

Ein Beitrag zum Dreistoff: Thorium—Silicium—Germanium

Von

P. Stecher, F. Benesovsky und H. Nowotny

Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol, und Institut für Physikalische Chemie
der Universität Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 25. März 1963)

Th—Si—Ge-Proben werden entweder durch Heißpressen oder durch Kaltpressen und Abreagieren bei 1200 bis 1300°C hergestellt. Mittels röntgenographischer Analyse und Schmelzpunktsbestimmungen werden versuchsweise Zustandsdiagramme für Th—Si und Th—Ge aufgestellt. Die Aufteilung der Phasenfelder im Dreistoff: Th—Si—Ge wird für einen Temperaturbereich um rd. 1300°C angegeben. Die Th-reichste Phase im System Th—Ge wird als Th_2Ge erkannt und besitzt CuAl_2 -Struktur mit $a = 7,414$ und $c = 6,081$ Å. In Th_2Ge erfolgt ein Ge/Si-Austausch bis etwa 60%. Th_3Si_2 und Th_3Ge_2 bilden eine lückenlose Mischreihe, ThSi löst fast 80 Mol% ThGe; der Strukturwechsel wird erörtert. Zwischen Th_3Si_5 und Th_3Ge_5 besteht trotz Isotypie kein ungestörter Übergang. Die Parameter für die pseudohexagonale Zelle „ Th_3Ge_5 “ werden ermittelt. α - ThSi_2 und α - ThGe_2 gehen lückenlos ineinander über. Unter den gewählten Bedingungen zeigt die Mischphase ebenso wie die binären Phasen einen Homogenitätsbereich von rd. 5 At% Th nach der Thorium-reichen Seite zu. In der Phase $\text{Th}_{0,9}\text{Ge}_2$ ($\text{ThGe}_{3,0\pm 0,4}$) kann ein Ge/Si-Austausch bis etwa 45% erfolgen. Die Möglichkeit der Ausbildung von Phasen mit geordneten Lücken im Gebiete zwischen 33 und 40 At% Th wird diskutiert.

Thorium-Legierungen bieten im Hinblick auf deren Anwendung in Brutreaktoren erhebliches Interesse. Thorium ist verhältnismäßig legierungsfreudig und bildet insbesondere mit Metametallen sowie Metalloiden eine Reihe intermediärer Phasen. Die Bildung hochschmelzender Kristallarten ist vor allem in Kombinationen mit Elementen der 4b-Gruppe (Carbide und Silicide) bekannt. Es wurde deshalb eine Untersuchung über den Aufbau des Systems Thorium—Silicium—Germanium durch-

geführt. Im Hinblick auf die verwickelten Verhältnisse im Bereich der Disilicide und Digermanide kommt den Ergebnissen nur orientierender Charakter zu.

Über den Zweistoff Thorium—Silicium liegen zahlreiche Angaben vor¹. Danach sind die Phasen Th_3Si_2 , ThSi , $\alpha\text{-ThSi}_2$ und $\beta\text{-ThSi}_2$ gesichert und auch strukturechemisch aufgeklärt. *A. Brown* und *J. J. Norreys*² haben daneben noch weitere Kristallarten, eng benachbart zu den Disiliciden, nämlich $\alpha\text{-Th}_6\text{Si}_{11}$, $\beta\text{-Th}_6\text{Si}_{11}$ und Th_3Si_5 beobachtet, die sich gegenüber $\alpha\text{-ThSi}_2$ bzw. $\beta\text{-ThSi}_2$ nur geringfügig unterscheiden. Die genannten Autoren nehmen für diese nicht-stöchiometrisch zusammengesetzten Phasen eine Defektstruktur an, für Th_3Si_5 derart, daß im AlB_2 -Typ jedes sechste Si-Atom in den Si-Netzen fehlt. Auf diese Weise wird der mittlere Si—Si-Abstand etwas größer als der an sich kleine Idealwert. Eine geordnete Verteilung der Lücken kann für das Bestehen eng benachbarter Phasen die Erklärung sein, wie dies bei Chalkogeniden der Übergangsmetalle z. B. der Fall ist³. Die Defektgitterbildung im Gebiet der Disilicide scheint ein allgemeines Merkmal zu sein, doch bestehen hinsichtlich der genauen Zusammensetzung einige Zweifel. Diese gelten auch für Umwandlungstemperaturen und -mechanismen.

Nach röntgenographischen Untersuchungen von *A. G. Tharp*, *A. W. Searcy* und *H. Nowotny*⁴ existieren im System Th—Ge die Phasen $\text{ThGe}_{0,3 \pm 0,1}$, Th_3Ge_2 , ThGe , $\alpha\text{-ThGe}_2$, $\beta\text{-ThGe}_2$ ($\text{ThGe}_{1,6 \pm 0,3}$) und $\text{ThGe}_{3 \pm 0,4}$. Die Kristallarten Th_3Ge_2 , ThGe und $\alpha\text{-ThGe}_2$ konnten durch ihre Struktur eindeutig charakterisiert werden, während für $\beta\text{-ThGe}_2$ ($\text{ThGe}_{1,6 \pm 0,3}$) [hier als Th_3Ge_5 bezeichnet] ein schwach gestörter AlB_2 -Typ ermittelt wurde. Für die Ge-reichste Phase wurde versuchsweise eine kubische Zelle vorgeschlagen, jedoch Pseudosymmetrie mit einer größeren Zelle vermutet. *A. Brown*⁵ hat kürzlich die Ge-reiche Seite dieses Systems erneut geprüft. Nach Tempern von Schmelzproben im Wismutbad unterhalb 600°C fand dieser Autor ein neues Digermanid, mit $\text{ThGe}_2(\text{II})$ bezeichnet, sowie die Ge-reichste Kristallart, der jedoch die Formel $\text{Th}_{0,9}\text{Ge}_2$, auch $\text{ThGe}_2(\text{I})$ genannt, zugeschrieben wird. Die Identität von $\text{ThGe}_{3,0 \pm 0,4}$ und $\text{Th}_{0,9}\text{Ge}_2$ ergibt sich aus der Übereinstimmung der Pulveraufnahmen unmittelbar. Die für $\text{Th}_{0,9}\text{Ge}_2$ ermittelte Zelle läßt auch die pseudokubische Symmetrie $a = 4b = 4c$ erkennen. In einer weiteren Arbeit von *Brown*⁶ wird die Phase

¹ *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien, 1963.

² *A. Brown* und *J. J. Norreys*, Nature [London] **183**, 673 (1959); J. Inst. Met. **89** (1960/61).

³ *F. Jellinek*, Österr. Chemiker-Ztg. **60**, 311 (1959).

⁴ *A. G. Tharp*, *A. W. Searcy* und *H. Nowotny*, J. Electrochem. Soc. **105**, 473 (1958).

⁵ *A. Brown*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **15**, 652 (1962).

⁶ *A. Brown*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **14**, 860 (1961).

ThGe_{1,6 ± 0,3} mit gestörtem AlB₂-Typ bestätigt, jedoch eine Formulierung ThGe_{1,5} vorgeschlagen. Ebenso ist dieser Autor der Ansicht, daß dem α -ThGe₂ die Zusammensetzung ThGe_{1,62} zukommen dürfte. Tatsächlich ist die Zelle⁴ dieser Phase im Vergleich zum isotypen α -ThSi₂ klein. Silicium und Germanium bilden eine lückenlose Mischreihe^{7, 8}.

Probenherstellung

Als Ausgangsstoffe diente Thorimpulver mit 0,026% O, 0,12% C, 0,047% Fe und 0,25% Si (U. A. K. E. A., Winfrith), Siliciumpulver mit

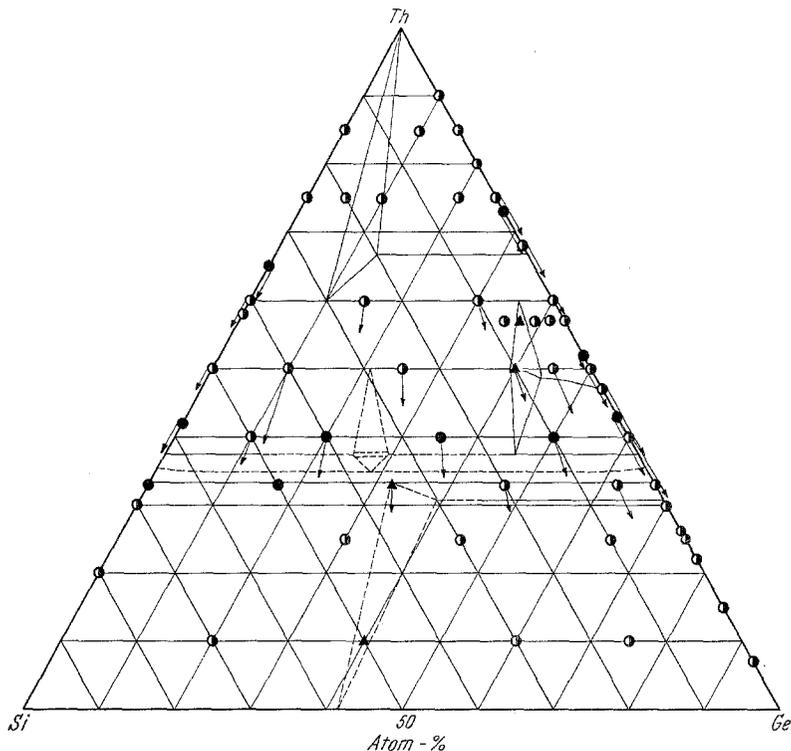


Abb. 1. Probenlage im System Thorium—Silicium—Germanium und qualitative Röntgenbefunde

● einphasig; ⊙ zweiphasig; ▲ dreiphasig

99,7% Si (Ges. f. Elektrometallurgie GmbH., Nürnberg) und reines Germaniumpulver (Soc. Générale Metallurgique du Hoboken). Die Pulvergemische der Komponenten — die Ansätze gehen aus Abb. 1 hervor — wurden wie üblich in Graphithülsen heiß gepreßt. Es zeigte sich jedoch, daß Proben im Gebiet 40—60 At% (Si + Ge) auf diese Weise nicht in homogener Form hergestellt werden konnten. Einerseits sind hohe Bildungswärmen der in diesem Gebiet auftretenden Verbindungen zu beobachten, andererseits sind erheb-

⁷ H. Stöhr und W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 305 (1939).

⁸ E. R. Johnson und S. M. Christian, Physic. Rev. **95**, 560 (1954).

liche Schmelzintervalle und niedrig schmelzende Eutektika bzw. ternäre Übergangsebenen bei relativ niedrigen Temperaturen vorhanden. Die plötzlich frei werdende Reaktionswärme beim Heißpreßvorgang führte nämlich zu einem teilweisen Aufschmelzen der Proben und Ausquetschen des flüssigen Anteils und damit zu erheblichen Konzentrationsverschiebungen.

Legierungen in besagtem Gebiete wurden daher durch Kaltpressen und Abreagieren bei 1200—1300°C unter Argon hergestellt. Die Reaktionsprodukte wurden zerkleinert, nochmals kalt gepreßt und homogenisierend geglüht. Die Homogenisierung unter gegetertem Argon erfolgte bei 900°C für Ge-reiche und bei rd. 1600°C für hochschmelzende Phasen, doch wurden die meisten Proben zwischen 1280 und 1350°C geglüht. Je nach Zusammensetzung lag die Glühdauer bei 10 bis 20 Stdn. Die auf diese Weise hergestellten Proben zeigten eine bessere Übereinstimmung der Konzentration zwischen ursprünglicher Pulvermischung und Endzusammensetzung. Trotzdem läßt sich unter den gewählten Bedingungen die Bildung des außerordentlich stabilen ThO₂ nicht völlig vermeiden. Dadurch trat in fast allen Legierungen eine Konzentrationsverschiebung in Richtung auf (Si + Ge)-Zunahme ein. Eine Kompensation durch Ge-Verdampfung konnte dagegen nicht beobachtet werden. Bei gleichem Th-Gehalt nimmt vielmehr die Konzentrationsverschiebung von der Ge-Seite nach Silicium ab. Wegen der raschen Hydrolyse, insbesondere der Th-reichen Legierungen, hat man die Proben in gut verschließbaren Behältern aufzubewahren. Da jedoch die Oxydation des Thoriums stark von der Porosität der Proben abhängt, kann keine Aussage über das vergleichsweise Verhalten von Th—Si- bzw. Th—Ge-Legierungen gemacht werden.

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mittels Pulveraufnahmen (CrK_α-Strahlung). Obwohl keine Markröhrchen verwendet wurden, waren die Reflexe verhältnismäßig scharf; in den meisten Proben war jedoch, wie schon erwähnt, ThO₂ nachweisbar. Die Schmelzpunktsbestimmung erfolgte mit einem Mikropyrometer in einem Wolframrohr-Ofen (mit vertikaler Rohrachse) unter Helium an Segerkegel-artigen Proben. Trotz der zum Teil erheblichen Schmelzintervalle konnten die Schmelzpunkte verhältnismäßig gut beobachtet werden.

Ergebnisse

Das System Thorium—Silicium

Hier wurden nur wenige Proben hergestellt und untersucht, doch konnte damit das Bestehen von Th₃Si₂, ThSi, Th₃Si₅ und α-ThSi₂ einwandfrei bestätigt werden (Tab. 1). Allerdings wurde bei der Kristallart α-ThSi₂ ein homogener Bereich von etwa 3 bis 5 At% gefunden, der sich nach der Th-reichen Seite erstreckt. Das heißt, daß bei etwa 1300°C die Zusammensetzung Th₆Si₁₁ (α) mit eingeschlossen ist. Allerdings stimmen die Parameter nur mit den Literaturangaben an der Si-reichen Grenze überein. Gute Übereinstimmung ergab sich hinsichtlich der Parameter bei Th₃Si₅, doch bleibt die Frage, ob Th₆Si₁₁ als eigene Kristallart besteht, offen. Unter den gewählten Bedingungen für Homogenisierung tritt jedoch das sogenannte echte β-Disilicid mit $c/a < 1$ nicht auf. Dies steht mit der Feststellung, daß β-ThSi₂ eine Tieftemperatur-Modifikation ist², in Einklang. Mit Hilfe von

Tabelle 1. Strukturdaten über Thorium—Silicium-Phasen

Phase und Zusammensetzung nach verschiedenen Autoren	Strukturtyp	Gitterkonstanten in Å	
		Literaturwerte	Eigene Werte und Bemerkung
Th ₃ Si ₂	U ₃ Si ₂	a = 7,835 ¹¹	7,829
		c = 4,154	4,149
ThSi	FeB	a = 5,89 ¹¹	5,896
		b = 7,88	7,88
		c = 4,15	4,148
Th ₃ Si ₅	AlB ₂ -ähnlich	a = 3,985 ²	3,987
		c = 4,228	4,204
β-Th ₆ Si ₁₁	α-ThSi ₂ -ähnlich	a = 4,013 ²	—
		c = 4,258	—
α-Th ₆ Si ₁₁	α-ThSi ₂	a = 4,01 ²	—
		c = 13,89	—
α-ThSi ₂	α-ThSi ₂	a = 4,126 ¹²	4,118—4,125 (Si-reich)
		c = 14,346	14,221 (Si-reich) 4,10 } Si-arm, extrapoliert 14,00 }
β-ThSi ₂ Tief-temp. Modifikation	AlB ₂	a = 4,136 ²	—
		c = 4,126	—

Schmelzpunktmessungen wurde nach Einbeziehung der Daten von *Brown* und *Norreys*² ein neues Zustandsschaubild (Abb. 2) aufgestellt. Danach schmilzt Th_3Si_2 kongruent bei über 1900° , während sich das inkongruent schmelzende Monosilicid ab etwa 1800° bildet. ThSi und Th_3Si_5 bilden ein Eutektikum bei etwa 1750°C , dagegen bedarf die Annahme der peritektischen Reaktion: $\alpha\text{-ThSi}_2 + \text{liqu.} = \text{Th}_3\text{Si}_5$ einer Prüfung. $\alpha\text{-ThSi}_2$ erweist sich mit einem Schmp. von fast 1900°C als

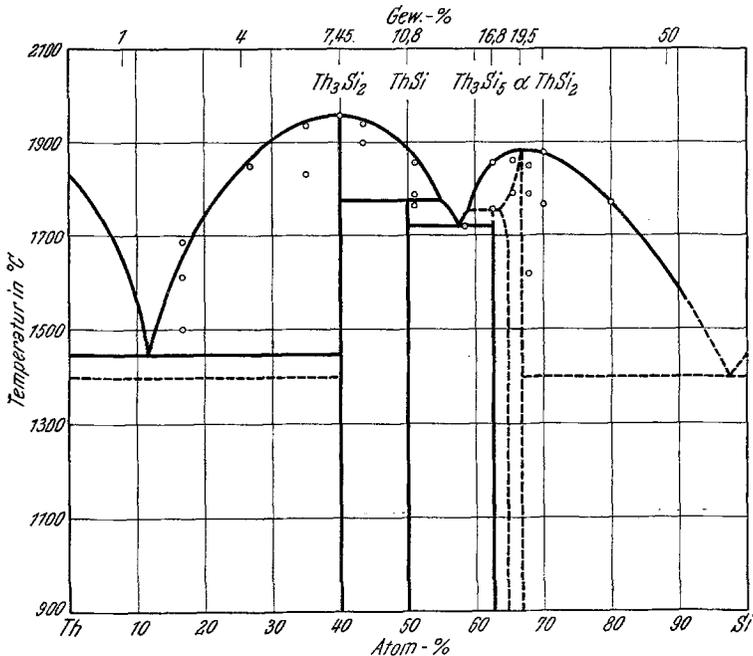


Abb. 2. Vorläufiges Zustandsschaubild für Thorium—Silicium

hochschmelzende Phase. Das nicht näher bestimmte Eutektikum mit Silicium dürfte vermutlich in dessen Nähe und nur wenig unterhalb des Schmelzpunktes von Silicium liegen. Im allgemeinen entsprechen die in vorliegender Untersuchung gemessenen Gleichgewichtstemperaturen den Literaturangaben. Wegen der einheitlichen Befunde im gesamten Bereich des Systems scheinen die manchmal höheren Schmelzpunkte nicht mit der Gegenwart von ThO_2 in Verbindung zu stehen.

Das System Thorium—Germanium

Die Löslichkeit von Germanium in α - bzw. β -Thorium wurde nicht untersucht.

Die Phase Th_2Ge : In Legierungen gemäß Ansatz 10, 15, 20, 25, 27 und 32 At% Ge sowie im Dreistoff mit 10 At% Ge, 5 At% Si; 20 At%

Ge, 5 At% Si sowie 10 At% Ge, 15 At% Si (Rest Th) trat die bereits von *Tharp* und Mitarbeitern⁴ beobachtete Th-reichste Phase auf, die früher

Tabelle 2. Auswertung der Pulveraufnahme einer Th—Ge-Legierung (Ansatz mit 75 At% Th, 25 At% Ge) mit Th₂Ge-Phase (CuAl₂-Typ) und ThO₂

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	Int.-beob.	Int.-ber. f. Hf ₂ Ge
(110)	47,7	—	—	0,3
(200)	95,4	—	—	1,1
(002)	141,8	142,5	s	1,9
(211)	154,6	156,3	st ⁺	11,2
(112)	189,5	191,7	s ⁺	1,1
(220)	190,7			
(202)	237,2	240,1	mst	2,2
(310)	238,4			
(222)	332,5	336,1	Koinzidenz ThO ₂ (220)	0,0
(321)	345,4	—	—	0,0
(312)	380,2	383,1	s	0,5
(400)	381,4			
(330)	429,1	431,3	s ⁻	0,7
(213)	438,2	441,3	st	2,0
(411)	440,7			
(420)	476,8	479,0	s ⁻	0,3
(402)	523,2	524,3	s	0,7
(004)	567,2	572,0	st ⁻	0,4
(332)	570,9			
(114)	614,9	—	—	0,0
(422)	618,6	—	—	0,0
(510)	619,8	—	—	0,0
(323)	629,0	—	—	0,0
(431)	631,4	—	—	0,0
(204)	662,6	—	—	0,1
(413)	724,3	726,2	st ⁺	0,8
(521)	726,8			
(224)	757,9	762,4	ms	0,1
(512)	761,6			
(440)	762,9	—	—	0,1
(314)	805,6	805,2	mst	0,6
(530)	810,6	812,6	s	0,3
(600)	858,2	859,8	mst	0,4
(442)	904,7	—	—	0,0
(433)	915,1	—	—	0,0
(611)	917,5	—	—	0,0
(404)	948,6	947,9	s	0,1
(532)	952,4	955,3	s ⁺	0,1
(620)	953,6			

als ThGe_{0,3 ± 0,1} bezeichnet wurde. Mit Rücksicht auf die allgemeine Tendenz der Konzentrationsverschiebung nach kleineren Th-Gehalten (Bildung von ThO₂) ist zu vermuten, daß die wahre Zusammensetzung

etwas Th-ärmer ist als dem Befund entspricht. Tatsächlich ergibt die Auswertung einer Pulveraufnahme dieser Kristallart, daß Isotypie mit der CuAl_2 -Struktur vorliegt. Aus Tab. 2 geht dies klar hervor; die Intensitäten wurden von dem einigermaßen gleich streuenden isotypen Hf_2Ge übernommen. Gitterparameter für Th_2Ge sind: $a = 7,414 \text{ \AA}$, $c = 6,081 \text{ \AA}$ und $c/a = 0,820$. Wie die Auswertung der Pulveraufnahme erkennen läßt, liegt hier wieder pseudo-hexagonale Symmetrie vor, wodurch zahlreiche Reflexe zusammenfallen. Diese Kristallart reiht sich unmittelbar nach der Schräglinienbeziehung an die Phase Th_2Al^9 , ähnlich wie Th_3Ge_2 an Th_3Al_2 . Es ist ferner zu beachten, daß auch eine enge Analogie mit Hf_2Si und Hf_2Ge besteht, die bereits früher¹⁰ als mit CuAl_2 isotyp nachgewiesen wurden.

In Proben mit mehr als 32 At% Ge wird bereits die Phase Th_3Ge_2 beobachtet. Eine kalt gepreßte und abreagierte Probe mit 40 At% Ge enthielt fast nur Th_3Ge_2 , dagegen war in einer heiß gepreßten Legierung desselben Ansatzes wegen der schon erwähnten Konzentrationsverschiebung neben dieser Phase bereits ThGe zugegen. Auf diese Weise war eine Legierung mit 43 At% Ge homogen und bestand aus ThGe und ThO_2 . Die Monogermanid-Phase besitzt jedoch auf Grund der röntgenographischen Auswertung (Tab. 3) einen gut beobachtbaren, homogenen Bereich. Wegen der Thoriumverarmung traten auch bereits ab 48 At% Ge neben ThGe die Digermanid-Phasen auf, und zwar $\beta\text{-ThGe}_2$ ($\text{ThGe}_{1,6 \pm 0,3}$), dessen Röntgenogramm, wie früher festgestellt⁴, auf enge Verwandtschaft mit dem AlB_2 -Typ hinweist. Wenn man von einigen zusätzlichen Interferenzen absieht, läßt sich das Debyeogramm mit dieser Struktur indizieren, was auch *A. Brown*⁶ näherungsweise versuchte (Tab. 3). Es war aber bisher nicht möglich^{4, 6}, ein reines Muster mit AlB_2 -Typ zu erhalten. Neben der Abweichung nach geringerer Symmetrie (Überstruktur durch Ordnung der Lücken) wäre auch die Existenz einer weiteren Kristallart möglich. Die diesbezüglichen Ergebnisse im Dreistoff: Th—Si—Ge (vgl. später) sind aufschlußreich. Wegen der ausgeprägten Analogie mit Th_3Si_5 wird weiterhin die Formel Th_3Ge_5 für diese pseudo-hexagonale Phase verwendet, was auch mit den früheren Befunden⁴ in vollkommenem Einklang steht. Die von *Brown* und *Norreys*² vorgeschlagene Formel $\text{ThGe}_{1,5}$ wird w. u. diskutiert. Die nächste Ge-reichere Phase, nämlich $\alpha\text{-ThGe}_2$, ist in Proben um 60 At% Ge zu beobachten. Ähnlich wie das analoge Disilicid zeigt auch $\alpha\text{-ThGe}_2$ deutlich einen homogenen Bereich von etwa 5—7 At% Ge (1350°C), der sich wieder nach der Th-reichen Seite erstreckt. Die Gitterparameter gehen ebenfalls aus Tab. 3 hervor. In Proben mit 60—70 At%

⁹ *J. R. Murray*, J. Inst. Met. **84**, 91 (1955/56).

¹⁰ *H. Nowotny, F. Benesovsky und O. Schob*, Mh. Chem. **91**, 270 (1960).

Tabelle 3. Strukturdaten über Thorium—Germanium-Phasen

Phase und Zusammensetzung nach verschiedenen Autoren	Strukturtyp	Literaturwerte	Gitterkonstanten in Å	Eigene Werte
$\left\{ \begin{array}{l} \text{ThGe}_{0,3 \pm 0,1}^4 \\ \text{Th}_2\text{Ge} \end{array} \right.$	CuAl ₂	—		$a = 7,414$ $c = 6,081$
Th ₃ Ge ₂	U ₃ Si ₂	$a = 7,971^4$ $c = 4,170$		$a = 7,976$ $c = 4,165$
ThGe	NaCl	$a = 6,033^4$		$a = 6,049_6$ —6,041 (Ge-reich)
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Th}_3\text{Ge}_5 \\ \beta\text{-ThGe}_2(\text{ThGe}_{1,6 \pm 0,3})^4 \\ \text{ThGe}_{1,5} \end{array} \right.$	AlB ₂ -ähnlich	$a = 4,06^6$ $c = 4,18$		$a = 4,065$ $c = 4,202$
$\left\{ \begin{array}{l} \alpha\text{-ThGe}_2^4 \\ \text{ThGe}_{1,62}^6 \end{array} \right.$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	$a = 4,106^4$ $c = 14,193$		$a = 4,133$ —4,179 (Ge-reich) $c = 14,202$ —14,233 (Ge-reich)
ThGe ₂ (II) ⁵	ZrSi ₂	$a = 4,223^5$ $b = 16,911$ $c = 4,052$		nicht bestimmt
$\left\{ \begin{array}{l} \text{ThGe}_{0,4 \pm 0,4}^4 \\ \text{Th}_{0,9}\text{Ge}_2^5 \\ \text{ThGe}_2 \text{ (I)}^5 \end{array} \right.$	Cu ₃ Sb-ähnlich pseudokubisch ⁴	$a = 16,642^5$ $b = 4,023$ $c = 4,160$		$a = 16,645$ $b = 4,027$ $c = 4,09$

Ge wurde schließlich die Ge-reichste Phase, die von *Tharp, Searcy* und *Nowotny*⁴ als $\text{ThGe}_{3,0 \pm 0,4}$ bezeichnet, von *Brown*⁵ jedoch mit $\text{Th}_{0,9}\text{Ge}_2$ formuliert wird, festgestellt. Diese Phase war noch in Proben mit 85 At% Ge als wesentlicher Bestandteil zu erkennen. Auf Löslichkeit von Thorium in Germanium wurde nicht geprüft; sie dürfte sehr klein sein.

Zusammen mit Schmelzpunktsbestimmungen wurde ein vorläufiges Zustandsschaubild für Th-Ge aufgestellt (Abb. 3). Das Eutektikum Th +

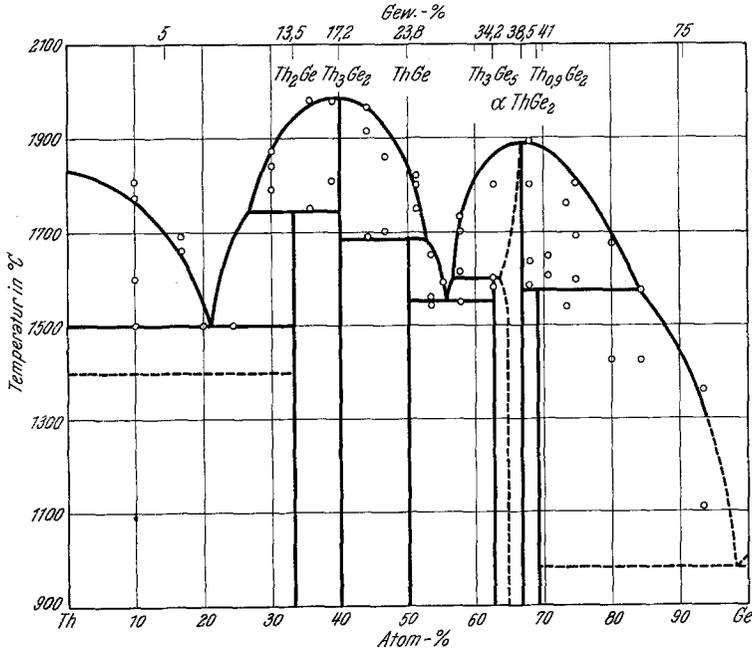


Abb. 3. Vorläufiges Zustandsschaubild für Thorium—Germanium

+ Th_2Ge liegt bei etwa 20 At% Ge und 1500°C. Th_2Ge dürfte sich peritektisch bei etwa 1750°C bilden, dagegen schmilzt Th_3Ge_2 unzersetzt bei fast 2000°C. Obwohl die Schmelzpunkte im Bereich gegen das Monogermanid erheblich streuen, scheint diese Kristallart weniger stabil zu sein. Ein peritektischer Zerfall bei etwa 1700°C in Th_3Ge_2 + liqu. wird daher für wahrscheinlich gehalten. Anhaltspunkte für die Richtigkeit dieser Annahme gehen aus den Befunden im Dreistoff Th—Si—Ge hervor. Die eutektische Temperatur von ThGe + Th_3Ge_5 ließ sich ziemlich genau zu 1550°C festlegen. Th_3Ge_5 zerfällt bei 1600°C in $\alpha\text{-ThGe}_2$ + liqu.; $\alpha\text{-ThGe}_2$ schmilzt kongruent bei fast 1900°C, ist demnach eine erheblich stabile Kristallart. Die Ge-reichste Phase, $\text{Th}_{0,9}\text{Ge}_2$ ($\text{ThGe}_{3,0 \pm 0,4}$), scheint dagegen oberhalb 1500°C in $\alpha\text{-ThGe}_2$ + liqu. zu zerfallen. Die unterhalb 600°C bestehende Kristallart ThGe_2

mit $ZrSi_2$ -Typ wurde in dem Diagramm nicht berücksichtigt. Das Gleichgewicht von $Th_{0,9}Ge_2$ ($ThGe_{3,0 \pm 0,4}$) mit Germanium wurde nicht bestimmt. Ähnlich wie beim System Th—Si dürfte ein Eutektikum in der unmittelbaren Nähe von Germanium liegen.

Der Dreistoff: Thorium—Silicium—Germanium

Wegen der großen Ähnlichkeit im Aufbau der Zweistoffe Th—Si und Th—Ge sind ausgedehnte Mischbereiche zu erwarten, so daß bereits mit

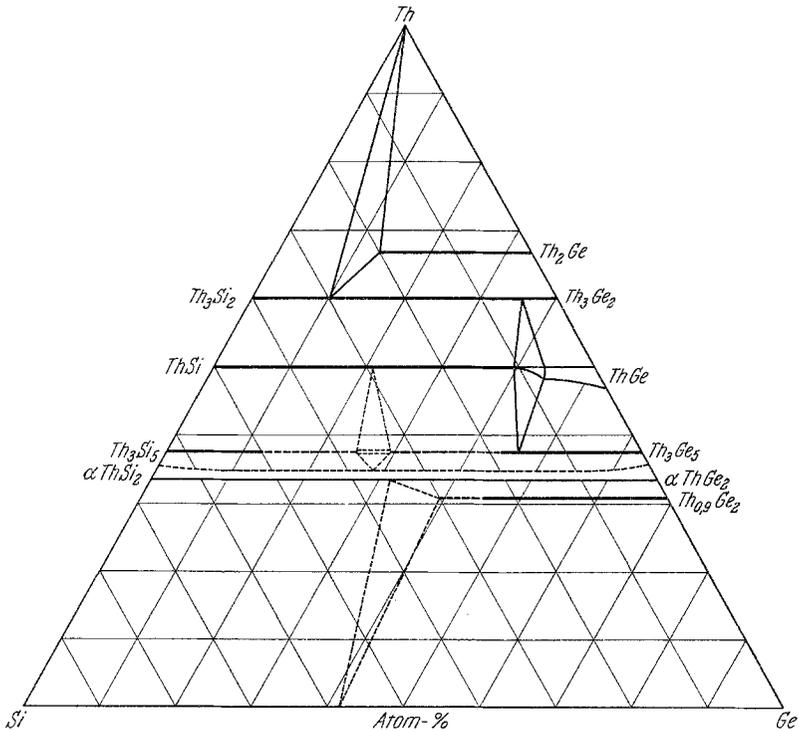


Abb. 4. Aufteilung der Phasenfelder im System Thorium—Silicium—Germanium (900—1300° C)

einer verhältnismäßig geringen Zahl von Proben eine grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder vorgenommen werden kann (Abb. 4). Auf der Th-reichen Seite wird Germanium in der Phase Th_2Ge bis etwa 60% durch Silicium substituiert. Die Gitterparameter nehmen dabei gemäß Abb. 5 ab.

Die isotypen Phasen Th_3Si_2 und Th_3Ge_2 sind, wie der Verlauf der Gitterparameter (Abb. 6) zu erkennen gibt, lückenlos mischbar.

Interessant ist das Verhalten der nicht-isotypen Phasen ThSi und ThGe. Im Monosilicid erfolgt ein Austausch von Si durch Ge von etwa

80%, wobei die Parameter von $a = 5,89_6$, $b = 7,88$, $c = 4,14_8$ Å auf $a = 5,93_9$, $b = 7,88_9$, $c = 4,33_1$ ansteigen (Abb. 7). Dagegen ist die Ge/Si-Substitution im Homogenitätsbereich des ThGe sehr viel kleiner und beträgt etwa 12%, wobei die Gitterkonstanten abnehmen.

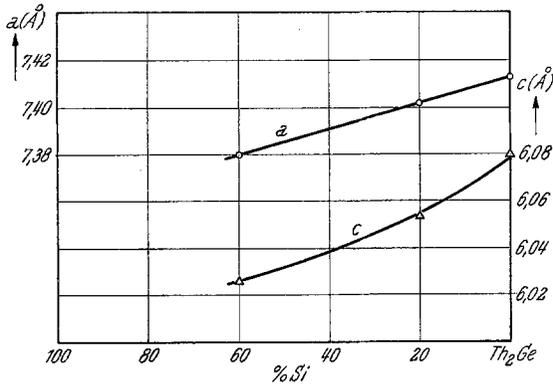


Abb. 5. Änderung der Gitterparameter von Th₂Ge durch Siliciumeinbau

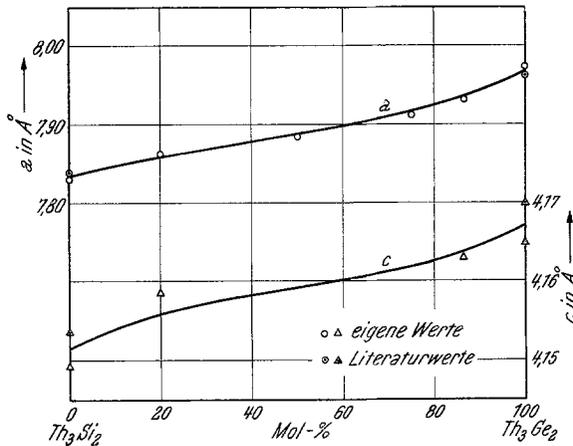


Abb. 6. Gitterparameter im Paar Th₃Si₂-Th₃Ge₂

Obzwar, wie oben bemerkt, bei Th₃Ge₅ kein reiner AlB₂-Typ vorliegt, zeigen Proben auf dem Schnitt Th₃Si₅-Th₃Ge₅ bis zu einem Austausch von Si durch Ge von etwa 20% die einfache hexagonale Defektstruktur des AlB₂-Typs. Auf Grund des Gitterparameterverlaufes gemäß Abb. 8 könnte man auf einen lückenlosen Übergang schließen, wobei für ein Th₃Ge₅ mit AlB₂-Typ sich ein Parameter von $a = 4,065$ und $c = 4,202$ Å ergibt. Auf der Th₃Ge₅-Seite ist jedoch deutlich eine Aufspaltung der (211)-Interferenz sichtbar, was auf geringere als hexagonale Symmetrie

bzw. auf eine größere Zelle als die angenommene hinweist. Diese Erscheinung wurde bis zur Zusammensetzung Th_3SiGe_4 beobachtet; die genaue Lage der Strukturänderung im Schnitt konnte allerdings nicht ermittelt werden.

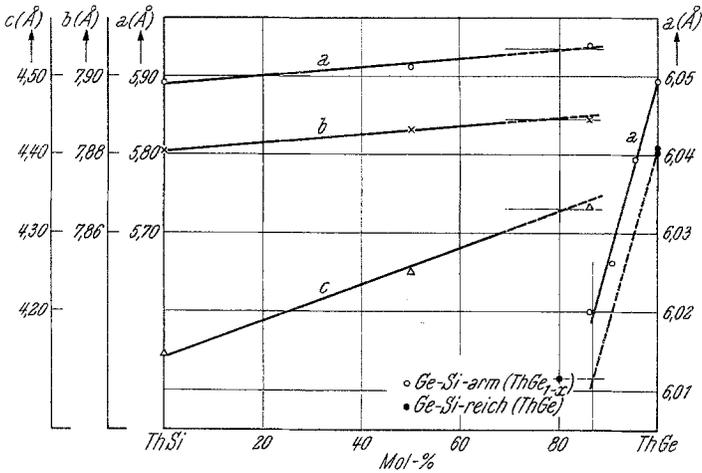


Abb. 7. Gitterparameter im Paar ThSi—ThGe

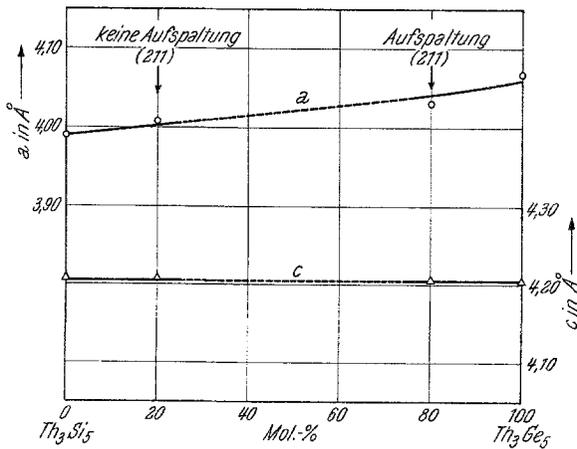


Abb. 8. Gitterparameter im Paar Th_3Si_5 — Th_3Ge_5

α - ThSi_2 und α - ThGe_2 gehen lückenlos ineinander über, wie aus Abb. 9 ersichtlich ist. Der Verlauf der Parameter ist insofern bemerkenswert, als die c -Achse im homogenen Bereich α - $\text{Th}(\text{Si}, \text{Ge})_{2-x}$ jeweils ein Mini-

¹¹ [zu Tab. 1, S. 553 gehörig] E. L. Jacobson, R. D. Freeman, A. G. Tharp und A. W. Searcy, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4850 (1956).

zum bei $\text{Si}/\text{Ge} \sim 1$ aufweist. Dagegen nimmt die a -Achse für die stöchiometrische Zusammensetzung von $\alpha\text{-ThSi}_2$ nach $\alpha\text{-ThGe}_2$ monoton zu.

In der Phase $\text{Th}_{0,9}\text{Ge}_2$ ($\text{ThGe}_{3,0 \pm 0,4}$) schließlich kann Germanium bis zu etwa 45 At% durch Silicium ausgetauscht werden.

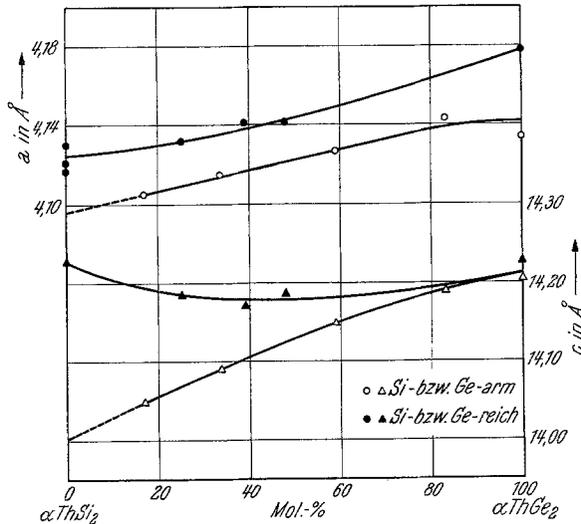


Abb. 9. Gitterparameter im Paar $\alpha\text{-ThSi}_2$ — $\alpha\text{-ThGe}_2$

Diskussion

Während der Aufbau zwischen Thorium und 50 At% (Si + Ge) weitgehend gesichert ist, bedarf das Gebiet der Disilicide und Digermanide noch zusätzlicher Untersuchungen. Im allgemeinen sind die Germaniumsysteme im Vergleich zu den analogen Siliciumsystemen etwas komplexer gebaut. Wie schon früher erkannt wurde, läßt sich der U_3Si_2 -Typ aus einer kubisch raumzentrierten Zelle (2 Me)* und der AlB_2 -Zelle aufbauen (MeB_2). Auf diese Weise findet man den Abstand der c -Achse im U_3Si_2 -Typ bei den Phasen Th_3Si_5 bzw. Th_3Ge_5 oder $\text{Th}_3(\text{Si, Ge})_5$ wieder. Dies gilt auch für ThSi insofern, als das trigonale Metallprisma, welches ein Si-Atom umgibt, die Hälfte der AlB_2 -Zelle darstellt ($c_{\text{Th}_3\text{Si}_5} = 4,183$; $c_{\text{ThSi}} = 4,15$; $c_{\text{Th}_3\text{Si}_2} = 4,204$).

Besondere Aufmerksamkeit verdient der Schnitt bei 50 At% Th vom kristalchemischen Standpunkt aus. ThGe ist das einzige Germanid von Übergangsmetallen mit NaCl -Struktur, und es existiert offensichtlich

* Me = Metall.

¹² [zu Tab. 1, S. 553 gehörig] G. Brauer und A. Mitius, Z. anorg. allg. Chem. **249**, 325 (1942).

kein Monosilicid mit diesem Typ. Formal läßt sich ThGe in einer geschlossenen Reihe: KBr \rightarrow SrSe \rightarrow LaAs \rightarrow ThGe als Endglied von NaCl-Gittern auffassen, wobei hinzukommt, daß die Wechselwirkung Si—Si stärker als Ge—Ge ist (deshalb kein Monosilicid mit NaCl-Struktur). Die auffallend hohe Löslichkeit von ThGe in ThSi zeigt unmittelbar den Strukturwechsel NaCl-zum FeB-Typ an. *E. Parthé*¹³ hat dieses Problem vom Standpunkt der Raumerfüllung untersucht, wobei für Phasen mit NaCl-Typ das Einlagerungsprinzip nach *G. Hägg*¹⁴ als charakteristisch angesehen wird. Auf Grund dieser Betrachtung liegt die Stabilitätsgrenze zwischen NaCl- und FeB-Typ bei $r_X/r_{Me} = 0,59$ (X: Nichtmetall), was mit dem Kriterium für Einlagerungsstrukturen vollkommen übereinstimmt. Das Radienverhältnis r_{Ge}/r_{Th} ist aber eindeutig größer, und eine Anpassung würde einen starken Elektronentransfer von Ge nach Th verlangen. Ähnlich wie bei der isotypen Nachbarphase ThAs widerspricht dies den Elektronegativitäten. Diese Vorstellung (Einlagerungsprinzip) mag für ThC gelten, das ebenfalls im NaCl-Typ kristallisiert. Der maßgebende Bindungsanteil stammt vielmehr von der Wechselwirkung Me—X. Daneben beteiligen sich entweder Kräfte zwischen X—X, wodurch die Monoboridtypen bevorzugt werden, oder solche zwischen Me—Me, was zur Ausbildung der NiAs-Struktur oder einer ihrer Varianten führt.

Das Gebiet der Disilicide und Digermanide ist sowohl wegen des möglichen Einflusses von Metalloidbegleitern als auch hinsichtlich der Rolle, welche die Wärmebehandlung spielt, nicht völlig gesichert. Es hat den Anschein, als ob metastabile Phasen existieren, deren Bildung von der *Anwesenheit einer Nachbarphase* abhängt.

Das extrapolierte Volumen für „Th₃Ge₅“ (AlB₂-Typ, Defektstruktur, jedoch ungestört in Symmetrie) ist um rund 4% größer als jenes von Th₃Si₅. Die Tendenz zur Bildung von Phasen mit geordneten Lücken ist bei den entsprechenden Germaniden offensichtlich größer als bei den Siliciden, im übrigen infolge des höheren Streuvermögens von Germanium im Vergleich zu Silicium auch leichter zu beobachten. Allerdings ist auffallend, daß zumindest bei Pulveraufnahmen jegliche Anzeichen von Überstrukturlinien (durch Ordnung bzw. Verzerrung des Typs) bei Th₃Si₅, aber auch bei der Ge-reichen Mischphase Th₃(Si, Ge)₅ fehlen. Das Volumen von α -ThGe₂ (Ge-reich) ist nur um rund 1% größer als jenes von α -ThSi₂ (Si-reich), was auf einen stärkeren Defekt beim Germanid als beim Silicid hinweist⁶; noch stärker ist dies in der Mischphase α -Th(Si, Ge)₂ ausgeprägt, in welcher das Volumen von 0—50 Mol% ThSi₂ stark abfällt und bei weiterem Austausch Ge/Si praktisch konstant bleibt, obwohl die

¹³ *E. Parthé*, Z. Kristallogr. **115**, 52 (1961).

¹⁴ *G. Hägg*, Z. physik. Chem. **B 6**, 221 (1929); **B 12**, 33 (1931).

Si-Bausteine rund 4% kleiner sind als jene von Germanium. Für die Festlegung von Zusammensetzung sowie Natur des Defekts fehlen jedoch zuverlässige Analysen und Dichtebestimmungen. Interessant ist die von *Brown*⁵ aufgestellte Reihe über die in diesem Bereich auftretenden Strukturen, die sich gemäß $AIB_2 \longrightarrow \alpha\text{-ThSi}_2 \longrightarrow \text{ZrSi}_2 \longrightarrow \text{Cu}_2\text{Sb}$ (bzw. -ähnlich) genetisch entwickeln lassen. In diesem Zusammenhang sei die bemerkenswerte Ähnlichkeit der Phase $\text{Th}_{0,9}\text{Ge}_2$ mit dem ZrAl_3 -Typ hervorgehoben, der eine geordnete Überstruktur der kubisch dichten Packung gemäß $c = 4a = 4b$ darstellt. Damit steht auch die seinerzeitige Formulierung dieser Ge-reichen Kristallart ($\text{ThGe}_{3,0 \pm 0,4}$) in Einklang. Schließlich ist auch die strukturelle Verwandtschaft von ZrSi_2 und ZrAl_3 gut bekannt.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des Germanium Research Committee, Union Minière du Haut Katanga, Brüssel, durchgeführt.