

Untersuchungen im System Titan—Blei.

Von

H. Nowotny und J. Pesl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 11. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Als weiterer Beitrag über den Aufbau von Titanlegierungen¹ wurde das Paar Titan—Blei mikroskopisch und röntgenographisch studiert. Die Herstellung der Legierungen aus reinem Titan (Degussa) und reinstem Blei erfolgte in der gleichen Weise wie bereits beschrieben¹. Ein Angriff auf die Pythagorasröhrchen konnte nicht beobachtet werden. Die Proben waren allerdings merklich von Mikrolunkern durchsetzt. Die Ti-Pb-Legierungen hatten metallisch glänzendes Aussehen und wiesen nur selten einen ganz schwachen Oxyd- bzw. Nitridbelag auf.

Ein Teil der Proben wurde sowohl in stark abgeschrecktem wie in langsam abgekühltem Zustand untersucht. Der maximale Ti-Gehalt, der nach der Röhrchenmethode ohne Schwierigkeiten erreicht werden konnte, betrug 62,5 Gew.-% Ti. Die röntgenographische Identifizierung zeigte, daß bis zu dieser Konzentration lediglich eine einzige Ti-reiche Phase neben Blei auftritt. Nach der Titanseite zu bleiben die Verhältnisse vorerst noch ungeklärt.

Wir fanden, daß Proben nahe der Zusammensetzung Ti_4Pb mikroskopisch weitgehend homogen sind. Röntgenographisch sieht man allerdings auch noch bei 53,5% Ti Spuren von Blei, doch dürfte es sich dabei um nicht völlig abreagiertes Blei handeln, das ein außerordentlich gutes Streuvermögen besitzt. Ferner ist ein Ausseigern des niedrig schmelzenden Bleis nicht ganz hintanzuhalten.

Die bezüglich der Linienlage vollkommen übereinstimmenden Debye-diagramme bei den verschiedenen Legierungen deuten, von den Pb-Linien abgesehen, auf eine dem reinen Titan ganz ähnliche Struktur hin mit dem Unterschied, daß zahlreiche schwache Interferenzen neben den

¹ H. Nowotny und J. Pesl, *Mh. Chem.* **82**, 336 (1951).

charakteristischen Linien der dichten Packung erscheinen. Ein Diagramm der Legierung mit 62,5 Gew.-% Ti gibt nachstehende Auswertung (Tabelle 1); die Pulveraufnahme läßt sich einwandfrei mit einer hexagonalen Elementarzelle:

$$a = 2 a' = 5,97_3 k X \cdot E, \quad c/a = 0,809_6$$

$$c = 4,83_6 k X \cdot E, \quad c/a' = 1,619_2$$

indizieren.

Die stärksten Reflexe können jedoch auch mit a und c indiziert werden, das heißt es liegt eine Überstruktur der hexagonalen Packung nach $2 a' = a$ vor. Das Gitter ist daher offensichtlich isotyp mit $D 0_{19}^2$.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme der Ti—Pb-Phase mit Intensitätsberechnung (ohne Absorption).

10^3 sin. ² θ gef.	10^3 sin. ² θ ber.	Index	Int. gesch.	Int. gef.	10^3 sin. ² θ gef.	10^3 sin. ² θ ber.	Index	Int. gesch.	Int. gef.
21,9	22,2	(10 $\bar{1}0$)	s	11,4	266,8	266,4	(22 $\bar{4}0$)	m	8,9
39,1	—	β (10 $\bar{1}1$)	—	—	288,7	288,6	(31 $\bar{4}0$)	sss	0,7
47,6	47,6	(10 $\bar{1}1$)	mst	27,5	—	—	(30 $\bar{3}2$);	—	—
67,0	66,6	(11 $\bar{2}0$)	ms	12,1	301,4	301,4	β (22 $\bar{4}2$)	s K	1,2
72,8	—	β (20 $\bar{2}0$)	ss	—	314,3	314,0	(31 $\bar{4}1$)	s	3,8
84,5	—	β (00 $\bar{0}2$)	sss	—	317,6	317,4	(20 $\bar{2}3$)	mst d	9,9
88,9	88,8	(20 $\bar{2}0$)	m	13,4	355,5	355,2	(40 $\bar{4}0$)	sss	1,4
93,4	—	β (20 $\bar{2}1$)	m—ms	—	368,0	368,0	(22 $\bar{4}2$)	mst	9,9
101,7	101,6	(00 $\bar{0}2$)	m—mst	14,3	—	—	(40 $\bar{4}1$)	—	7,4
114,7	114,2	(20 $\bar{2}1$)	sst	53,4	382,4	{ 380,6	(21 $\bar{3}3$)	mst d	{ 2,7
123,8	123,8	(10 $\bar{1}2$)	ss	2,5	390,9	390,2	(31 $\bar{4}2$)	sss	0,9
136,7	—	β (11 $\bar{2}2$)	sss	—	406,3	406,4	(00 $\bar{0}4$)	ss	1,5
147,7	—	β (21 $\bar{3}1$)	sss	—	—	—	(32 $\bar{5}0$)	—	0,4
—	—	(21 $\bar{3}0$);	—	—	—	—	(30 $\bar{3}3$)	—	0
155,2	155,4	β (20 $\bar{2}2$)	s K	1,9	—	—	(10 $\bar{1}4$)	—	0,4
168,0	168,2	(11 $\bar{2}2$)	s—ms	6,2	447,7	447,2	(32 $\bar{5}1$)	ss	2,2
181,3	180,8	(21 $\bar{3}1$)	m	9,1	456,4	456,8	(40 $\bar{4}2$)	ss	1,8
190,8	190,4	(20 $\bar{2}2$)	ms—m	7,9	466,9	466,2	(41 $\bar{5}0$)	ss—sss	1,4
199,1	199,8	(30 $\bar{3}0$)	ss	2,6	473,8	473,0	(11 $\bar{2}4$)	ss—sss	1,4
216,1	—	β (22 $\bar{4}0$)	ss	—	—	—	(41 $\bar{5}1$)	—	0
—	225,2	(30 $\bar{3}1$)	—	0	493,0	493,2	(20 $\bar{2}4$)	ss	1,7
250,8	250,8	(10 $\bar{1}3$)	ss	2,7	517,4	517,2	(31 $\bar{4}3$)	ss	1,8
—	—	(21 $\bar{3}2$);	—	—	—	—	(32 $\bar{5}2$);	—	—
257,6	257,0	β (20 $\bar{2}3$)	ss K	1,7	526,2	523,4	β (42 $\bar{6}1$)	sss K	0,6

² Bezeichnung nach Strukturbericht.

Fortsetzung der Tabelle 1.

10^3 $\sin^2 \Theta$ gef.	10^3 $\sin^2 \Theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. gef.	10^3 $\sin^2 \Theta$ gef.	10^3 $\sin^2 \Theta$ ber.	Index	Int. gesch.	Int. gef.
550,5	—	β (2244)	sss	—	783,9	783,6	(5053)	sss	1,0
—	555,0	(5050)	—	0,2	790,4	789,8	(5162)	ss	0,7
—	561,8	(2134)	—	0,6			(2135)		
567,9	567,8	(4152)	ss	2,3	799,5	799,2	(6060)	s—ss	3,3
582,5	580,4	(5051)	m d	0,9	—	821,4	(4370)	—	0,4
	583,8	(4043)					4,4	—	824,6
—	599,4	(3360)	—	0,6	828,0	828,2	(3254)	sss	0,7
606,5	606,2	(3034)	sss	1,1	—	834,8	(3035)	—	0
621,0	621,6	(4260)	sss	1,4	847,3	846,8	(4371)	mst d	2,4
647,9	647,0	(4261)	mst d	8,5			—		
	650,4	(3253)			1,7	—		865,8	(5270)
—	656,6	(5052)	—	0,3	870,4	872,6	(4154)	—	3,3
657,8	657,2	(1015)	sss	0,8	—	891,2	(5271)	—	0
672,6	672,8	(2244)	m-ms	5,8	900,4	900,8	(6062)	m d	9,3
688,1	688,2	β (5160);	sss K	0,3	915,5	914,4	(0006)	s d	1,7
		β (4263)					916,8		
—	694,8	(4153)	—	0	923,1	923,0	(4372)	s	1,1
695,4	695,0	(3144)	sss	0,6			923,6		
701,8	701,0	(3362)	sss	1,2	—	936,6	(1016)	—	0,6
713,7	713,6	(5161)	sss	1,8	954,6	954,6	(6170)	sss	0,7
723,9	723,2	(4262)	m d	3,0	961,6	961,4	(5054)	sss	0,8
	723,8	(2025)					4,5	968,0	967,4
733,2	—	β (6062)	sss	—	980,1	980,0	(6171)	m	6,6
762,0	761,6	(4044)	sss	1,6			981,0		

 K = Koinzidenz, d = diffus.

Als pyknometrische Dichte wurde 7,27 g/cm ermittelt und dies gibt, wenn wir an Stelle von Ti_3Pb mit Ti_4Pb gemäß $Ti_3(Pb_{0,8}Ti_{0,2})$ rechnen, $Z = 2,0$. Ein ganz analoger Fall liegt in der Phase $Mn_{11}Sn_3$ vor³, die ebenfalls in dieser Struktur kristallisiert. Die Verwandtschaft ist eine sehr weitgehende, wenn man die Reihe $Ti-V-Cr-Mn-Fe-Co-Ni$ einerseits und die homologen Metalle $Sn-Pb$ andererseits betrachtet. Bei der gleichfalls isotypen Struktur Ni_3Sn , die sich folgerichtig an $Ti_3(Ti_{0,2}Pb_{0,8})$ und $Mn_3(Mn_{0,15}Sn_{0,85})$ anschließt, haben wir das Idealverhältnis A_3B erreicht. Mit den Punktlagen der Raumgruppe D_{6h}^4

³ H. Nowotny und K. Schubert, Z. Metallforsch. 1, 17 (1946).⁴ H. Dehlinger, Z. anorg. allg. Chem. 194, 223 (1936).

6 Ti in 6 h) $x, 2x, 1/4; 2\bar{x}, \bar{x}, 1/4; x, \bar{x}, 1/4; \bar{x}, 2\bar{x}, 3/4; 2x, x, 3/4; \bar{x}, x, 3/4; 0,4$ Ti und 1,6 Pb statistisch,

in 2 c) $1/3, 2/3, 1/4; 2/3, 1/3, 3/4$

ergibt sich für einen Parameter $x = 5/6$ (Idealparameter der dichten Packung) gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten (Tabelle 1). Die Intensitäten wurden ferner für eine Idealzusammensetzung (Ti_3Pb) und verschiedene Parameter ermittelt, doch treten dann in allen Fällen merkliche Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung auf. Die verschiedenen Parameter der DO_{19} -Struktur werden neuerdings von E. Hellner⁵ erörtert.

Als kürzeste Abstände errechnen sich: 2,97 bzw. 2,99 Å. Entsprechend den Radien von Ti und Pb für 12er Koordination (1,45; 1,75) würde dies für eine schwache Kontraktion in der Phase Ti_4Pb sprechen. Die ganzen Ergebnisse sind aber auch mit einer etwas Ti-reicheren Zusammensetzung (etwa Ti_5Pb) verträglich. Man erkennt bereits aus den Gitterkonstanten, daß die Zelle von Ti_4Pb wegen des größeren Pb-Radius gegenüber dem Ti-Gitter aufgeweitet ist.

Interessant wäre die Kenntnis der Ti-reichen Seite, ob festes Titan merkliche Mengen an Blei aufnimmt, so daß die Überstruktur, ähnlich wie bei Mg—Cd⁴, aus einer Mischkristallreihe gebildet wird oder ob Ti_4Pb , wie dies auch bei Mn—Sn vorliegt, stets durch einen heterogenen Bereich vom Ti—Mk getrennt ist.

Die entsprechende Phase im System Ti—Bi, die bis etwa 54 Gew.-% Ti ebenfalls als einzige intermediäre Kristallart auftritt, hat ein dem Ti_4Pb ganz ähnliches Diagramm, doch besitzt sie offensichtlich eine geringere als hexagonale Symmetrie.

Zusammenfassung.

Im System Ti—Pb wurden Legierungen bis zu Gehalten von 62,5% Ti hergestellt. Eine röntgenographische Untersuchung ergibt den Nachweis einer Phase mit DO_{19} -Typ. Ihre Zusammensetzung dürfte etwa bei Ti_4Pb liegen. Im System Ti—Bi ist die analoge Kristallart strukturell eng verwandt, aber von niedrigerer Symmetrie.

Die dazu isotypen Kristallarten verwandter Systeme werden in diesem Zusammenhang diskutiert.

Weitere Phasen außer den Reinkomponenten wurden nicht gefunden.

Den Treibacher Chemischen Werken A. G. sagen wir hier unseren besten Dank.

⁵ E. Hellner, Z. Metallkde. **41**, 401 (1950).