	0,4
533,1	—	$\beta$ (3141)	sss	—
541,8	540,0	(0006)	sss	0,1
571,3	571,0	(20 $\bar{2}$ 5)	ss	0,7
—	583,0	(2134)	—	0,05
588,5	588,0 } 589,0 }	(2240) } (1016) }	ms	{ 0,9 0,7

K = Koinzidenz, d = diffus.

$10^3 \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \sin^2 \theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. ber.
—	637,0	(3140)	—	0,05
652,0	648,0 } 652,0 }	(2242) } (3141) }	ms	{ 0,4 1,4
667,7	C 16	TiSb <sub>2</sub> (415)(710)(550)	sss	—
683,2	681,0 } 687,0 }	(3034) } (1126) }	ms <i>d</i>	{ 1,7 0,4
(680,8—685,7)	697,0	(3142)	s <i>d</i>	1,3
705,0	C 16	TiSb <sub>2</sub> (543)	sss	—
717,6	718,0	(2135)	ms <i>d</i>	1,4
736,3	736,0	(2026)	s <i>d</i>	0,7
760,5	C 16	TiSb <sub>2</sub> (642)(604)(633)	ss	—
772,3 <i>K</i>	772,0	(3143 + $\beta$ )(3251)	ms	1,5
783,9 <i>K</i>	784,0 } 784,0 }	(4040) } (1017) } + $\beta$ (0008)	ss	{ 0,05 0,8
799,5	799,0	(4041)	ss	0,8
828,0	828,0	(2244)	mst <i>d</i>	2,1
843,5	844,0	(4042)	ms <i>d</i>	0,8
871,6	877,0	(3144)	sss <i>d</i>	0,1
883,0	883,0	(2136)	mst	2,0
888,6	C 16	TiSb <sub>2</sub> (811)	sss	—
919,3	919,0	(4043)	ss	1,3
930,9	931,0 } 931,0 }	(3250) } (2027) }	s—ss	{ 0,05 1,4
944,7	944,2	$\alpha_1$ (3251)	m	2,2
949,4	949,0	$\alpha_2$ (3251)	ss	1,0
958,9	958,2	$\alpha_1$ (0008)	ss	0,5
962,9	963,3	$\alpha_2$ (0008)	sss	0,2

ermittelt. Da die Lage des homogenen Bereiches von TiSb aus metallographischen Untersuchungen nicht ganz zuverlässig war, kontrollierten wir diese durch Intensitätsberechnungen für teilweise Auffüllung der Ti-Atome (bis Ti<sub>2+1</sub>Sb<sub>2</sub>) sowie auch für eine Defektstruktur (bis Ti<sub>2-2/3</sub>Sb<sub>2</sub>), indem vorausgesetzt wurde, daß Ti und Sb bezüglich der Plätze nicht austauschbar sind. Beide Möglichkeiten scheiden jedoch eindeutig aus. Ein röntgenographisch feststellbarer Homogenitätsbereich fehlt merkwürdigerweise ebenso wie bei TiSb<sub>2</sub>, obzwar bei dem benachbarten TiTe sogar ein lückenloser Übergang von TiTe (B 8) zu TiTe<sub>2</sub> (C 6) erfolgt<sup>8</sup>. Andererseits sieht man bei einem Vergleich mit Cr (Mn, Fe, Co, Ni) Sb, daß die Neigung zur Auffüllung bereits bemerkbar wird. Damit wird die Stabilität bei 50 At.-% wahrscheinlich. Gemäß der Stellung

<sup>8</sup> P. Ehrlich, Habil.-Arbeit 1945, Danzig.

der beiden Partner findet man, wenn wir  $\text{TiSb}$  den Phasen  $\text{VTe}$  (1,61) und  $\text{Mn Sb}$  (1,40) gegenüberstellen, ein mittleres Achsenverhältnis, das im B 8-Typ ein sinnfälliger Ausdruck für Zusammensetzung und Art der Komponenten ist<sup>9, 10</sup>.

Als interatomere Abstände errechnet man in Å:

$$\text{Ti—Ti} = 3,15,$$

$$\text{Ti—Sb} = 2,82,$$

$$\text{Sb—Sb} = 3,92.$$

Der große Abstand zwischen den Metallatomen deutet auf nur schwache homöopolare Zusatzkräfte  $\text{Ti—Ti}$  im Sinne *Klemms*.

Die analogen Phasen treten im System  $\text{Ti—Bi}$  nicht auf.

### Zusammenfassung.

Das System Titan—Antimon wurde bis etwa 60 Gew.-% Ti röntgenographisch, gefügeanalytisch sowie teilweise durch thermische Analyse untersucht.

Antimon löst Titan praktisch nicht.

Es konnten folgende Phasen mit engem Homogenitätsbereich festgestellt werden:  $\text{TiSb}_2$ ,  $\text{TiSb}$  und mindestens eine Ti-reichere Phase. Auf der Sb-Seite ist das Zustandsdiagramm ähnlich wie  $\text{Cr—Sb}$  aufgebaut.

Die Kristallstrukturen von  $\text{TiSb}_2$  (C 16-Typ) und  $\text{TiSb}$  (B 8-Typ) wurden bestimmt. Die Achsen sind:  $a = 6,65_3 k X \cdot E$ ,  $c/a = 0,87_3$  bzw.  $4,06_2 k X \cdot E$  und  $c/a = 1,55$ .

Die beiden Phasen werden mit Rücksicht auf ihre Nachbarphasen gleicher Struktur erörtert.

Den Treibacher Chemischen Werken A. G. sagen wir an dieser Stelle für wertvolle Unterstützung unseren besten Dank.

<sup>9</sup> *F. Laves* und *H. J. Wallbaum*, *Z. angew. Mineral.* 4, 17 (1941).

<sup>10</sup> *H. Nowotny*, *K. Schubert* und *U. Dettinger*, *Z. Metallforsch.* 1, 137 (1946).