

# Kristallstruktur von $Mn_5Ge_3$ und einiger ternärer Phasen mit zwei Übergangselementen.

Von

L. Castelliz.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.  
(Eingelangt am 9. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

Eine Reihe von Legierungen der Zusammensetzung  $M_I M_{II} X$  (M ist ein Übergangsmetall Mn bis Ni, X ist Ge, Sn oder Sb) werden hergestellt und röntgenographisch untersucht. In einigen Fällen werden benachbarte Konzentrationsbereiche bzw. der Übergang zu den binären Grenzphasen näher untersucht.

$Mn_5Ge_3$  ist vom  $D 8_8$ -Typ.

$NiMnGe$ ,  $CoMnGe$ ,  $FeMnGe$  kristallisieren in einem metallisch vollständig aufgefüllten  $B 8$ -Gitter. Der Übergang von der binären  $B 8$ -Phase erfolgt zweiphasig.

Die  $B 8$ -Phasen  $NiFeGe$  und  $CoFeGe$  hingegen sind Mischkristalle zwischen den entsprechenden binären Phasen.

Die  $B 8$ -Phasen  $NiCoSn$  und  $NiCoSb$  haben einen hohen Fehl Ordnungsgrad.

Bei der Zusammensetzung  $CoMnSn$  existiert ein Flußspatgitter, das bei metallischer Auffüllung zu  $Co_2MnSn$  kontinuierlich in ein *Heusler*-Gitter übergeht. Im analogen Ni-System existiert zwar das *Heusler*-Gitter bei  $Ni_2MnSn$ , nicht aber das Flußspatgitter bei „ $NiMnSn$ “.

Im Rahmen von Untersuchungen über die magnetische Wechselwirkung von Übergangselementen unter Vermittlung von Elementen aus den Gruppen  $3b$  bis  $5b$  wurde die Struktur von folgenden Phasen bestimmt:  $NiMnGe$ ,  $CoMnGe$ ,  $FeMnGe$ ;  $NiFeGe$ ,  $CoFeGe$ ;  $Mn_5Ge_3$ ;  $NiCoSb$ ,  $NiCoSn$ ;  $Ni_2MnSn$ ,  $Co_2MnSn$ ,  $CoMnSn$ .

Die Untersuchungen verfolgten die Absicht, die Änderung einer Struktur beim Ersatz einzelner Komponenten M und X festzustellen, bzw. isotype Phasen aufzusuchen, um an ihnen den Gang von *Curie*-Temperatur und Sättigungsmagnetisierung verfolgen zu können. Die Umgebung der Phasen in den einzelnen Systemen wurde deshalb nur soweit untersucht, als sie für gewisse Übergänge aufschlußreich schien.

*Ausgangsmaterialien:*

Mn	Elektrolytmangan 99,9% rein, Dr. W. Franke, Frankfurt/M.
Fe	Pulver p. A. „Merck“.
Co	grobkörnig „Kahlbaum“.
Ni	Pulver 99,8% rein, Dr. W. Franke, Frankfurt/M.
Ge	Vakuum-erschmolzen, Dr. W. Franke, Frankfurt/M.
Sn	Banka, 99,95% rein.
Sb	p. A. „Kahlbaum“.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen (Parallelproben, zum Teil auch durch Sintern) der Komponenten in Schiffchen aus MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gepreßt und gebrannt) unter zerlegtem Ammoniakgas hergestellt und 2 bis 3 Stdn. unterhalb der Schmelztemperatur homogenisiert. Dabei trat kein nennenswerter Gewichtsverlust auf.

## I. Legierungen mit Ge.

NiMnGe, CoMnGe und FeMnGe kristallisieren im aufgefüllten B 8-Typ. Der Einbau der Metallatome I. Art erfolgt bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung M<sub>2</sub>X. Diese existiert — im Gegensatz zu den binären Legierungen mit Ge — auch bei Zimmertemperatur. Während von *Laves* und *Wallbaum*<sup>1</sup> die metallreichste Ge-Verbindung Ni<sub>1,86</sub>Ge nur durch Abschrecken erhalten werden konnte, erwiesen sich diese Legierungen auch nach langsamer Abkühlung als röntgenhomogen mit keiner oder höchstens zwei sehr schwachen Fremdlinien.

Aus der im Auftriebsverfahren bestimmten Dichte ergibt sich eine Besetzung von 1,8 Molekülen pro Zelle für NiMnGe, das Gitter weist also Lücken auf, die sich — wie sich aus der späteren Intensitätsdiskussion ergibt — gleichmäßig auf die drei Teilgitterplätze verteilen.

NiFeGe und CoFeGe sind ebenfalls vom B 8-Typ, jedoch ist letztere Legierung nach langsamer Abkühlung nur angenähert homogen. Bei „NiCoGe“ aber kann die Zusammensetzung der B 8-Phase auch nicht näherungsweise angegeben werden. Abschreckversuche wurden nicht durchgeführt:

Für die Elementarzellen ergeben sich folgende Abmessungen:

Tabelle 1. Gitterabmessungen der ternären B 8-Phasen in *k X E*; Meßgenauigkeit 0,5<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	Zellvolumen in <i>k X E</i> <sup>3</sup>
NiMnGe . . . .	4,058	5,381	1,326	76,7
CoMnGe . . . .	4,034	5,241	1,299	73,9
FeMnGe . . . .	4,096	5,213	1,273	75,7
NiFeGe . . . .	4,008	5,072	1,266	70,6
CoFeGe . . . .	3,970	5,019	1,264	68,5

<sup>1</sup> *F. Laves* und *H. J. Wallbaum*, Z. angew. Mineral. 4, 17 (1941/42).

Den Gang der Achsen und Achsenverhältnisse in den unter den gleichen Abkühlungsverhältnissen hergestellten binären *B* 8-Phasen zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Gitterabmessungen der binären *B* 8-Phasen in  $k X E$ ; Meßgenauigkeit  $0,5^0/_{00}$ .

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	Zellvolumen in $k X E^3$
$Ni_{1,7}Ge$ . . . . .	3,912	5,036	1,287	66,7
$Co_{1,7}Ge$ . . . . .	3,910	4,969	1,271	65,8
$Fe_{1,7}Ge$ . . . . .	4,009	4,995	1,246	69,5

Beide Tabellen zeigen eine Abnahme des Achsenverhältnisses in der Richtung Ni—Co—Fe bei Festhaltung der anderen Komponente bzw. Komponenten.

Das Achsenverhältnis der binären Ni- bzw. Co-Phase wird durch Mn vergrößert, durch Fe verkleinert. Die durchgängige Abnahme des Zellvolumens beim Ersatz von Ni durch das größere Co deutet auf eine stärkere Fehlordnung bei den Co-haltigen Gittern.

Tabelle 3 bringt die Auswertung einer Pulveraufnahme von NiMnGe. Die Intensitäten  $J_I$  bis  $J_{III}$  wurden unter der Annahme folgender Atomverteilung berechnet:

$J_I$	Ni	in Punktlage 2:	( <i>a</i> ),
	Ge	„ „	2: ( <i>c</i> ),
	Mn	„ „	2: ( <i>d</i> ).
$J_{II}$	Mn	„ „	2: ( <i>a</i> ),
	Ge	„ „	2: ( <i>c</i> ),
	Ni	„ „	2: ( <i>d</i> ).
$J_{III}$	1,8 Mn + 0,2 Ni	in Punktlage 2:	( <i>a</i> ),
	1,8 Ge + 0,2 Ni	„ „	2: ( <i>c</i> ),
	1,4 Ni	in Punktlage 2:	( <i>d</i> ).

Im allgemeinen machen die geringen Unterschiede zwischen den Atomformfaktoren der Elemente Ni bis Mn eine Unterscheidung zwischen ihren Lagen unmöglich. Bei der Kombination mit Ge aber sind die Strukturamplituden der Reflexe (100) und (101) empfindlich gegenüber einer Vertauschung der Lagen und dies am meisten bei NiMnGe. Sie gestatten daher eine eindeutige Entscheidung für die Intensitätsverteilung  $J_{II}$  bei dieser Legierung. Bei den vier anderen metallischen Kombinationen werden die relativen Unterschiede zwischen den *J*-Werten eines Reflexes bei verschiedener Besetzung kleiner, bleiben aber in derselben Richtung, so daß die Werte von NiMnGe in erster Näherung als Vergleichswerte verwendet werden können. (100) schwächer als (101) wird sowohl durch  $J_I$  als  $J_{III}$  gegeben, (002) gleich oder schwächer als (101) nur durch  $J_{III}$ . Für CoMnGe, FeMnGe

und CoFeGe ist deshalb  $J_{III}$  mit der Besetzung: größeres M-Atom in 2: (a), Auffüllung der Teilgitter 2: (a) und 2: (c) mit dem kleineren M-Atom wahrscheinlich. Die Auffüllung ist am stärksten in CoFeGe. Da Werte zwischen  $J_{II}$  und  $J_{III}$  auch die Intensitäten von NiFeGe befriedigen, ist für dieses Gitter die gleiche Atomanordnung mit geringerer Unordnung der Teilgitter naheliegend.

Tabelle 3. Auswertung des *Debye*-Diagramms von NiMnGe. FeK-Strahlung. Geschätzte Intensitäten der *Debye*-Diagramme von CoMnGe, FeMnGe, NiFeGe, CoMnGe.

(hkl)	$10^3 \sin^2 \vartheta$ gem.	$10^3 \sin^2 \vartheta$ ber.	Int. gesch.	$J_I$	$J_{II}$	$J_{III}$	Intens. gesch. von			
							CoMnGe	FeMnGe	NiFeGe	CoFeGe
(001)	—	32,32	—	—	—	—	—	—	—	—
(100)	75,5	75,55	s <sup>-</sup>	0,0	2,3	0,0	ss	—	—	—
(101)	107,7	107,8	ss	3,8	1,4	12,6	s	s	s	s <sup>+</sup>
(002)	129,0	128,9	m <sup>-</sup>	9,2	13,7	9,4	s	s	m <sup>-</sup>	s
(102)	204,7	204,5	st	100,0	100,0	100,0	st	st	st	st
(110)	226,9	226,7	st	92,5	98,4	92,4	st	st	st	st
(200)	—	302,2	—	0,0	0,3	0,0	—	—	—	—
(201)	—	334,4	—	0,6	0,2	1,9	—	—	—	—
(112)	355,5	355,6	m <sup>-</sup>	9,8	16,3	10,6	m	m <sup>-</sup>	m	m <sup>-</sup>
(103)	—	365,6	—	0,5	0,2	1,5	—	—	—	—
(202)	431,2	431,1	m	28,6	28,4	28,3	m <sup>+</sup>	m	m <sup>+</sup>	m
(004)	515,7	515,6	s	8,8	9,5	8,9	s	s	s	s
(210)	—	528,9	—	0,0	0,3	0,0	—	—	—	—
(211)	—	561,1	—	0,7	0,2	2,0	—	—	—	—
(104)	—	591,2	—	0,0	0,3	0,0	—	—	—	—
(203)	—	592,3	—	0,3	0,1	1,0	—	—	—	—
(212)	657,0	657,8	m <sup>+</sup>	39,6	40,2	39,8	m <sup>+</sup>	m	m <sup>+</sup>	m <sup>+</sup>
(300)	680,0	680,1	m	23,8	25,4	24,2	m	m	m	m
(114)	742,0	742,3	m <sup>+</sup>	47,6	50,6	48,4	m <sup>+</sup>	m <sup>+</sup>	m <sup>+</sup>	m <sup>+</sup>
(302)	808,5	809,0	s	6,3	10,5	6,9	s	s	s	s
(213)	—	819,0	—	0,8	0,3	2,4	—	—	—	—
(105)	—	881,4	—	0,5	0,2	1,5	—	—	—	—
(220)	906,0	906,6	m <sup>+</sup>	39,2	42,3	39,9	m <sup>+</sup>	m <sup>+</sup>	m <sup>+</sup>	m <sup>+</sup>
(310)	—	982,2	—	0,0	0,9	0,0	—	—	—	—

Demnach sind bei NiMnGe, der Phase mit dem größten Atomradienunterschied der metallischen Partner, die Teilgitter vollständig oder weitgehend geordnet, mit Mn in den Oktaederlücken. Bei CoFeGe mit kleinstem Atomradienunterschied der metallischen Partner ist der Fehlgrad am größten, im Einklang mit dem innerhalb der Reihe relativ kleinsten Zellvolumen.

Die Phasen mit den Komponenten Fe, Co und Ni sind Mischkristalle zwischen den entsprechenden binären Ge-Phasen. Bei Mn als Partner aber hatte sich herausgestellt, daß der Übergang von Ni<sub>1,7</sub>Ge zu NiMnGe nicht einphasig verläuft. Es wurde deshalb die binäre Mn—Ge-Phase näher untersucht.

2. Die Phase  $Mn_5Ge_3$ .

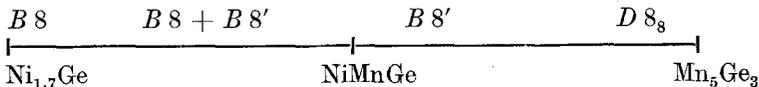
Die Struktur dieser Phase, die als linienreich und  $B8$ -ähnlich beschrieben worden ist<sup>2</sup>, stellt tatsächlich eine modifizierte Überstrukturform des  $B8$ -Gitters dar. Die Indizierung als  $D8_s$ -Typ ergab befriedigende Übereinstimmung zwischen Meß- und Rechenwerten.

Der  $D8_s$ -Typ (Raumgruppe  $D_{6h}^{32}$ ) wurde zuerst an  $Mn_5Si_3$ <sup>3</sup> beschrieben und in der Folge an einer Reihe weiterer Verbindungen von Übergangsmetallen mit Elementen der Gruppe  $4b^4$ , außerdem auch an  $Mg_5Hg_3$ <sup>5</sup> festgestellt.

In die Intensitätsberechnung der Tabelle 4 wurde mit folgender Atombesetzung (aus der pyknometrischen Dichte ergibt sich eine Besetzungsdichte von rund 2 Molekülen  $Mn_5Ge_3$  pro Zelle) eingegangen:

4 Mn in Punktlage 4: (*d*),  
 6 Mn „ „ 6: (*g*)  $x = 0,25$ ,  
 6 Ge „ „ 6: (*g*)  $y = 0,61$ .

Die Schnitte  $Ni_{1,7}Ge$ — $NiMnGe$ — $Mn_5Ge_3$  wurden röntgenographisch näher verfolgt. Schon ein geringer Mn-Zusatz zu  $Ni_{1,7}Ge$  bewirkt, daß neben dem binären  $B8$ -Gitter das ternäre auftritt, es kann also in dem ersteren Ni durch Mn nicht oder fast nicht substituiert werden, ebenso wenig aber Mn durch Ni in letzterem. Hingegen verschwinden beim Einbau von Ni in  $Mn_5Ge_3$  die Linien des  $D8_s$ -Gitters;  $Ni_{0,4}Mn_{1,3}Ge$  (kleinere Ni-Konzentrationen wurden nicht untersucht) ist homogen vom  $B8$ -Typ des  $NiMnGe$ . Auf den erwähnten Schnitten liegen also nebeneinander:



$NiMnGe$  ist demnach als ein spezieller  $B8$ -Typ aufzufassen, der nur unter bestimmten Besetzungsbedingungen: genügend Mn zur Besetzung der Oktaederlücken, gleichzeitig aber ein gewisser Mindestanteil eines zweiten M-Metalls — existiert. Die Stabilität dieser Form des  $B8$ -Typs scheint also an die gleichzeitige Ausbildung von Atomketten —Mn—Mn—Mn— in Richtung der *c*-Achse neben einem gewissen Mindestanteil paralleler mehr heteropolarer Ketten —Ni—Ge—Ni— gebunden zu sein. Mit Mn scheint Ge solche heteropolaren Ketten nicht zu bilden, denn sie fehlen im  $D8_s$ -Gitter.

<sup>2</sup> U. Zwicker, E. Jahn und K. Schubert, Z. Metallkunde 40, 433 (1949).

<sup>3</sup> K. Amark, B. Boren und A. Westgren, Metallwirtschaft 15, 835 (1936).

<sup>4</sup> H. Nowotny und Mitarbeiter, Mh. Chem. 84, 1, 169 (1953). — P. Pietrowsky und P. Duwez, J. Metals 3, 772 (1951).

<sup>5</sup> H. Brauer, H. Nowotny und R. Rudolf, Fiat-Berichte, Anorg. Chem. 52.

Tabelle 4. Auswertung des *Debye*-Diagramms von  $Mn_5Ge_3$ .  
FeK-Strahlung.

(hkl)	$10^3 \sin^2 \phi$ gem.	$10^3 \sin^2 \phi$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.	(hkl)	$10^3 \sin^2 \phi$ gem.	$10^3 \sin^2 \phi$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(100)	24,2	24,2	m <sup>-</sup>	15	(104)	—	611,4	—	0,3
(001)	—	36,7	—	—	(223)	620,9	620,7	s	3
(110)	72,3	72,6	s	4	(313)	644,5	644,9	m <sup>-</sup>	7
(200)	—	96,8	—	0,2	(330)	—	653,4	—	0,7
(111)	109,2	109,3	m	7	(412)	654,5	655,0	ss	5
(002)	146,5	146,8	m	21	(114)	—	659,8	—	0,4
(210)	169,4	{ 169,4 }	m	25	(420)	678,2	677,6	m <sup>-</sup>	8
(102)	—	{ 171,0 }	—	—	(204)	—	684,0	—	0,0
(211)	206,1	206,1	st	72	(331)	688,9	690,1	m <sup>-</sup>	6
(300)	218,2	{ 217,8 }	st	100	(421)	714,5	714,3	m <sup>-</sup>	10
(102)	—	{ 219,4 }	—	—	(510)	—	{ 750,2 }	—	—
(202)	244,0	243,6	m <sup>-</sup>	7	(502)	751,5	{ 751,8 }	mst	26
(220)	—	290,4	—	0,0	(214)	757,5	756,6	s	6
(310)	314,3	314,6	s <sup>+</sup>	4	(511)	—	786,9	s	9
(212)	—	316,2	—	0,0	(323)	—	790,1	s	7
(221)	327,3	327,1	m <sup>-</sup>	6	(332)	800,9	800,2	ss	4
(311)	350,4	351,3	m	14	(304)	806,4	805,0	m	22
(302)	363,9	364,6	ss	3	(422)	823,4	824,4	s	4
(400)	—	387,2	—	0,3	(413)	—	838,5	—	0,9
(113)	403,0	402,9	ss	1	(600)	—	871,2	—	0,4
(222)	437,3	437,2	m <sup>-</sup>	11	(224)	—	877,6	—	0,0
(320)	—	459,8	—	0,0	(430)	—	895,4	—	0,5
(312)	—	461,4	—	0,2	(512)	—	897,0	—	2
(321)	—	{ 496,5 }	—	—	(314)	902,4	901,8	m <sup>-</sup>	5
(213)	498,2	{ 499,7 }	m <sup>+</sup>	26	(431)	931,3	932,1	m <sup>-</sup>	10
(410)	—	508,2	—	3	(520)	944,7	943,8	m <sup>-</sup>	7
(402)	534,0	534,5	s <sup>-</sup>	5	(404)	—	974,4	—	1
(411)	—	544,9	—	0,7	(521)	979,7	980,5	m <sup>-</sup>	27
(004)	588,5	587,2	m <sup>-</sup>	8	(333)	983,1	983,7	m <sup>+</sup>	25
(500)	—	{ 605,0 }	—	—	—	—	—	—	—
(322)	605,7	{ 606,6 }	m	10	—	—	—	—	—

$$a = 7,170 \pm 0,006 k X E$$

$$c/a = 0,703$$

$$c = 5,043 \pm 0,004 k X E$$

### 3. NiCoSb und NiCoSn.

Die Diagramme dieser beiden Verbindungen geben (bis auf zwei sehr schwache Linien bei NiCoSn) nur die Linien des *B* 8-Typs. Dieser entspricht also auch hier der Formel  $M_2X$  mit maximal möglichem Überschuß von Metallatomen I. Art. Aus der Dichte aber ergibt sich eine Besetzung von bloß 1,5 bzw. 1,6 Molekülen pro Zelle für NiCoSb bzw. NiCoSn. Die Diskussion der Röntgenintensitäten gestattet eine

Aussage über die Aufteilung der Atomsorten M und X auf die drei 2zähligen Punktlagen des aufgefüllten B 8-Typs. In der Auswertung des *Debye*-Diagramms von NiCoSb in Tabelle 5 wurden die Intensitäten auf Grund folgender Besetzungen berechnet:

- $J_I$  1,50 Co in 2: (a); 1,50 Sb in 2: (c); 1,50 Ni in 2: (d);
- $J_{II}$  1,50 Co in 2: (a); 1,50 Sb + 0,50 Ni in 2: (c); 1,00 Ni in 2: (d);
- $J_{III}$  1,50 Co + 0,38 Ni in 2: (a); 1,50 Sb + 0,38 Ni in 2: (c); 0,75 Ni in 2: (d);
- $J_{IV}$  1,50 Co + 0,50 Ni in 2: (a); 1,50 Sb + 0,50 Ni in 2: (c); 0,50 Ni in 2: (d).

Tabelle 5. Auswertung des *Debye*-Diagramms von NiCoSb. FeK-Strahlung.

(hkl)	$10^3 \sin^2 \vartheta$ gem.	$10^3 \sin^2 \vartheta$ ber.	Int. gesch.	$J_I$	$J_{II}$	$J_{III}$	$J_{IV}$
(001)	—	35,07	—	—	—	—	—
(100)	—	78,26	—	8,3	8,3	0,4	0,0
(101)	113,1	113,3	st <sup>+</sup>	30,2	88,0	98,8	129,0
(002)	140,3	140,3	s	19,7	19,7	10,9	8,8
(102)	218,2	218,4	st	86,0	86,0	95,1	107,0
(110)	235,1	234,8	st	100,0	100,0	100,0	100,0
(200)	—	313,0	—	1,2	1,2	0,1	0,0
(201)	348,0	348,1	m <sup>-</sup>	4,8	13,0	14,2	18,7
(112)	374,8	375,1	s <sup>+</sup>	23,6	23,6	13,6	10,9
(103)	394,3	393,9	m <sup>-</sup>	4,3	10,6	12,7	16,5
(202)	453,8	453,3	m	26,7	26,7	29,4	30,4
(210)	—	547,8	—	1,1	1,1	0,1	0,0
(004)	561,8	561,1	s	9,2	9,2	9,2	9,2
(211)	583,3	582,9	m <sup>-</sup>	5,3	14,5	15,4	20,9
(203)	629,4	628,7	s	2,5	7,3	8,0	10,4
(104)	—	639,4	—	1,1	1,1	0,1	0,0
(212)	688,1	688,1	m <sup>+</sup>	41,7	41,7	46,0	47,8
(300)	704,9	704,3	m	28,3	28,3	28,3	28,3
(114)	796,0	795,9	st <sup>-</sup>	62,8	62,8	62,8	62,8
(302)	845,4	844,6	s	19,3	19,3	11,2	9,0
(213)	863,9	863,4	m	7,9	21,1	23,3	30,2
(220)	939,4	939,1	m	56,8	56,8	56,8	56,8
(105)	955,3	955,0	m	6,8	17,9	19,6	25,7

Die beste Übereinstimmung liefert  $J_{IV}$  mit vollständiger Auffüllung der Teilgitter 2: (a) und 2: (c). Das Diagramm von NiCoSn zeigt die gleiche Intensitätsverteilung, die geringen Unterschiede — z. B. (101) nicht stärker als (102) und (110) — lassen die stärkere Besetzung der Teilgitter 2: (a) und 2: (c) mit den primären Atomsorten erkennen, wie sie sich auch aus der größeren Besetzungsdichte der Zelle ergibt. In beiden Phasen sind also die beiden ersten Teilgitter weitgehend oder

maximal aufgefüllt auf Kosten des dritten. Zwischen den Lagen von Co und Ni kann nicht unterschieden werden, so daß in der unter  $J_{IV}$  angegebenen Besetzung diese beiden Atomsorten auch vertauscht bzw. statistisch verteilt sein können.

Die Absolutwerte der Zelldimensionen sind bei dem (in summa) stärker aufgefüllten NiCoSn größer, das Achsenverhältnis kleiner als bei NiCoSb:

	$a$ in $k X E$	$c$ in $k X E$	$c/a$
NiCoSb . . . .	3,987	5,158	1,294
NiCoSn . . . .	4,087	5,198	1,272

Die besprochenen Beispiele zeigen, daß ternäre  $B 8$ -Phasen bis zu einem höheren Überschuß an Metall über Metametal existenzfähig bleiben als binäre Phasen. Der Unterschied ist bei Sn und Sb größer als bei Ge als Partner; in keinem der vier binären Systeme Ni(Co)—Sn(Sb) verträgt die  $B 8$ -Phase einen größeren Überschuß an T-Metall, als ungefähr der Formel  $M_3X_2$  entspricht. Die stärkere metallische Auffüllung zu  $M_2X$  des ternären Gitters steht sicher in Zusammenhang mit dessen geringerer Besetzungsdichte (1,8 Moleküle pro Zelle bei NiMnGe gegenüber rund 2,0 bei  $Ni_{1,86}Ge^1$ , 1,5 Moleküle bei NiCoSb gegenüber 1,9 bei  $Ni_3Sb_2$ ).

#### 4. $Ni_2MnSn$ und $Co_2MnSn$ ( $CoMnSn$ )

In Analogie zu den Verhältnissen im System Ni—Mn—Sb<sup>6</sup> wurde auch im System Ni—Mn—Sn eine kubische Phase vom *Heusler*-Typ festgestellt. Die Grenzen des Homogenitätsbereiches und sein Übergang zu den binären Grenzphasen wurden in unserem Institute eingehend untersucht<sup>7</sup>.

Der Homogenitätsbereich der Phase beschränkt sich ziemlich eng auf den Schnitt  $Ni_2Mn_xSn_{2-x}$  und erstreckt sich auf diesem zwischen  $1 \leq x \leq 1,6$ , also von 25 bis 40 At.-% Mn. Die Gitterkonstante nimmt in diesem Bereich ab von 6,036 Å auf 5,986 Å. Bei der Mn-reichsten Zusammensetzung verschwinden die Überstrukturlinien der geordneten *Heusler*-Phase. Im Gegensatz zu den Verhältnissen im System Ni—Mn—Sb bleibt hier die kubische Phase nicht homogen auf der Verbindungsgeraden  $Ni_2MnSn$ — $NiMnSn$ . Bereits bei 45 At.-% Ni erscheinen die Linien des tetragonalen  $MnSn_2$ . Es existiert also in diesem System kein Übergang vom *Heusler*- zum Flußspatgitter.

Aus der pyknometrischen Dichte ergibt sich eine Besetzungsdichte von 3,8 Mol  $Ni_2MnSn$  pro Zelle. Die Berechnung der Intensitäten in

<sup>6</sup> L. Castelliz, Mh. Chem. **82**, 1059 (1951).

<sup>7</sup> N. Merbaul, Diplomarbeit (1952).

Tabelle 6 wurde unter Annahme gleich starker Besetzung der vier Teilgitter der *Heusler-Zelle*, und zwar Ni in .000 usw. und  $1/21/21/2$  usw. Mn in  $1/41/41/4$  usw. und Sn in  $3/43/43/4$  usw. durchgeführt. Wie im analogen Sb-System kann auch hier bezüglich der Besetzung des zweiten oder dritten Teilgitters durch Mn und damit zwischen den Raumgruppen  $O_h^5$  und  $T_d^2$  nicht unterschieden werden.

Im benachbarten Co—Mn—Sn-System wurde bei der Zusammensetzung  $Co_2MnSn$  ebenfalls eine *Heusler-Phase* aufgefunden. Hier aber scheint ein Übergang zum Flußpattyp — oder mindestens ein weitgehender Abbau des zweiten Co-Teilgitters — zu existieren. Bei der Zusammensetzung  $CoMnSn$  ist das R.-Diagramm zwar nicht vollständig homogen, doch zeigt es die für den Übergang vom *Heusler-* zum Cl-Gitter charakteristische Zunahme der Intensitäten der Überstrukturreflexe, wie sie in der unter 6 zitierten Arbeit beschrieben worden ist. Die Grenzen des Homogenitätsbereiches wurden aber hier nicht näher untersucht.

Tabelle 6. Auswertung der *Debye-Diagramme* von  $Ni_2MnSn$  und  $Co_2MnSn$ . FeK-Strahlung.

$Ni_2MnSn$				$Co_2MnSn$			
(hkl)	$\sin^2 \theta$ beob.	$\sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	$\sin^2 \theta$ beob.	$\sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.
(100)	—	25,61	—	0	—	26,12	—
(111)	76,9	76,8	s	13	78,3	78,4	s
(200)	102,2	102,4	ss	4	103,9	104,5	ss
(220)	204,7	204,9	sst	100	209,6	209,0	sst
(311)	280,8	281,7	s	6	287,9	287,3	s
(222)	307,0	307,3	ss <sup>-</sup>	1	—	313,4	—
(400)	409,7	409,8	s <sup>+</sup>	16	418,3	418,0	s <sup>+</sup>
(331)	486,9	486,6	s	3	495,6	496,4	s
(420)	511,3	512,2	s* (d)	1	523,5	522,4	s* (d)
(422)	614,2	614,4	st	43	626,9	627,0	st
(511) (333)	692,1	691,5	s	3	706,5	705,6	s
(440)	820,1	819,6	m <sup>+</sup>	26	835,9	836,0	m <sup>+</sup>
(531)	897,2	896,4	s <sup>+</sup>	7	915,0	914,2	s <sup>+</sup>
(600) (442)	921,2	922,0	ss	3	941,0	940,5	ss

\* Koinzidenz mit (422)  $\beta$ .

In der Auswertung der Tabelle 6 wurden die für  $Ni_2MnSn$  berechneten Intensitätswerte verwendet. Die Annahme einer analogen Besetzung ergibt auch für  $Co_2MnSn$  eine befriedigende Übereinstimmung von geschätzten und berechneten Intensitäten. Zwischen den Co- und Mn-Lagen kann nicht entschieden werden. Jedenfalls aber ist die Besetzung eine geordnete bezüglich der Sn-Atome, denn sonst müßten die Reflexe mit ungeraden Indizes verschwinden oder (bei nicht vollständiger Besetzung des vierten Teilgitters mit Co) mindestens wesent-

lich schwächer sein als die zweite Gruppe der Überstrukturreflexe mit  $h + k + l = 4n + 2$ . Von *Nowotny* und *Glatzl*<sup>8</sup> wurde im verwandten Sb-System bei der ungefähren Zusammensetzung CoMnSb eine Flußspatphase mit statistischer Besetzung von zwei Teilgittern durch Mn (oder Co) und Sb festgestellt. Im vorliegenden System aber ist auch das Flußspatgitter von CoMnSn deutlich geordnet. Eine Zwischenlegierung von der Zusammensetzung  $\text{Co}_{1,5}\text{MnSn}$  hingegen zeigt merklich den charakteristischen Umschlag: (200) stärker als (111). Es scheint in dem Zwischengebiet zwischen dem geordneten Flußspat- und dem geordneten *Heusler*-Gitter, also in dem Gebiete, in dem das vierte Teilgitter sich auffüllt, ein Bereich zu existieren, in dem die ersten drei Teilgitter sich zunächst mit Co komplettieren und die dabei entstehende Fehlordnung eine Unordnung in größerem Umfange bedingt. Der Übergang NiMnSb— $\text{Ni}_2\text{MnSb}$  hingegen geht nicht durch einen solchen ungeordneten Zustand hindurch, wie am Gang der relativen Intensitäten genau verfolgt werden konnte. Ob dies auf größere absolute Besetzungsdichte von NiMnSb zurückzuführen ist, ist nicht bewiesen (da das Flußspatgitter von Co Mn Sn noch nicht vollständig homogen erhalten wurde), wird aber durch die Verkleinerung der Gitterkonstante beim Ersatz von Ni durch das größere Co-Atom, wie sie folgendes Schema zeigt, wahrscheinlich. Gitterkonstante von

NiMnSb.....	5,901 k X E	Ni <sub>2</sub> MnSn ....	6,036 k X E
CoMnSb.....	5,888 k X E	Co <sub>2</sub> MnSn ....	5,977 k X E

### 5. Ergebnisse.

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die Struktur der bisher untersuchten Legierungen  $\text{M}_I\text{M}_{II}\text{X}$  bzw.  $\text{M}_I\text{M}_I\text{M}_{II}\text{X}$  innerhalb des abgesteckten Komponentenbereiches. Die bereits in Anm. 6 bzw. 8

	NiMn	CoMn	FeMn	NiFe	CoFe	NiCo
Ge.....	B 8	B 8	B 8	B 8	B 8	B 8 <sup>inh.</sup>
Sn.....	H	Cl → H		B 8 <sup>inh.</sup>	B 8 <sup>inh.</sup>	B 8
Sb.....	Cl → H	Cl → ?	B 8 <sup>inh.</sup>	B 8 <sup>inh.</sup>	B 8 <sup>inh.</sup>	B 8

beschriebenen Phasen NiMnSb und CoMnSb sind der Vollständigkeit halber mit angegeben. H bedeutet *Heusler*-Gitter, Cl → H einen Übergang zwischen diesen beiden Strukturen innerhalb des Systems. Die mit B 8<sup>inh.</sup> bezeichneten Legierungen sind bei der angegebenen Zusammensetzung nicht homogen. Sie enthalten als Hauptbestandteil

<sup>8</sup> H. Nowotny und B. Glatzl, Mh. Chem. 83, 237 (1952).

eine  $B\ 8$ -Phase, außerdem aber wesentlichen Anteil einer zweiten — bei den Fe-Legierungen Fe-reichen — Phase. Die  $B\ 8$ -Gitter dieser Kombinationen lassen sich nicht metallisch auffüllen über die Zusammensetzung  $M_3X_2$  hinaus.

Daraus ergibt sich folgendes:

1. Alle Legierungen mit Ge haben  $B\ 8$ -Gitter; die maximal mögliche metallische Auffüllung des  $B\ 8$ -Gitters wird nur bei der Kombination Ni Co nicht mehr erreicht, das ist jene, die mit Sn und Sb die einzigen vollständig aufgefüllten  $B\ 8$ -Phasen gibt.

2. Kubische Phasen existieren nur in Legierungen von Sn und Sb mit Mn als metallischen Partner.

3. Fe baut sich nicht bis zur vollständigen metallischen Auffüllung  $M_2X$  ein in  $B\ 8$ -Phasen mit Sn oder Sb, und zwar weder in gleichen noch in ungleichen Verhältnissen  $M_I : M_{II}$ .

Der Flußspattyp einer intermetallischen Verbindung zweier Metalle I. Art und eines Metametalls ist charakterisiert durch kleinste Abstände zwischen ungleichen Atomen in Richtung der Würfeldiagonale. Die Abstände zwischen gleichen Atomen sind wesentlich größer. Die mittlere Koordinationszahl ist 6 und wächst bei der Auffüllung zum Heusler-Gitter auf 8. Für die Stabilität solcher Phasen innerhalb des durch obiges Schema abgesteckten Komponentenbereiches ist also notwendig, daß der X-Partner groß ist und die Differenz der Atomradien der metallischen Partner einen gewissen Mindestwert nicht unterschreitet. Da magnetische Messungen es wahrscheinlich machen, daß in diesen Phasen die 3  $d$ -Schale des Mn mehr aufgefüllt ist als dem neutralen Zustand entspricht, dürfte dieser Mindestwert größer sein, als sich aus der Differenz der Atomradien ergibt. Ob die damit verknüpfte Ladungsverschiedenheit der M-Partner mitbestimmend ist für die Stabilität der kubischen Phasen, kann nicht entschieden werden.

Ist der X-Partner klein oder bilden bei großem X-Partner Co und Ni die metallischen Partner, dann existiert bei der Zusammensetzung  $M_2X$  der aufgefüllte NiAs-Typ. Dieser unterscheidet sich vom Flußspattyp durch die höhere Koordinationszahl 8 und durch ein gewisses ausgeglichenes Kräfteverhältnis zwischen Atombindungen der M-Atome und heteropolaren Bindungen  $M-X$  (Ketten  $M_I-M_I$  und Doppelketten  $M_{II}-X$  in Richtung der  $c$ -Achse mit gleichem Atomabstand  $c/2$ ). Es ist bekannt, daß die Stellung des Metametalls im periodischen System maßgebend ist für dieses, die vollständige metallische Auffüllung stabilisierende Kräfteverhältnis zwischen homöopolarer, heteropolarer und natürlich auch metallischer Bindung. Die Ergebnisse der Untersuchungen von *Loves* und *Wallbaum*<sup>1</sup> an den binären aufgefüllten NiAs-Phasen können nun dahin ergänzt werden, daß bei Ge als Partner der ternäre  $B\ 8$ -Typ

eine höhere metallische Auffüllung verträgt als der binäre Typ, wenn einer der beiden metallischen Partner Mn oder Fe ist. Bei einem großen X-Partner wie Sn oder Sb hingegen ist die vollständige metallische Auffüllung mit einer weit höheren Gitterfehlordnung verknüpft als bei Ge und existiert nur bei der  $M_I$ — $M_{II}$ -Kombination mit dem kleinsten mittleren Atomradius bzw. der größten metallischen Verwandtschaft.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich für den Hinweis auf den  $D 8_8$ -Typ bei der Strukturbestimmung von  $Mn_5Ge_3$  und für fördernde Diskussionen.