

Die Struktur von TiAs.

Von

K. Bachmayer, H. Nowotny und A. Kohl.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 1. Dezember 1954.)

Die vor kurzem von *N. Schönberg*¹ aufgeklärten Strukturen von TiP, β -ZrP, β -TaP, MoP und WP werden bestätigt.

Im System Ti—As treten mehrere intermediäre Phasen auf. Bei der ungefähren Zusammensetzung TiAs wurden zwei Phasen identifiziert. Eine der beiden kristallisiert im NiAs-Typ mit den Gitterkonstanten: $a = 3,63 k X \cdot E$, $c = 6,14 k X \cdot E$ und $c/a = 1,69$. Die zweite ist isotyp zu TiP und hat die Gitterkonstanten: $a = 3,64 k X \cdot E$, $c = 12,2_8 k X \cdot E$ und $c/a = 3,38$. Ihr Aufbau steht in unmittelbarem Zusammenhang.

In Fortführung früherer struktureller Untersuchungen an Phosphiden, Arseniden und Antimoniden der Übergangsmetalle² studierten wir weitere solche Phasen in der Absicht, die allgemeinen Bauprinzipien derartiger Zweistofflegierungen kennenzulernen.

Es ist bekannt, daß der NiAs-Typ mit seinen Abarten, wie z. B. der MnP-Struktur, aber auch den jeweiligen Defekt- oder Überschußgittern in fast sämtlichen Zweistoffkombinationen zwischen den Übergangsmetallen sowie den Metallen der Cu-Homologen (M) einerseits und den sogenannten Metametallen bzw. Metalloiden (X) andererseits auftritt. Dabei fällt auf, daß die dazu homöotekte NaCl-Struktur bzw. deren Abarten die meisten der dann noch verbleibenden Phasen im mittleren Konzentrationsgebiet von M_2X bis MX_2 beherrscht. Manche solcher Phasen kommen sogar in beiden Formen vor, der kubischen wie auch der hexagonalen.

¹ *N. Schönberg*, Acta Chem. Scand. 8, 226 (1954).

² Vgl. etwa *H. Nowotny* und *J. Pösl*, Mh. Chem. 82, 336 (1952). — *H. Nowotny* und *O. Årstad*, Z. physik. Chem., Abt. B 38, 461 (1938). — *H. Nowotny* und *E. Henglein*, Z. anorg. Chem. 239, 14 (1938).

Mit den AB-Vertretern vom NaCl-Typ finden somit auch die Verbindungen zwischen stark unedlen Metallen und den Metalloiden einen Anschluß, auf welche Tatsache bei der Diskussion des Bindungssystems schon gelegentlich hingewiesen wurde.

Wie seinerzeit bei den Arbeiten über Cr (Mn, Ni)—P (As) sowie bei analogen Untersuchungen von Ti (Zr)—Sb (Pb, Sn) verwendeten wir die bewährte Methode der abgeschlossenen Quarzampullen, in welche die eingewogenen Pulver von Metall und rotem Phosphor bzw. Arsen auf 600 bis 1000° C erhitzt wurden. Die Abkühlung erfolgte langsam. Die Ti—As-Proben konnten auch in einem Hochdruckofen³ erschmolzen werden.

Monophosphide. Daß WP im MnP-Typ kristallisiert, wurde bereits früher vermutet⁴. Der Strukturnachweis von WP ließ sich an Hand der Intensitäten des praktisch gleich streuenden PtSi besonders leicht durchführen⁵. Da in der Zwischenzeit eine Arbeit von *N. Schönberg*¹ über die Strukturen von TiP, ZrP, TaP, MoP und WP erschienen ist, begnügen wir uns mit der einfachen Bestätigung dieser Strukturen. Die von uns gemessenen Gitterkonstanten für diese Phosphide gehen neben den von *Schönberg* gemessenen aus Tabelle I hervor.

Tabelle I. Gitterkonstanten von TiP, β -ZrP, β -TaP, MoP und WP.

Typ	Phase	Gitterkonstanten in $kX \cdot E$	
		nach <i>Schönberg</i>	eigene Messungen
TiP	TiP	$a = 3,487, c = 11,65$	$a = 3,506, c = 11,73$
TiP	β -ZrP	$a = 3,677, c = 12,52$	$a = 3,686, c = 12,48$
β -NbP	β -TaP	$a = 3,330, c = 11,39$	$a = 3,327, c = 11,32$
WC	MoP	$a = 3,23, c = 3,20$	$a = 3,224, c = 3,201$
MnP	WP	$a = 6,219, b = 5,717$ $c = 3,238$	$a = 6,211, b = 5,715$ $c = 3,232$

Das System Ti—As. Die röntgenographische Identifizierung von Ti—As-Legierungen ergab, daß als Titan-ärmste Phase eine Verbindung auftritt, deren Zusammensetzung ziemlich nahe bei TiAs liegt. Die Struktur dieser Kristallart wies wohl eine Ähnlichkeit mit dem NiAs-Gitter auf, zeigte jedoch ein linienreicheres Diagramm. Im Gebiete, das unmittelbar an diese Kristallart anschließt, wurde ferner eine nicht völlig homogene Legierung gefunden, in welcher jedoch der NiAs-Typ nachweisbar war. Eine eingehende röntgenographische Analyse führte

³ *H. Nowotny, E. Bauer und A. Stempf, Allg. Bau-Ztg. 1951, 63.*

⁴ *J. F. Faller, W. Biltz, K. Meisel und M. Zumbusch, Z. anorg. Chem. 248, 209 (1941).*

⁵ *H. Pfisterer und K. Schubert, Z. Metallkunde 41, 358 (1950).*

auf Isotypie der TiAs-Phase mit der TiP-Struktur und zeigte ferner, daß daneben — möglicherweise als Hochtemperaturphase oder etwas nach der Titanseite verschoben — auch eine NiAs-Phase besteht.

Tabelle 2. Auswertung der Pulveraufnahme von TiAs mit TiP-Struktur (Cu—K α -Strahlung).

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	Index	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(100)	—	59,7	—	0,1	(0012)	—	564,5	—	0,1
(004)	—	62,7	—	0,8	(304)	600,5	600,0	sss	0,5
(101)	—	63,6	—	0,0	(217)	—	609,8	—	0,0
(102)	75,1	75,4	mst	17,3	(1012)	624,3	624,2	sss	0,4
(103)	95,5	95,0	m	14,6	(2010)	631,1	630,8	sss	0,7
(104)	122,6	122,4	s	4,6	(218)	—	668,8	—	0,0
(105)	159,0	157,7	s	6,5	(2011)	—	713,2	—	0,7
(110)	178,5	179,1	m	10,2	(220)	717,6	716,4	ss, d	1,6
(106)	201,9	200,8	s	3,7	(1013)	—	722,4	—	0,8
(200)	—	238,8	—	0,0	(219)	—	735,4	—	0,0
(114)	242,5	241,8	sss	0,7	(1112)	—	743,6	—	0,2
(201)	—	242,7	—	0,0	(310)	—	776,1	—	0,0
(008)	251,5	250,9	ss	1,8	(224)	—	779,1	—	0,2
(107)	—	251,8	—	0,0	(311)	—	780,0	—	0,0
(202)	254,5	254,5	ss	2,1	(308)	—	787,4	—	3,6
(203)	274,6	274,1	s	2,5	(312)	789,6	791,8	s, d	1,6
(204)	301,5	301,5	ss	1,0	(2012)	—	803,3	—	0,4
(108)	—	310,6	—	0,0	(2110)	809,2	809,9	s, d	1,7
(205)	337,2	336,5	ss	1,7	(313)	—	811,4	—	1,9
(109)	—	377,2	—	0,0	(1014)	—	828,0	—	0,9
(206)	380,7	379,9	ss	1,2	(314)	834,6	838,8	ss, d	0,9
(210)	—	417,9	—	0,0	(315)	—	874,1	ss	2,1
(211)	—	421,8	—	0,0	(2111)	—	892,2	—	2,7
(118)	—	430,0	—	4,5	(2013)	911,6	901,3	s, br	1,5
(207)	432,1	430,9	ms, d	0,0	(316)	—	917,2	—	4,9
(212)	—	433,6	—	2,0	(1015)	—	941,7	—	0,0
(1010)	452,9	451,7	s	0,9	(400)	—	955,2	—	0,0
(213)	—	453,2	—	2,1	(401)	—	959,1	—	0,0
(214)	480,8	480,6	ss	1,0	(228)	—	967,3	—	9,4
(208)	—	489,7	—	0,0	(317)	968,0	968,2	ms, d	4,7
(215)	517,4	515,9	s—ss	1,8	(402)	—	970,9	—	2,0
(1011)	536,6	534,0	—	0,9	(2112)	982,5	982,4	s	4,1
(300)	—	537,2	s—ss	1,7	(403)	989,8	990,5	s	3,8
(209)	—	556,3	—	0,0					
(216)	559,2	559,0	ss	1,5					

Eine Pulveraufnahme der Legierung mit 45 At.-% Titan, die deutlich metallisches Aussehen besitzt und noch ganz geringe Mengen Arsen enthält, läßt sich, wie Tabelle 2 zeigt, hexagonal mit: $a = 3,64 k X \cdot E$, $c = 12,2_8 k X \cdot E$ und $c/a = 3,38$ indizieren. Mit den Auslöschungen

für $h - k = 3n$ mit ungeraden l ergibt sich als charakteristische Raumgruppe D_{6h}^4 , wodurch bereits Isotypie mit TiP und β -ZrP nahegelegt wird.

Bei Annahme der Punktlagen: 4 Ti in 4 *f*), 2 As in 2 *a*) und 2 As in 2 *d*) erhält man für $z = 1/8$ vollkommene Übereinstimmung in der Intensitätsberechnung. Sofern hier nicht eine Defektstruktur vorliegt, berechnet sich für die Röntgendichte der relativ hohe Wert von 5,82 g/ccm.

Wie bereits von *N. Schönberg*¹ vermerkt, stellt dieses Gitter nichts anderes als eine Überstruktur des NiAs-Typs dar, derart, daß die *c*-Achse verdoppelt wird. Das Verhältnis $c/2a$, entsprechend der Unterzelle, liegt mit 1,69 nahe demjenigen von den chemisch ähnlichen NiAs-Phasen, wie TiSe, TiTe, VSe. Solche Phasen liegen gelegentlich nicht genau beim stöchiometrischen Verhältnis 1:1. Ähnlich wie dies auch für die Phosphide und Sulfide diskutiert wurde, dürfte bei TiAs eine schwache Überlagerung der metallischen Bindung durch heteropolare Kräfte bestehen, wobei eher ein Elektronentransfer vom Metall zum Arsen als umgekehrt erfolgen dürfte. Als Abstand: Ti—As ergibt sich 2,60 Å.

Tabelle 3. Auswertung der Pulveraufnahme von TiAs mit NiAs-Struktur (Cu—K α -Strahlung).

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	
(100)	—	59,9	—	0,1	(006)	—	565,9	—	0,0	
(002)	—	62,9	—	0,1	(302)	—	602,0	—	0,1	
(101)	75,1	75,6	s	1,5	(106)	626,0	625,8	sss	0,3	
(102)	122,6	122,8	m	4,6	(205)	—	632,6	—	0,1	
(110)	178,5	179,7	ms	2,5	(214)	—	670,8	—	0,0	
(111)	—	195,4	—	0	(220)	717,6	718,8	sss	0,4	
(103)	201,9	201,4	s	1,2	(116)	—	745,6	—	0,0	
(200)	—	239,6	—	0,0	(310)	—	778,9	—	0,0	
(112)	—	242,6	—	0,0	(222)	—	781,7	—	0,0	
(004)	251,5	251,5	sss	0,4	(304)	} 791,1	790,6	s	{ 1,0	
(201)	256,1	255,3	ss	0,8	(311)		794,6			{ 0,5
(202)	301,4	302,5	s	1,1	(206)	} 811,9	805,5	s, d	{ 0,5	
(104)	—	311,4	—	0,0	(215)		812,3			{ 0,6
(203)	380,7	381,1	sss	0,4	(107)		} 834,6			830,2
(210)	—	419,3	—	0,0	(312)	841,6		{ 0,9		
(114)	430,4	431,2	s	1,3	(313)	916,5	920,4	ss	0,7	
(211)	435,6	435,0	ss	0,6	(400)	—	958,4	—	0,0	
(105)	454,7	452,9	sss	0,3	(224)	} 968,6	970,3	ms, d	{ 2,2	
(212)	480,8	482,2	s	1,0	(401)		974,1			{ 0,7
(204)	—	491,1	—	0,0	(216)	985,6	985,2	s	1,7	
(300)	538,4	539,1	ss	0,5						
(213)	559,2	560,8	ss	0,5						

Röntgenogramme der Legierungen mit 50 bis 55 At.-% Titan ließen sich ohne Schwierigkeit durch Annahme der NiAs-Struktur indizieren, wobei jeweils die verbleibenden schwachen Linien durch die TiAs-Phase mit TiP-Typ bzw. durch die nachfolgende Titan-reichere Verbindung gedeutet werden konnten. In Tabelle 3 wird die Auswertung samt Intensitätsberechnung als Beweis wiedergegeben. Der Ti—As-Abstand ist praktisch der gleiche wie beim TiP-Typ.

Den Treibacher Chem. Werken A. G., Treibach/Kärnten, sagen wir für die Unterstützung dieser Arbeiten unseren besten Dank.