

Die Kristallstruktur von Zr_2Al und Hf_2Al

Von

H. Nowotny, O. Schob und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien und der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol

(Eingegangen am 27. Oktober 1961)

Im Zweistoff: Zr—Al bzw. Hf—Al werden zwei neue Kristallarten Zr_2Al und Hf_2Al mit $CuAl_2$ -Struktur nachgewiesen; die Parameter sind: $a = 6,840$ bzw. $6,76_2$ und $c = 5,49_0$ bzw. $5,37_4$ $kX \cdot E$. In den Dreistoffen: Zr—Al—Si und Hf—Al—Si besteht jeweils ein lückenloser Übergang zwischen den isotypen Phasen Zr_2Al und Zr_2Si bzw. Hf_2Al und Hf_2Si .

Im Anschluß an eine vorangegangene Arbeit¹, in der über einige neue Kristallarten in den Systemen Zr(Hf)—Al—Si berichtet wurde, konnten zwei weitere Phasen gefaßt werden. In den uns zur Verfügung stehenden Legierungen (6—12 Stdn. bei $1200^\circ C$ unter Argon homogenisiert) war auf der Zr-reichen Seite (20; 25 und 30 At% Al) kein „ Zr_3Al “ mit Cu_3Au -Struktur² nachweisbar; dagegen fanden wir neben α -Zr-Mk mit den Parametern: $a = 3,25_0$, $c = 5,16_5$ $kX \cdot E$ und $c/a = 1,59_0$ eine zu $CuAl_2$ (C 16) isotype Kristallart, der demnach die Formel Zr_2Al zukommt. Die Auswertung eines Pulverdiagrammes für Legierung mit 80 At% Zr, 20 At% Al, gemäß Ansatz, geht aus Tab. 1 hervor. Die Indizierung der Interferenzen für diese neue aufgefundene Kristallart gelingt einwandfrei mit einer tetragonalen Zelle; als Gitterparameter errechnet man: $a = 6,84_0$, $c = 5,49_0$ $kX \cdot E$ und $c/a = 0,8027$. Die Intensitäten stimmen dabei mit jenen von Zr_2Si ³ vollkommen überein. Es sei bemerkt, daß Zr_2Al einen geringfügigen Homogenitätsbereich im

¹ O. Schob, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **92**, 1217 (1961).

² J. H. Keeler und J. H. Mallery, J. Metals **7**, 394 (1955).

³ H. Schachner, H. Nowotny und R. Machenschalk, Mh. Chem. **84**, 677 (1953).

Zweistoff: Zr—Al besitzt. Wie zu erwarten, verkleinert sich die Zelle mit zunehmendem Al-Gehalt. Im Gegensatz dazu liegt jedoch in der Mischphase α -Zr(Al) offensichtlich ein Einlagerungstyp vor, weil die

Tabelle 1. Auswertung*) der Pulverdiagramme von Proben gemäß Ansatz Zr—Al 80/20 und Hf—Al 75/25 bezüglich der Zr_2Al bzw. Hf_2Al -Phase (Cr-K α -Strahlung)

(hkl)	Zr_2Al $10^3 \sin^2 \delta$ ber.	Zr_2Al $10^3 \sin^2 \delta$ beob.	Hf_2Al $10^3 \sin^2 \delta$ ber.	Hf_2Al $10^3 \sin^2 \delta$ beob.	Int. (Zr ₂ Si) ber.	int. (Zr ₂ Al) beob.	Int. (Hf ₂ Al) beob.
(110)	55,8	56,7	57,1	57,3	3,4	sss	ssss
(200)	111,6	112,6	114,2	114,2	11,4	s, K	sss
(002)	173,2	173,8	180,8	181,0	19	s	ss
(211)	182,8	183,1	187,9	187,8	112	sst	sst
(220)	223,2	224,2	228,4	229,1	5,7	sss	ss
(112)	229,0	229,2	237,9	238,0	10,7	s	ss
(310)	279,0	279,7	285,5	285,7	22	sm	s
(022)	284,8	285,2	295,0	295,2	22	sm	s
(222)	396,4	—	409,2	—	0,3	—	—
(321)	406,0	—	416,3	—	0	—	—
(400)	446,4	446,5	456,8	457,3	1,4	ssss	ssss
(312)	452,2	452,6	466,3	466,7	5,4	ss	s
(330)	502,2	502,6	513,9	514,0	6,7	ss	s
(411)	517,6	517,4	530,6	530,6	20	s	s
(213)	529,2	530,8	549,6	549,8	20	m	mst
(420)	558,0	558,5	571,0	571,6	2,6	sss	sss
(042)	619,6	620,0	637,6	637,5	7,0	s	m
(332)	675,4	675,9	694,7	695,2	15	sm	st
(004)	692,8	693,1	723,2	723,7	3,8	m, K	sm—d
(510)	725,4	—	742,3 _i	740,9—753,0	0,1	—	sss—d
(422)	731,2	—	751,8 _j		0,2	—	
(431)	740,8	—	759,0	—	0	—	—
(114)	748,6	—	780,3 _i	780,4	0,1	—	sss
(323)	752,4	—	780,0 _j		0	—	
(024)	804,4	802,4—805,8	837,4	837,4	1,0	s—d, K	sss
(521)	852,4	852,6	873,1	873,1	8,3	mst—d, K	sst
(413)	864,0	864,3	892,2	892,3	8,3	sm—d	mst
(440)	892,8	—	913,6	913,4	0,6	—	ss
(512)	898,6	898,3	923,1	923,1	2,3	sss—d	ssss
(224)	916,0	916,5	951,6	951,4	1,2	ssss—d	ssss
(530)	948,6	947,7	970,7	970,7	2,8	s—d, K	ssss
(314)	971,8	971,8	—	—	5,6	m—d	—

* Die Linien des α -Zr-Mk bzw. α -Hf-Mk wurden in diese Tabelle nicht aufgenommen.

Gitterparameter im Vergleich zu reinem α -Zr größer sind. Zr_2Al schließt sich hinsichtlich Partner und Achsenverhältnis gut an die isotypen Phasen Zr_2Si , Hf_2Si und Th_2Al an. Im Dreistoff: Zr—Al—Si ließ sich dementsprechend eine lückenlose Mischkristallbildung zwischen Zr_2Al

und Zr_2Si beobachten, wie aus dem Gang der Gitterparameter in Tab. 2 klar hervorgeht. Dies ist ein weiteres Beispiel für die Austauschbarkeit von Si und Al in intermediären Phasen mit Übergangsmetallen.

Außer den bisher von uns früher schon beschriebenen Zr-Aluminiden wurde ferner noch die Existenz der Kristallarten $Zr_3Al_2^4$, $Zr_5Al_3^5$ mit

Tabelle 2. Gitterparameter der Phasen $Zr_2(Al, Si)$ bzw. $Hf_2(Al, Si)$ mit C 16-Struktur

Zr—Al—Si	a in k · XE ^c	c/a	Hf—Al—Si	a in kX · E ^c	c/a
80/20/0	6,840	5,490	0,802 ₇	70/30/0	6,762 5,361 0,792 ₈
75/20/5	6,800	5,446	0,801 ₁	75/10/15	6,680 5,215 0,780 ₇
70/25/5	6,788	5,446	0,802 ₃	65/30/5	6,574 5,188 0,789 ₂
80/10/10	6,686	5,435	0,813 ₀	67/0/33	6,470 5,188 0,801 ₈
70/10/20	6,652	5,386	0,809 ₆		
70/5/25	6,618	5,345	0,807 ₅		
80/0/20	6,600	5,345	0,810 ₂		
70/0/30	6,600	5,330	0,807 ₆		

D 8_3 -Struktur sowie $Zr_2Al_3^6$ bestätigt. In den untersuchten Proben konnte dagegen die Phase Zr_5Al_3 mit T 1-Typ⁷ sowie $Zr_4Al_3^8$ nicht gefunden werden. Auch die Kristallart Zr_2Al mit aufgefülltem NiAs-Typ trat nicht in Erscheinung⁹. Dieser Sachverhalt erklärt sich zweifellos durch die spezielle Wahl der Homogenisierungsbedingungen¹⁰.

Hf—Al-Legierungen, die unter ganz ähnlichen Voraussetzungen wie die oben genannten hergestellt wurden, zeigen im Bereich von 15 bis 30 At% Al, gemäß Ansatz, wiederum neben α -Hf bzw. α -Hf-Mk eindeutig das Muster des C 16-Typs. Wie Tab. 1 zu erkennen gibt, besteht an diesem Befund kein Zweifel. Die Gitterparameter sind: $a = 6,76_2$; $c = 5,37_4$ kX · E; $c/a = 0,794_9$. Die Elementarzelle der Hf-haltigen Phase ist wiederum kleiner als jene der entsprechenden Zr-Phase, was zumeist festgestellt wird. Hf_2Al tritt ebenfalls in einem schmalen, aber röntgenographisch feststellbaren homogenen Bereich auf, und zwar liegen die Gitterkonstanten für eine Probe mit 15 At% Al bei: $a = 6,76_5$; $c = 5,42_2$ kX · E; $c/a = 0,801_4$, und für die Legierung mit

⁴ C. G. Wilson und F. J. Spooner, Acta Cryst. **13**, 358 (1960).

⁵ H. Nowotny, Helga Auer-Welsbach, J. Bruss und A. Kohl, Mh. Chem. **90**, 15 (1959); C. G. Wilson, D. Sams und T. J. Renouf, Acta Cryst. **12**, 947 (1959).

⁶ T. J. Renouf und C. A. Beevers, Acta Cryst. **14**, 469 (1961).

⁷ L. E. Edshammar und S. Andersson, Acta Chem. Scand. **14**, 223 (1960).

⁸ C. G. Wilson, D. K. Thomas und F. J. Spooner, Acta Cryst. **13**, 56 (1960).

⁹ C. G. Wilson und D. Sams, Acta Cryst. **14**, 71 (1961).

¹⁰ Die Homogenisierungstemperatur für die Phase Zr_2Al mit aufgefülltem NiAs-Typ wird von C. G. Wilson und D. Sams⁹ mit 600° C angegeben.

30 At% Al bei: $a = 6,76_2$; $c = 5,36_1$ kX · E; und $c/a = 0,7928$. Analog wie beim Zr-Dreistoff besteht auch hier ein vollständiger Übergang zwischen Hf_2Al und Hf_2Si (s. Tab. 2). Interessant ist, daß Anzeichen für die Existenz von ZrAl nicht gefunden wurden, während HfAl sich als ziemlich stabil erweist.

Diese Arbeit kam durch teilweise Unterstützung des US. Governments, Contract No. 91-591 EUC-1487 zustande, wofür wir bestens danken.

Untersuchungen über die Halogenierung von Benzalacetophenon, 1. Mitt.:

Bromierung

(Kurze, vorläufige Mitteilung)

Von

S. Y. Ambekar, S. D. Jolad und S. Rajagopal

Aus dem Department of Chemistry, Karnatak University, Dharwar, Süd-Indien

(Eingegangen am 23. Oktober 1961)

Die Bromierung von (teilweise mit Alkylgruppen verätherten) Polyhydroxychalkonen, die reaktive Hydroxylgruppen im Benzoylteil des Moleküls besitzen, wird unter kontrollierten Bedingungen untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit früheren Beobachtungen überein, daß die Bromsubstitution am Kern (u. zw. an der 5'-Position, falls diese frei ist) gegenüber einer Addition an der Doppelbindung bevorzugt wird, wenn die Reagentien in äquimolaren Verhältnissen zur Reaktion kommen. Mit überschüssigem Brom in Lösung oder mit flüssigem Brom finden sowohl Substitution als auch Addition statt. Eine elektronentheoretische Interpretation dieser Bevorzugung der Substitution am Kern vor der Addition an der Doppelbindung wird nun zur Diskussion gestellt.

Bekanntlich führt die Bromierung einfacher Benzalacetophenone (Chalkone) zu den durch die Addition an der Doppelbindung gebildeten Dibrom-Derivaten. Vor einiger Zeit wurde von *Jadav* und Mitarbeitern¹ im Falle von Polyhydroxy- und Polyhydroxy-methoxy-chalkonen, die reaktive Hydroxylgruppen im Benzoylteil des Moleküls besitzen, gezeigt, daß unter kontrollierten Bedingungen die Bromierung des Kernes bevorzugter als die Addition an der Doppelbindung erfolgt.

Im Zuge anderer, in unserem Laboratorium ausgeführter Arbeiten, wurde die Bromierung einiger Hydroxychalkone untersucht. So lieferte

¹ *H. P. Vandervalla* und *G. V. Jadav*, Proc. Indian Acad. Sci. **28**, 125 (1948); *V. G. Kulkarni* und *G. V. Jadav*, J. Indian Chem. Soc. **31**, 746 (1954).