

Neue Vertreter ternärer Verbindungen mit C 1-Struktur.

Von

H. Nowotny und B. Glatzl.

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In mehreren Arbeiten¹ wurde über Verbindungen vom Typ ABC (C = P, As, Sb, Bi) mit Flußspatstruktur berichtet. Weitere derartige Phasen konnten nunmehr in den Systemen: Ni-Mg-Sb, Ni-Mg-Bi, Cu-Mn-Sb und Co-Mn-Sb gefunden werden, wozu bemerkt sei, daß noch viele andere analog gebaute ABC-Verbindungen bestehen dürften. Nach der bisher angewendeten Stabilitätsregel für derartige Phasen sollten z. B. ein einwertiger sowie ein zweiwertiger elektropositiver Partner mit einem dreiwertig negativen Element kombiniert werden (Valenzgedächtnis). In engem Zusammenhang mit der abnehmenden Polarität der Partner steht — wie seinerzeit gezeigt wurde — die verschiedenartige Anordnung bzw. die Auffüllung durch Einbau eines weiteren flächenzentrierten Gitters in die C 1-Struktur, wobei unter gleichzeitiger Erhöhung der mittleren K. Z. auf 8 der *Heusler*-Typ entsteht. Im Fall der von P. Rahlfs² untersuchten Phase im System Ni-Mg-Sb wird z. B. die Zusammensetzung einer ternären Phase zu etwa $\text{Ni}_{1,3}\text{Mg}_{0,8}\text{Sb}$ angegeben, diese aber dort dem *Heusler*-Typ zugeordnet. Das Bestehen dieser Verbindung führt auf eine Verallgemeinerung der obigen Regel bezüglich der Wahl der elektropositiven Partner. Entsprechend der nicht mehr so ausgeprägten Elektrovalenz, wie dies etwa bei LiMgAs der Fall ist, befindet sich bei CuMgSb nicht mehr das negativ polarisierte Sb-Atom (Ion) zwischen einem Cu- und einem Mg-Atom. In ähnlicher Weise dürften auch die Verhältnisse bei CuMgSn liegen, das ebenfalls zum *Heusler*-Typ in der Literatur gerechnet wurde³. Neuer-

¹ Vgl. etwa H. Nowotny und B. Glatzl, *Mh. Chem.* **82**, 720 (1951).

² P. Rahlfs, *Metallwirtsch.* **16**, 640 (1937).

³ F. Laves, in *J. D-Ans* und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker.

dings wird aber für diese Verbindung der C 1-Typ angegeben⁴. Man erkennt auch aus diesem Beispiel die Ausdehnung des Stabilitätsbereiches der C 1-Struktur hinsichtlich der beteiligten Partner. Reicht die metallische Bindung nicht aus, um für eine Phase vom allgemeinen Typ ABC (C = Metametalloide oder Metalloide) eine mittlere Ser-Koordination aufrechtzuerhalten, so ergeben sich in der nächstfolgend niedrigeren Koordination entweder der aufgefüllte B 8-Typ, der aber bei einem an 1,22 angenäherten Achsenverhältnis c/a bereits wieder zu einer ungefähren K. Z. = 8 führt, der C 1- oder der C 38-Typ. Tatsächlich treten beide in den untersuchten Systemen auf. Der unmittelbare, seinerzeit vermutete Übergang vom C 1-Typ zum Heusler-Typ wurde kürzlich im System Ni-Mn-Sb gefunden⁵.

Nachstehend teilen wir die Ergebnisse über Untersuchungen an den Phasen NiMgSb, NiMgBi, CuMnSb und CoMnSb mit. Die Verbindungen NiMgSb bzw. NiMgBi sind analog den in den Systemen: Cu-Mg-Sb(Bi) auftretenden ternären Phasen gebaut. Der Austausch von Cu durch Ni ist raumchemisch naheliegend und, da bei CuMgSb und CuMgBi der Valenzcharakter nur mehr formal erfüllt sein kann, bedeutet die Stabilisierung der C 1-Typs in der entsprechenden Ni-Verbindung keine besondere Überraschung. Der Austausch von Mg durch Mn in der Verbindung CuMnSb läßt sich valenzchemisch ohne weiteres verstehen. Ein Abweichen vom allgemeinen Verhalten kann man bei CoMnSb erwarten, da gegenüber CuMgSb beide elektropositiven Elemente durch andere ersetzt sind.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgte durch Schmelzen der stöchiometrisch eingewogenen Komponenten in abgeschlossenen Pythagorastiegeln bei etwa 1400° C. Die Röhren wurden zwecks Homogenisierung bei der Schmelztemperatur kräftig geschüttelt. Sie kühlten im Ofen langsam ab. Um bessere Röntgenogramme zu erhalten, wurde ein Teil der Proben rekristallisiert. In einigen Systemen wurden ferner Proben hergestellt, die auf dem Schnitt zwischen C und der Zusammensetzung AB lagen.

Die Verbindung NiMgSb. Sie war von blauvioletter Farbe und hatte nur mäßig metallischen Charakter. Eine Pulveraufnahme der Ni-Mg-Sb-Probe liefert das typische Interferenzbild für eine C 1-Struktur. Die Auswertung in nachstehender Tabelle I führt auf eine Gitterkonstante von:

$$a_w = 6,03_6 \text{ k X} \cdot E.$$

Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem für „Ni₂MgSb“ gefundenen Wert von 6,05 k X · E.

⁴ Ber. Akad. Wiss. UdSSR. 75, 205 (1950).

⁵ L. Castellitz, Mh. Chem. 82, 1059 (1951). Nach freundlicher Mitteilung wurde der C 1-Typ bei CuMnSb auch von Frau Dr. Castellitz gefunden.

Tabelle 1. Auswertung der Pulveraufnahmen von NiMgSb und NiMgBi: Cu-K-Strahlung.

Index	NiMgSb				NiMgBi			
	sin ² Θ beob.	sin ² Θ ber.	Int. beob.	Int. ber.	sin ² Θ beob.	sin ² Θ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(111)	0,049	0,0488	mst	27,0	0,046	0,0469	st	76,5
(200)	0,065	0,0650	ms	6,8	0,063	0,0625	m	31,4
(220)	0,130	0,1301	st	33,6	0,125	0,1250	st	69,5
(311)	0,178	0,1789	mst	11,8	0,172	0,1719	mst	36,8
(222)	0,195	0,1951	s	2,0	0,188	0,1876	s	8,6
(400)	0,260	0,2602	ms	5,3	0,250	0,2501	s	11,3
(331)	0,309	0,3090	ms	4,5	0,297	0,2970	s	14,9
(420)	0,325	0,3252	ms	2,3	0,312	0,3126	s	10,9
(422)	0,390	0,3903	mst	10,3	0,376	0,3751	ms	23,2
(511, 333)	0,439	0,4390	ms	3,5	0,422	0,4220	s	11,6
(440)	0,520	0,5210	ms	3,4	0,500	0,5002	s	7,8
(531)	0,569	0,5691	ms	4,1	0,547	0,5471	ms	12,7
(600, 442)	0,585	0,5851	s	1,1	0,563	0,5627	ms	6,2
(620)	0,649	0,6504	m	6,2	0,626	0,6252	ms	13,3
(533)	0,698	0,6992	ss	2,1	0,672	0,6721	s	6,2
(622)	0,716	0,7155	—	1,0	0,688	0,6877	s	4,9
(444)	0,781	0,7805	s	2,3	0,752	0,7502	s	4,7
(711, 551)	0,828	0,8293	ms	5,0	0,798	0,7972	m	12,2
(640)	0,845	0,8458	s	1,3	0,812	0,8128	s	3,4
(642)	0,910	0,9106	mst	19,7	0,875	0,8753	mst	38,8
(731, 553)	0,959	0,9590	m	10,2	0,922	0,9222	mst	25,6

Zu der Auswertung ist zu bemerken, daß neben der Flußspatphase noch eine NiSb-reiche Phase mit B 8-Struktur in ganz geringer Menge vorhanden war. Dies deutet darauf hin, daß die C I-Verbindung keinesfalls weniger als 33,3 At.-% Mg enthält. Im übrigen ergibt sich aus den Intensitätsberechnungen für einerseits verschiedene Anordnungen im C I-Typ (Sb in 000, zyklisch vertauschbar und Mg in 000, zyklisch vertauschbar) sowie für den Heusler-Typ andererseits überhaupt keine Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten. Vollkommen wird dagegen der Gang der Intensitäten wiedergegeben, wenn man wie bei CuMgSb die Ni-Atome in 000, zyklisch vertauschbar, Mg in 1/4, 1/4, 1/4, zyklisch vertauschbar und Sb in 3/4, 3/4, 3/4, zyklisch vertauschbar setzt.

Die Verbindung NiMgBi. Legierungen im System Ni-Mg-Bi waren bei der Zusammensetzung ABC weitgehend einheitlich und das Debyeogramm weist, von einigen Bi-Linien abgesehen, wieder die typischen C I-Interferenzen auf.

Die Gitterkonstante beträgt hier:

$$a_w = 6,15_4 \text{ k X} \cdot E.$$

Die Auswertung ist ebenfalls aus Tabelle 1 zu entnehmen und man erhält dabei bezüglich der Intensitäten eine sehr gute Übereinstimmung mit der Beobachtung, wenn man eine Verteilung analog CuMgBi annimmt, also mit Ni in 000, zyklisch vertauschbar, Mg in 1/4, 1/4, 1/4, zyklisch vertauschbar und Bi in 3/4, 3/4, 3/4, zyklisch vertauschbar. Bei diesen angeführten Vertretern Cu(Ni)MgSb(Bi) herrscht offenbar das geometrische Bauprinzip (kleines Atom zwischen den zwei größeren) vor; dies beweist aber die bereits recht geringe Polarität⁶. Was die anderen Anordnungen betrifft, so gilt das gleiche wie bei NiMgSb.

Die Verbindung CuMnSb. Das Gefüge einer Probe gemäß der Zusammensetzung ABC im System Cu-Mn-Sb zeigt fast völlige Homogenität. Man sieht neben der graublauen Grundmasse nur in geringsten Mengen eine orangefarbene, stark Cu-haltige Kristallart. Die Pulveraufnahme zeigt eindeutig den C 1-Typ mit⁵:

$$a_w = 6,05_4 k X \cdot E.$$

Ihre Auswertung erfolgt in Tabelle 2 und führt auf folgende Verteilung: Cu in 000, zyklisch vertauschbar, Mn in 1/4, 1/4, 1/4, zyklisch vertauschbar, Sb in 3/4, 3/4, 3/4, zyklisch vertauschbar, wozu zu bemerken ist, daß man zwischen dieser Anordnung und einer solchen, bei welcher die Cu- und Mn-Atome vertauscht sind, nicht unterscheiden kann. Die erstgenannte Verteilung verdient den Vorzug, weil man bei einer möglichen Auffüllung des vierten flächenzentrierten Gitters durch Kupfer zwangsläufig zum Heusler-Typ gelangt. Diese bezüglich der mehr elektropositiven bzw. elektronegativen Partner unsymmetrische Anordnung ist — wie man heute erkennt — eine Voraussetzung für die mögliche Auffüllung des C 1-Typs zum Heusler-Gitter.

Die Verbindung CoMnSb. Ihr Röntgenogramm zeigt lediglich Interferenzen, die sich mit einer kfz. Zelle und einer Gitterkonstante von

$$a_w = 5,88_8 k X \cdot E$$

indizieren lassen. Dieser Wert ist merkwürdigerweise noch kleiner als die Gitterkonstante von NiMnSb, obwohl das Co-Atom einen etwas größeren Radius als das Ni-Atom besitzt. Man kann aber dieses Verhalten durch einen verschiedenen Auffüllungsgrad erklären.

Eigenartig ist das Ergebnis der Intensitätsberechnungen. Eine befriedigende Übereinstimmung mit der beobachteten Intensitätsfolge wurde nur unter der Annahme erreicht, daß Co in 000, zyklisch vertauschbar, sitzt, während die Plätze 1/4, 1/4, 1/4, zyklisch vertauschbar, und 3/4, 3/4, 3/4, zyklisch vertauschbar, statistisch von Mn- und Sb-Atomen besetzt sind (Tabelle 2). Allerdings ist die Möglichkeit: Mn in 000, zyklisch vertauschbar, bzw. Co und Sb über die anderen Plätze

Tabelle 2. Auswertung der Pulveraufnahmen von CuMnSb und CoMnSb: Cu-K-Strahlung.

Index	CuMnSb				CoMnSb			
	sin ² Θ beob.	sin ² Θ ber.	Int. beob.	Int. ber.	sin ² Θ beob.	sin ² Θ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(111)	0,048	0,0484	m	18,0	0,050	0,0512	s	7,4
(200)	0,064	0,0646	m	13,0	0,068	0,0683	m	14,0
(220)	0,129	0,1292	st	41,5	0,137	0,1367	st	38,0
(311)	0,178	0,1776	m	8,5	0,188	0,1878	s	2,8
(222)	0,194	0,1938	s	4,2	0,205	0,2049	s	3,4
(400)	0,259	0,2584	ms	7,0	0,273	0,2732	ms	6,1
(331)	0,307	0,3068	s	3,2	0,325	0,3244	s	1,1
(420)	0,323	0,3228	s	4,0	0,342	0,3415	ms	3,9
(422)	0,388	0,3875	mst	13,5	0,410	0,4097	m	12,2
(511, 333)	0,436	0,4360	s	2,5	0,461	0,4610	ss	0,9
(440)	0,517	0,5167	s	4,7	0,547	0,5463	ms	4,2
(531)	0,565	0,5650	s	2,7	0,597	0,5976	ss	0,9
(600, 442)	0,581	0,5812	ss	2,3	0,615	0,6147	s	2,5
(620)	0,647	0,6457	m	8,3	0,682	0,6829	ms	8,0
(533)	0,694	0,6943	sss	1,3	0,735	0,7341	sss	0,4
(622)	0,711	0,7105	ss	2,0	0,751	0,7512	ss	2,2
(444)	0,775	0,7750	s	3,0	0,820	0,8195	ss	3,1
(711, 551)	0,823	0,8235	s	3,2	0,870	0,8707	sss	1,3
(640)	0,838	0,8395	ss	2,4	0,887	0,8878	ss	3,2
(642)	0,903	0,9042	st	26,3	0,956	0,9561	mst	35,2
(731, 553)	0,953	0,9527	ms	8,9				

statistisch verteilt, hievon nicht unterscheidbar. Dagegen lassen sich alle übrigen Kombinationen ausschließen, ebenso der mögliche *Heusler*-Typ.

Diese statistische Verteilung des quasi-elektropositiven Partners mit dem mehr elektronegativen Element liefert einen weiteren Hinweis auf die immer stärkere Aufhebung der Polarität in solchen Gittern.

Wahrscheinlich bestehen solche ternäre C 1-Typen auch in den Systemen Cu-Mn-Bi, Cu-Cr-Sb.

Zusammenfassung.

NiMgSb, NiMgBi, CuMnSb und CoMnSb kristallisieren im C 1-Typ. Die Gitterkonstanten sind: $a_0 = 6,036; 6,154; 6,054$ und $5,88, k X \cdot E$.

Die Verteilung bei den ersten drei Verbindungen entspricht jener bei CuMgSb. Bei CoMnSb tauschen Mn und Sb statistisch aus.