

# Die Struktur von HfP

Von

W. Jeitsehko und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 23. Juli 1962)

HfP wird hergestellt und seine Struktur ermittelt. Diese erweist sich isotyp mit TiP und  $\beta$ -ZrP.

Das Studium von Hafniumverbindungen mit B-Elementen wurde in dem System: Hf—P fortgesetzt. Wie bei den früher untersuchten Paaren mit den Nachbarelementen Al<sup>1</sup> bzw. Si<sup>2</sup> ist wieder eine ausgeprägte Ähnlichkeit mit den entsprechenden Zr-Phosphiden zu erwarten. Von diesen sind in der Literatur Zr<sub>3</sub>P(?), ZrP und ZrP<sub>2</sub> beschrieben<sup>3</sup>. Die Existenz eines Subphosphides wurde auch von N. Schönberg<sup>4</sup> bestätigt. Von diesem Autor wurde  $\alpha$ -ZrP als NaCl-Struktur bestimmt, während  $\beta$ -ZrP zur Familie des NiAs-Typs gehört<sup>5</sup>.

Die verwendeten Ausgangsmaterialien waren Hafnium und roter Phosphor. Zwecks Zerkleinerung wurde reinstes Hafniummetall der Fa. Wah Chang Corp. (Elektronenstrahl-geschmolzenes Metall) hydriert, das gepulverte Hf-Hydrid wieder dehydriert. Wie schon früher beschrieben<sup>6</sup>, haben wir die pulverförmigen Ansätze in abgeschmolzenen Quarzampullen bis auf 600° C (im Laufe von 70 Std.) und schließlich auf 900° C (während rd. 50 Std.) erhitzt. Die Ansätze in Analogie zu den oben genannten Zr-Phosphiden waren nach dieser Behandlung praktisch nicht gesintert. Auch konnte man keinen signifikanten Unterschied in der Farbe gegen-

<sup>1</sup> H. Boller, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **91**, 1174 (1960).

<sup>2</sup> H. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. **89**, 701 (1958).

<sup>3</sup> E. F. Strotzer, W. Biltz und K. Meisel, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 216 (1938).

<sup>4</sup> N. Schönberg, Acta Chem. Scand. **8**, 226 (1954).

<sup>5</sup> K. Bachmayer, H. Nowotny und A. Kohl, Mh. Chem. **86**, 39 (1955).

<sup>6</sup> O. Årstad und H. Nowotny, Z. physik. Chem. **B 38**, 356 (1937).

über dem Ausgangsgemenge feststellen. Eine röntgenographische Untersuchung mittels Pulveraufnahmen zeigt jedoch die Bildung von Hf-Phosphiden an.

Es existieren mindestens drei intermediäre Phasen, wovon bisher das Monophosphid HfP eindeutig nachgewiesen werden konnte. Das Monophosphid war auch in dem Reaktionsprodukt mit 25 At% P als Hauptmenge vorhanden.

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsrechnung, Debye-Scherrer-Diagramm der HfP-Phase (Cu—K $\alpha$ -Strahlung)

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gefunden	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität beobachtet	Intensität berechnet
(100)	54,2	54,5	st	283
(004)		62,1		242
(101)	63,1	63,4	st	548
(102)	75,5	75,0	s	9,8
(103)	93,9	94,4	sst	497
(104)	121,2	121,5	st	228
(006)	141,0	139,7	s	11,5
(105)	156,1	156,5	mst	147
(110)	177,5	177,4	st	349
(112)	—	193,9	—	7
(106)	199,9	199,1	s	29
(200)		237,8		30
(114)	240,2	240,5	st, diffus	201
(201)		241,7		86
(008)		248,3		57
(107)	249,1	249,6	st	158
(202)	—	253,4	—	0,9
(203)	273,6	272,8	st	145
(204)	300,6	299,9	m	54
(108)	309,0	307,8	s	31
(116)	319,3	318,1	s	18
(205)	335,6	334,8	m	42
(109)		373,3		3
(206)	377,9	377,5	ss, diffus	11
(0010)	388,5	388,0	ss	7
(210)	477,6	476,2	s	29
(211)	420,7	420,1	s	19

Wiedergabe der Daten hier abgebrochen.

Die Phase HfP. Das Röntgenogramm ließ sich, wie aus Tab. 1 hervorgeht, vollständig indizieren\*. Mit einer hexagonalen Zelle:  $a = 3,643$  und  $c = 12,35 \text{ kX} \cdot \text{E.}$ ,  $c/a = 3,390$ , wird unmittelbar Isotypie mit  $\beta$ -ZrP nahegelegt. Tatsächlich zeigt eine Strukturrechnung vollkommene Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten,

\* Es verblieb keine Fremdlinie.

wenn man mit einem Parameter:  $z = 0,116$  rechnet, welcher Wert auch für TiAs von *K. Lukaszewicz* und *W. Trzebiatowski*<sup>7</sup> aus Einkristallaufnahmen bestimmt wurde. Die genaue Bestimmung gelang hier infolge des besonders gut durchgebildeten Röntgenogramms unter Auswahl der Liniengruppe zwischen den Indices (10 14) und (10 15). Charakteristisch ist das Fehlen der Linie (20 13) für diesen Parameter, während bei  $1/8$  diese Linie stark auftreten und die (226) und (30 10) Interferenzen verschwinden müßten.

Ein Rechnung zeigt, daß ein gegenüber  $z = 1/8$  etwas kleinerer Parameter auch für  $\beta$ -ZrP gilt. Das im Hf-reichen Ansatz auftretende HfP besitzt die gleichen Gitterkonstanten wie das reine HfP, so daß nach der Metallseite sicherlich kein merklich ausgedehnter Homogenitätsbereich existiert. Als Röntgendichte errechnet man:  $\rho = 9,78$  g/ccm. Die kürzesten interatomaren Abstände ergeben sich zu: Hf—Hf = 3,32, Hf—P = 2,55 und P—P = 3,65 Å.

Der Strukturtyp, zu dem auch das von *K. Kuo* und *G. Hägg*<sup>8</sup> beschriebene  $\gamma'$ -MoC zählt, tritt in einer abgewandelten Form auch bei Boriden und Nitriden in Erscheinung. Einen weiteren, dazu verwandten Typus haben kürzlich *H. Boller* und *E. Parthé*<sup>9</sup> bei Phosphiden und Arseniden von Niob und Tantal beschrieben. In dieser Arbeit werden auch die geometrischen Zusammenhänge verschiedener Monophosphide und -arsenide dargestellt und die Entstehung der verschiedenen Varianten aus dem NaCl- bzw. WC-Typ besprochen (NiAs-, MnP-, TiP- und NbAs-Typ).

Zieht man den *Laves-Quotienten*:  $Q = \frac{2d_{AB}}{d_{AA} + d_{BB}}$  zur Bewertung des Bindungscharakters heran, so sprechen die für HfP errechneten Abstände für die Anwesenheit einer stark ionischen Komponente.

Herrn Prof. *R. Kieffer* danken wir für die Anregung zu dieser Untersuchung.

<sup>7</sup> *K. Lukaszewicz* und *W. Trzebiatowski*, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III, **2**, 277 (1954).

<sup>8</sup> *K. Kuo* und *G. Hägg*, Nature [London] **170**, 245 (1952).

<sup>9</sup> *H. Boller* und *E. Parthé*, Privatmitteilung.