

Der Dreistoff: Niob—Aluminium—Silicium

(Vorläufige Mitteilung)

Von

H. Nowotny, F. Benesovsky und C. BruklAus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol*(Eingegangen am 3. Januar 1961)*

Im Zuge systematischer Untersuchungen der Aluminosilicide von hochschmelzenden Metallen¹ wurden im Dreistoff: Niob—Aluminium—Silicium hinsichtlich der Kristallechemie der hier auftretenden Phasen einige interessante Beobachtungen gemacht.

Die Steuerung der Schichtabfolge bei Disiliciden: TiSi_2 -Typ mit 4er Folge bei Metallen der 4a-Gruppe, TaSi_2 -Typ mit 3er Folge, typisch für Metalle der 5a-Gruppe² und MoSi_2 -Typ (2er Folge bei Metallen der 6a-Gruppe)³ läßt sich mit der Valenzelektronen-Konzentration (*VEK*) in einen engen Zusammenhang bringen⁴. In dieser Weise kann man die Änderung der Schichtabfolge — Lagerung der ebenen Bauelemente in Zweierlücken — z. B. bei: $\text{TiSi}_2 + \text{MoSi}_2 = (\text{Ti}, \text{Mo})\text{Si}_2$ ⁵ oder etwa bei $\text{W}(\text{Si}, \text{Al})_2$ ⁶ erklären. Dementsprechend sollte eine Verringerung der *VEK* in einer Verbindung mit 3er-Muster zu einer 4er Abfolge führen.

Tatsächlich offenbart eine Untersuchung im Dreistoff: Nb—Al—Si neben einer Substitution Si/Al im C 40-Typ bis etwa 0,2, wobei die Gitterparameter von: $a = 4,78_7$, $c = 6,58$ kX.E. auf: $a = 4,80$ und $c = 6,63$ kX.E. (Probe mit 33,0 At. % Nb, 10 At. % Al und 57 At. % Si) anwachsen, nach einem schmalen heterogenen Bereich eine ternäre Kristallart $\text{Nb}(\text{Si}, \text{Al})_2$ mit TiSi_2 -Struktur (C 54-Typ). Diese Phase erstreckt sich von der ungefähren Zusammensetzung NbSiAl nach der Nb—Si-Seite. TiSi_2 und NbSiAl sind nicht nur elektronisch und strukturell gleichartig, sondern unterscheiden sich nur wenig hinsichtlich der Gitterparameter,

¹ H. Nowotny und C. Brukl, Mh. Chem. **91**, 313 (1960); H. Nowotny, C. Brukl und F. Benesovsky, Mh. Chem. **92**, 116 (1961).

² CrSi_2 kristallisiert zwar auch im C-40-Typ, jedoch hat man bei Chrom mit einer geringeren Valenzelektronenkonzentration als 6 zu rechnen.

³ Man beachte die konstante Summe aus der Zahl der Abfolge und der Gruppennummer.

⁴ H. Nowotny, F. Holub und A. Wittmann, NPL Symposium Nr. 9, Physic. Chem. of Metals and Alloys, Teddington 1958.

⁵ H. Nowotny, R. Kieffer und H. Schachner, Mh. Chem. **83**, 1243 (1952).

⁶ H. Nowotny und H. Huschka, Mh. Chem. **88**, 494 (1957).

die in einer Legierung, gemäß 33,0 At. % Nb; 20 At. % Al und 47,0 At. % Si, folgende Werte (in kX.E.) besitzen:

$$\left. \begin{aligned} a &= 8,38_6 \\ b &= 4,89_1 \\ c &= 8,77_6 \end{aligned} \right\}$$

Tab. 1 beweist die Isotypie der ternären Phase Nb(Si,Al)₂ mit der C 54-Struktur. Die pseudohexagonale Struktur ist jedoch bei Nb(Si,Al)₂ mit C 54-Typ etwas weniger stark ausgeprägt als bei TiSi₂, indem $a/b=1,715$ von $\sqrt{3}$ etwas mehr abweicht.

Tabelle 1. Auswertung einer Nb—Si—Al-Legierung mit C-54-Typ Chrom K α -Strahlung

Sin ² θ beob.	Sin ² θ ber.	hkl	Int. gesch.	Int. von TiSi ₂ ber. ⁷
0,0907	0,0902	(111)	mst	nicht berechnet
1434	1422	(202)	m	5,0
2272	2259	(113)	ms	2,4
2404	2388	(311)	sst	67,3
2733	2715	(004)	m	26,6
2874	2864	(022)	st	48,5
2943	2928	(220)	s	1,4
2982	2973	(400)	ss	0,7
3765	3745	(313)	mst	31,8
4986	4974	(115)	sss	0,5
5276	5272	(131)	ss	0,5
5359	5362	(511)	ss	0,4
5646	5643	(224)	ss	0,8
5694	5688	(404)	ss	0,4
5837	5837	(422)	ss	0,8
6454	6460	(315)	mst	12,7
6633	6629	(133)	sss	0,3
6738	6758, 6719	(331) (513)	mst	11,7; 0,3
6834	6851	(206)	ss	0,3
7360	7369	(602)	mst	10,4
8107	8115	(333)	mst	8,6
8293	8293	(026)	mst	8,2
8739	8739	(040)	ms	3,8
8875	8875	(620)	st	7,6
9058	9046	(117)	s	0,2
9343	9344	(135)	sss	0,2
9436	9434	(515)	s	0,2
9727	9732	(531)	ss	0,2
9818	9822	(711)	s	0,2

⁷ F. Laves und H. I. Wallbaum, Z. Krist. A 101, 78 (1939).

Die ternäre Kristallart steht einerseits mit Al-Mk und Si, andererseits gegen das Randsystem Nb—Al mit NbAl_3 ⁸ und der kürzlich beschriebenen σ -Phase⁹ im Gleichgewicht. Eine der „ TaAl_2 “-Phase¹ analoge Kristallart konnte hier nicht festgestellt werden.

Bemerkenswert ist ferner der Einfluß der Si-Substitution in den Kristallarten von Nb_5Si_3 . Bei der gewählten Probenherstellung — Kaltpressen, Reaktion der Pulvermischung (bei etwa 1000°C) und nachträglicher Homogenisierung bei 1400°C — trat Nb_5Si_3 im Zweistoff bzw. bei geringen Al-Gehalten in der T 2-Form auf, während nach einer Substitution Si/Al von etwa 1:1 die T 1-Modifikation beobachtet wird. Die beiden homogenen Bereiche von T 2 und T 1 sind unter den vorliegenden Herstellungsbedingungen nicht sehr ausgedehnt und es läßt sich ein heterogenes Gebiet: T 1 + T 2 feststellen. Die Wirkung von Aluminium ist auch hier gegenüber jener von Bor verschieden. Die Frage nach der Hoch- bzw. Tieftemperaturmodifikation bei Nb_5Si_3 bleibt aber offen, bis die Temperaturabhängigkeit der Lage von $\text{Nb}_5(\text{Si},\text{Al})_3$ —T 1 ermittelt ist.

Die einfachste Deutung wäre, T 1 als Hochtemperaturform anzusehen, wie dies auch *H. I. Goldschmidt*¹⁰ vorschlägt. T 1 würde dann durch Si/Al-Austausch nach tiefen Temperaturen stabilisiert werden. Die T 1-Phase konnte von *B. Aronsson* und *G. Lundgren*¹¹ im Dreistoff: Fe—Si—B ebenfalls als ternäre Kristallart nachgewiesen werden, wenn auch die Fe—Si—B—T 2-Phase wieder Bor-reicher ist. Andererseits tritt bei: Ta—Al—Si die T 2-Form infolge Si/Al Substitution in einem weiteren Bereich auf, unterdrückt offensichtlich die T 1-Phase Ta_5Si_3 .

Schließlich wurde gefunden, daß die bereits erwähnte Nb—Al- σ -Phase einen erheblichen Homogenitätsbereich besitzt und sich somit der entsprechenden σ -Ta—Al-Phase^{1, 12} ganz analog verhält. Sie tritt nämlich im Gebiet zwischen Nb_2Al und etwa Nb_3Al auf. Dagegen findet man im binären System: Nb—Al nur heterogene Legierungen mit σ —Nb—Al + Nb_3Al mit A-15 Typ¹³. Es sieht so aus, als ob Nb_3Al (A-15 Typ) nur in einem beschränkten Temperaturbereich existieren würde, aber genetisch eng mit der Nb-reichen Seite der σ -Phase (Nb_3Al) in Zusammenhang steht.

Die Kristallart Nb_3Al (A-15 Typ) beobachtet man dagegen viel ausgeprägter im ternären System, obgleich der Austausch Al/Si in dieser Phase klein ist.

⁸ *G. Brauer*, Naturwiss. **26** 710 (1938); Z. anorg. allg. Chem. **242**, 1 (1939).

⁹ *C. R. McKinsey* und *G. M. Farlowing*, Acta Cryst. **12**, 701 (1959).

¹⁰ *H. I. Goldschmidt*, J. Iron and Steel Inst. **161**, 169 (1960).

¹¹ *B. Aronsson* und *G. Lundgren*, Acta chem. Scand. **13**, 435 (1959).

¹² Die Existenz der σ -Ta—Al-Phase ist als Ta_2Al inzwischen auch von *L. E. Edshammar* und *B. Holmberg*, Acta chem. Scand. **14**, 1219 (1960), nachgewiesen worden.

¹³ Vgl. *E. A. Wood*, *V. B. Compton*, *B. T. Matthias* und *E. Corenzwit*, Acta Cryst. **11**, 604 (1958).

In den untersuchten Nb-reichen Proben, darunter auch Nb(4)Si, konnten wiederum keinerlei sicheren Anzeichen für das Bestehen von Nb₄Si gefunden werden. Die Legierung mit 25 At. % Si enthält nur: T 2 + Niob-Mk, wie bereits früher festgestellt wurde¹⁴. Eine ausführliche Darstellung sowie die Aufteilung der Phasenfelder, die in der Hauptsache bereits durch die beschriebenen Phasen festliegt, erfolgt in Kürze.

¹⁴ H. Nowotny, F. Benesovsky, E. Rudy und A. Wittmann, Mh. Chem. **91**, 975 (1960).

Phenylphosphoroxydifluorid

(Kurze Mitteilung)

Von

V. Gutmann, P. Heilmayer und K. Utvary*

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Januar 1961)

Auf der Suche nach einem bei Zimmertemperatur flüssigen Oxyfluorid, welches sich zum Studium von Umsetzungen von Fluoriden und von Koordinationserscheinungen in seinen Lösungen eignen könnte, haben wir Phenylphosphoroxydifluorid aus dem Phenylphosphoroxydichlorid und Natriumhexafluorosilikat dargestellt, und einige physikalische Eigenschaften untersucht. Die uns soeben bekannt gewordene Arbeit von *Yagupolskii* und *Javanova*¹, in der die Darstellung des bisher

Tabelle 1. Dielektrizitätskonstante, Dichte und Viskosität von Phenylphosphoroxydifluorid

Temperatur (°C)	Dichte [g · cm ³]	Viskosität [cP]	DK
15	1,3112	1,95	29,4
20	1,3052	1,77	28,6
25	1,2992	1,63	27,9
30	1,2933	1,52	27,3
35	1,2874	1,43	26,7

* Herrn Professor Dr. L. F. Audrieth zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ L. M. Yagupolskii und Zh. M. Javanova, Chem. Abstr. **54**, 19553 d (1960); J. Obsch. Chim. **29**, 3766 (1959).