

Die Struktur von HfAl

Von

H. Boller, H. Nowotny und A. Wittmann

Aus den Instituten für Physikalische Chemie der Universität Wien und der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Februar 1961)

HfAl kristallisiert rhombisch (D_2^5) mit den Gitterkonstanten $a = 10,81$; $b = 3,24_9$; $c = 4,27_2$ kX. E. Die Struktur, offensichtlich ein eigener Typ, wird ermittelt und diskutiert.

Im Anschluß an eine vorangegangene Mitteilung über die Struktur von Hf-Aluminiden wird nunmehr über eine weitere Kristallart berichtet¹. Es wurde neben den dort angeführten Strukturen im Mittelgebiet eine sehr stabile Phase beschrieben, für deren Zusammensetzung eine Formel nahe HfAl gefunden werden konnte. In einer Legierung mit 50 At% Al (Ansatz) tritt diese Kristallart praktisch rein auf. Zudem ließ sich aus einer solchen Probe ein Einkristall in Nadelform isolieren. Eine DK-Aufnahme um die Nadelachse ergab eine rhombische Elementarzelle mit den Abmessungen: $a = 10,8$; $b = 3,27$ (Nadelachse) und $c = 4,28$ kX. E. Eine Flächenstatistik führt eindeutig auf das charakteristische Raumsystem D_2^5 ; (hkl) nur mit $h + k = 2n$; ($00l$) nur mit $l = 2n$.

Eine pyknometrische Dichtemessung, $\rho = 8,94$ g/ccm, führt zu 4 Formelgewichten HfAl. Ein Hf-Unterschuß entsprechend Hf_3Al_4 ist mit den Messungen nicht in Einklang zu bringen. Auf Grund der

¹ H. Boller, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **91**, 1174 (1960); inzwischen wurde bekannt, daß ein Teil dieser Phasen hinsichtlich ihrer Struktur auch von L. E. Edshammar und St. Andersson, Acta Chem. Scand. **14**, 223 (1960), L. E. Edshammar, Acta Chem. Scand. **14**, 1220 (1960) bzw. K. Schubert, T. R. Anantharaman, H. O. K. Ata, H. G. Meissner, M. Pötschke, W. Rossteutscher und E. Stolz, Naturwiss. **47**, 512 (1960) ermittelt wurde. Die dort angegebenen Gittertypen bzw. Parameter stimmen mit unseren Befunden vollständig überein.

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von HfAl (Cu-K α -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2 \delta \cdot 10^3$ berechnet	$\sin^2 \delta \cdot 10^3$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
(200)	20,3	20,3	64,2	s
(201)	52,8	52,9	148,3	st
(110)	61,2	61,0	29,4	s
(400)	81,1	81,6	23,2	s
(111)	93,7	93,4	225,8	st
(310)	101,7	101,7	120,0	mst
(401)	113,6	113,5	102,0	mst
(002)	129,8	129,6	53,0	m
(311)	134,2	135,5	3,5	ss
(202)	150,1	150,2	10,7	ss ⁻
(600)	182,5			
(510)	182,9	182,6	35,7	ms
(112)	191,0	190,8	11,9	s
(402)	210,9	210,4	11,4	s
(601)	215,0			
(511)	215,4	216,1	43,5	m
(020)	224,4	224,8	23,5	s
(312)	231,5	232,1	69,4	mst
(220)	244,7	244,5	4,9	sss
(021)	256,9	—	0	—
(221)	277,2	277,8	25,8	ms
(710)	304,5			
(420)	305,5	304,6	14,4	ms ⁺
(602)	312,3			
(203)	312,4	312,7	38,2	m
(512)	313,7			
(800)	324,8	324,9	3,4	ss
(711)	337,0			
(421)	338,0	338,0	57,5	mst
(113)	353,3			
(022)	354,2	353,8	46,9	mst
(801)	357,0	357,2	14,0	s
(403)	373,2			
(222)	374,5	374,5	18,5	ms
(313)	393,8	392,6	0,5	ss
(620)	406,9	407,2	4,6	s
(712)	434,3			
(422)	435,3	434,8	14,9	m
(621)	439,4	—	0,0	—
(802)	454,3	454,7	3,7	ss
(910)	466,7	466,9	8,1	s
(603)	474,6			
(513)	475,0	474,7	10,9	ms
(911)	499,2	—	0,3	—
(10—00)	507,0	507,0	1,1	ss
(130)	510,0	—	1,2	—
(023)	516,5	—	0	—

(hkl)	$\sin^2 \delta \cdot 10^3$ berechnet	$\sin^2 \delta \cdot 10^3$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
(004)	519,2	519,2	5,8	s
(622)	536,7			
(223)	536,8			
(10—01)	539,5	538,4	43,6	mst
(204)	539,5			
(131)	542,5			
(820)	548,9			
(330)	550,5	549,7	12,1	s
(114)	580,4			
(821)	581,4	581,7	18,2	m
(331)	583,0			
(912)	596,5			
(713)	596,6	597,1	43,4	st
(423)	597,6			
(404)	600,3	600,5	2,5	sss
(803)	616,6	615,9	7,7	ss
(314)	620,9	621,0	17,8	m
(530)	631,7			
(10—02)	636,8	636,1	5,1	ss diff.
(132)	639,8	—	2,4	—
(531)	664,2	664,4	10,3	s
(11—10)	669,6	—	1,6	—
(822)	678,7			
(332)	680,3	679,2	24,0	m diff.
(623)	699,0			
(604)	701,7			
(514)	702,1	701,8	29,3	st
(11—11)	702,1			
(12—00)	730,1			
(10—20)	731,4	730,1	7,4	s
(024)	743,6	743,2	11,0	s
(730)	753,3	—	3,5	—
(913)	758,8	—	0,2	—
(532)	761,5			
(12—01)	762,6			
(224)	763,9	763,5	18,9	ms diff.
(10—21)	763,9			
(731)	785,8	785,4	13,5	s
(10—03)	799,1			
(11—12)	799,4	800,9	25,7	ms diff.
(133)	802,1			
(714)	823,7			
(424)	824,7	824,1	13,6	ms diff.
(205)	831,6	830,7	6,0	sss
(823)	841,0			
(333)	842,6	842,3	22,7	m
(804)	843,7			
(12—02)	859,9			
(10—22)	861,2	859,9	18,9	m

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ berechnet	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität berechnet
(115)	872,5	872,7	20,4	ms
(732)	883,1	883,6	9,8	s ⁻
(405)	892,4	892,9	12,3	s
(13—10)	912,9	913,5	15,9	s diff.
(315)	913,0			
(930)	915,5			
(533)	923,8	924,9	44,8	m diff.
(624)	926,1			
(12—11)	945,4	944,7	27,4	m ⁻
(931)	948,0	—	0,5	—
(12—20)	954,5	953,9	25,3	ms
(11—13)	961,7	961,6	42,6	m

kurzen b -Achse ergibt sich auf eine verhältnismäßig einfache Weise ein Strukturvorschlag, da entlang dieser Achse die Annahme zweier aufeinander folgender Hf-Atome nahegelegt wird. Mit den Parametern in der Punktlage 4e) $x00$ usw. für $x_{\text{Hf}} = \frac{1}{3}$ und $x_{\text{Al}} = 0,075$ findet man für eine Pulveraufnahme, wie Tab. 1 beweist, eine vollständige Übereinstimmung zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten. Aus dieser lassen sich die genauen Gitterkonstanten zu:

$$\begin{aligned} a &= 10,81 \\ b &= 3,249 \\ c &= 4,27_2 \text{ kX. E.} \end{aligned}$$

berechnen. Mit obigen Parametern erhält man folgende kürzeste Abstände: Hf—Hf = 3,23 bzw. 3,25, Al—Al = 2,68 sowie Hf—Al = 2,79;

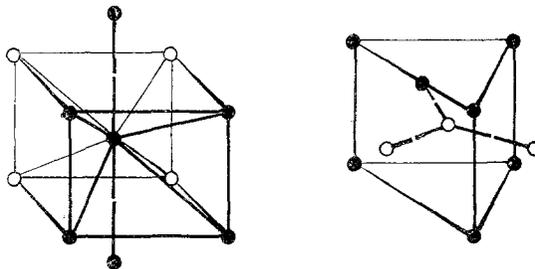


Abb. 1

2,86 (3,08) Å. In jedem Falle werden, wie dies zu erwarten ist, die Al-Atome leicht kontrahiert. Die Struktur ist gekennzeichnet durch Hf-Schichten, senkrecht [100] und dazwischen liegende Al-Ketten in [001]. Die Koordinationspolyeder gehen aus Abb. 1 hervor.

Es ist interessant festzustellen, daß analog den Monoboriden ein gleiches Bauprinzip — Bildung von Al-Ketten — vorliegt. Außerdem wird, wie dort, die nächste Umgebung eines Al-Atoms durch ein trigonales Hf-Prisma gebildet. Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Abmessungen der Elementarzelle eine auffallende Ähnlichkeit mit dem CrB-Typ besitzen. Bisher ist bei Aluminiden lediglich eine Paarbildung beobachtet worden.

Diese Arbeit wurde teilweise durch das US-Government, Contract NoDA-91-591-EUC 1487, unterstützt.