

## Phasen mit oktaedrischen Bauelementen des Übergangsmetalls

Von

W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

(Eingegangen am 30. November 1964)

Legierungen in den Systemen: {Zr, Hf, V, Nb, Ta}—{Ni, Cu, Ag, Au}—{Zn, Al, Ga, Sn, Pb} werden aus den Komponenten vorzugsweise im Verhältnis 50—60 At% T-, 10—30 At% 8a- und 1b-Metall und 15—40 At% 2b—4b-Metall hergestellt. Die Phasen  $Zr_3Cu_2Zn$ ,  $Zr_3Ag_2Zn$ ,  $Zr_3Au_2Al$ ,  $Hf_3Cu_2Zn$ ,  $Hf_3Au_2Al$  kristallisieren im  $Ti_2Ni$ -Typ bzw. in einer Variante desselben.  $Hf_5Sn_4$  ist mit  $Ti_5Ga_4$  isotyp, dagegen lassen sich homogene Legierungen mit fast gleicher Struktur wie  $Zr_5Pb_3Cu$ ,  $Hf_5Sn_3Ni$ ,  $Hf_5Sn_3Cu$  und  $Hf_5Pb_3Cu$  ebensogut zum aufgefüllten  $Mn_5Si_3$ -Typ zählen. Die kleinen Ni- und Cu-Atome übernehmen dabei die Rolle von Nichtmetallen.  $V_3(Au, Ga)_2N_x$ ,  $Nb_3(Au, Ga)_2N_x$  und  $Ta_3(Au, Ga)_2N_x$  besitzen ein metallisches Wirtgitter vom  $\beta$ -Mangan-Typ; bei  $Nb_3Au_2$  scheint die Anwesenheit von Stickstoff (Sauerstoff) zur Stabilisierung des  $\beta$ -Mn-Carbid-Typs erforderlich. Die in der Literatur<sup>1</sup> angegebene Phase  $Nb_{55}Au_{45}$  mit  $\beta$ -Mn-Typ konnte in stickstoff-freien (binären) Legierungen nicht erhalten werden.

Alloys within the ternary systems: {Zr, Hf, V, Nb, Ta}—{Ni, Cu, Ag, Au}—{Zn, Al, Ga, Sn, Pb} have been prepared mainly in the domain of 50—60 a/o T, 10—30 a/o 8a- and 1b-metal and 15—40 a/o 2b—4b-metal. The phases  $Zr_3Cu_2Zn$ ,  $Zr_3Ag_2Zn$ ,  $Zr_3Au_2Al$ ,  $Hf_3Cu_2Zn$ ,  $Hf_3Au_2Al$  are found to be isostructural with the  $Ti_2Ni$ -type.  $Hf_5Sn_4$  crystallizes with  $Ti_5Ga_4$ -type, while homogenous samples having almost the same crystal structure such as  $Zr_5Pb_3Cu$ ,  $Hf_5Sn_3Ni$ ,  $Hf_5Sn_3Cu$  and  $Hf_5Pb_3Cu$  can also be considered as a filled  $Mn_5Si_3$ -structure. The small Ni- and Cu-atoms do play the same role as non metal atoms.  $V_3(Au, Ga)_2N_x$ ,

<sup>1</sup> K. Schubert, T. R. Anantharaman, H. O. K. Ata, S. Bhan, W. Burkhard, R. Gohle, H. G. Meissner, M. Pötzschke, W. Rossteutscher und E. Stolz, Naturwiss. **47**, 303 (1960).

$Nb_3(Au, Ga)_2N_x$  and  $Ta_3(Au, Ga)_2N_x$  possess a partially ordered parent lattice of the  $\beta$ -manganese-type.

It appears however that for stabilization of  $Nb_3Au_2$  non metals, such as oxygen, nitrogen or carbon have to be present. The phase of formula  $Nb_{55}Au_{45}$  having  $\beta$ -Mn-structure reported in the literature cannot be observed in purely binary Nb—Au-alloys.

### Phasen mit $Ti_2Ni$ -ähnlichem Typ

Mit der Auffindung neuer Komplexcarbide und -nitride ergab sich ein allgemeines Bauprinzip, bei dem die systematische Verknüpfung von Übergangsmetall-Oktaedern in den Vordergrund tritt. Wie für diese Klasse von Komplexcarbiden und -nitriden gezeigt werden konnte<sup>2</sup>, erhöht eine Auffüllung der Oktaederlücken durch kleine Nichtmetallatome die Stabilität der gebildeten ternären oder quasiternären Phasen. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen entsteht einerseits die Frage, wie weit das zweite beteiligte Metall ein Metametal oder ebenfalls ein Übergangsmetall sein kann und andererseits das Problem, ob die Oktaederlücken statt durch ein Nichtmetall auch durch ein Metametal aufgefüllt werden können. Hinweise in dieser Richtung sind insbesondere beim  $Ti_2Ni$ -Typ ( $\eta$ -Carbide, -Nitride und -Oxide) gegeben, aber auch bei den  $Mn_5Si_3$ -Varianten, vor allem beim  $Ti_3Ga_4$ -Typ, vorhanden.

Erst vor kurzem wurde über einige neue Vertreter des  $Ti_2Ni$ -Typs berichtet und dessen Abarten hinsichtlich Auffüllung mit Nichtmetall sowie bezüglich der Substitution der Metallpartner diskutiert<sup>3</sup>. So wird  $Zr_2Zn$  durch Kohlenstoff oder Stickstoff als  $Zr_2ZnX$  stabilisiert. Es zeigte sich ferner, daß neben  $Zr_3Cu_2Al$ <sup>4</sup> auch  $Zr_3Cu_2Zn$  als  $Ti_2Ni$ -Phase oder eine Abart davon existiert. Phasen ähnlicher Zusammensetzung wurden schließlich im System: Zr—Ag—Zn, Hf—Cu—Zn und anderen in Tab. 1 angeführten Kombinationen beobachtet.

Die Herstellung der Proben erfolgte durch Erhitzen der kalt gepreßten Pulver in inerter Atmosphäre oder durch Glühen der Pulver in abgeschlossenen Quarzröhrchen (700 Std. bei 850° C). Aus Tab. 1 sind die Gitterparameter ersichtlich.

Die Elemente der 1 b-Gruppe vermitteln offensichtlich zwischen den Vertretern des  $Ti_2Ni$ -Typs mit zwei Übergangsmetallen einerseits und solchen mit einem B-Element andererseits.

Als Beispiel ist in Tab. 2 eine Auswertung der Phase  $Zr_3Cu_2Al$  angegeben. Nach der Intensitätsberechnung sieht es so aus, als ob die Cu- und Al-Atome über die 32- und 16-zählige Lage statistisch verteilt wären. Gegen die Ordnung spricht insbesondere der (222)-Reflex. Die übrigen E 9<sub>3</sub>-

<sup>2</sup> H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermet. **12**, 31 (1964).

<sup>3</sup> W. Jeitschko, H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 1004 (1964).

<sup>4</sup> W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 1573 (1964).

Tabelle 1. Gitterparameter von Phasen mit  $Ti_2Ni$ -Typ (bzw. Variante)

Phase	Ansatz	$a$ (Å)	Bemerkung
Zr—Cu—Zn	3:2:1	11,96	homogen
Zr—Cu—Zn	2:1:1	12,07	weitgehend homogen
Zr—Ag—Zn	3:2:1	12,16	heterogen
Zr—Ag—Zn	2:1:1	12,15	homogen
Zr—Au—Al	3:2:1	12,27	weitgehend homogen
Zr—Au—Al	2:1:1	12,22	zwei $E9_3$ -Phasen, davon eine mit $a = 12,28 \text{ \AA}$
Hf—Cu—Zn	3:2:1	11,84	weitgehend homogen
Hf—Au—Al	3:2:1	12,09	weitgehend homogen
Hf—Au—Al	2:1:1	12,10	homogen

Phasen zeigen ganz ähnliche Pulverdiagramme, weisen jedoch je nach Streuvermögen bei einigen Reflexen, charakteristische Unterschiede auf. So tritt bei der Hf—Cu—Al-Phase der Reflex (422) relativ stark auf, während bei den Gold-haltigen Phasen die (622)-Linie gut sichtbar wird.

Wie weit bei allen diesen Phasen für Cu, Ag, Au einerseits und Zn, Al andererseits statistische Verteilung besteht, ist noch nicht eingehend geprüft, doch weist die Intensitätsfolge bei  $Zr_3Au_2Al$  auf Ordnung. Eine Ordnung gemäß  $Ti_3\{Cu, Ag, Au\}_2M^*$  würde jedenfalls eine Variante des  $Ti_2Ni$ -Typs bedeuten. Darüber hinaus dürften die neu aufgefundenen Verbindungen etwas Sauerstoff oder Stickstoff in Oktaederlücken des Übergangsmetalls enthalten, was im einzelnen nicht untersucht wurde. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die 1b- und 3b-Metalle zusammen quasi das Zink (2b-Metametal) in den analogen Phasen (z. B.  $Zr_2ZnN_x$ ) ersetzen. Die Zusammensetzung solcher Komplexnitride und -oxide liegt zudem nach *H. H. Stadelmaier* und *R. A. Meussner*<sup>5</sup> mehr nach der Übergangsmetall-ärmeren Seite, z. B.  $Nb_3Zn_3O_{0,4}$ .

#### Phasen mit $Ti_5Ga_4$ -Typ

Die Struktur von  $Ti_5Ga_4$  ist, wie schon früher diskutiert<sup>6</sup>, deshalb interessant, weil eine Auffüllung der Übergangsmetall-Oktaeder des  $Mn_5Si_3$ -Typs durch das Metametal selbst erfolgt. Kürzlich wurde im Dreistoff: Zr—Cu—Sn eine Phase mit  $Ti_5Ga_4$ -Typ gefunden, bei der Cu offensichtlich die Oktaederlücken füllt, wodurch eine geordnete  $Ti_5Ga_4$ -Struktur entsteht<sup>7</sup>. Die kalt hergestellten Preßlinge von Hf—Sn- sowie Hf—Ni—Sn- und Hf—Cu—Sn-Ansätzen lieferten nach Glühung bei  $1100^\circ C$  (12 Stdn.) in inerter Atmosphäre kompakte Proben, die bei Ver-

\*  $M$  = Metametal.

<sup>5</sup> *H. H. Stadelmaier* und *R. A. Meussner*, Mh. Chem. **96**, 228 (1965).

<sup>6</sup> *M. Pöttschke* und *K. Schubert*, Z. Metallkde. **53**, 474 (1964).

<sup>7</sup> *W. Rieger*, *H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **96**, 98 (1965).

Tabelle 2. Auswertung der Pulveraufnahme einer Zr—Cu—M-Legierung (50/33/17) mit E 9<sub>3</sub>-Typ, CrK $\alpha$ -Strahlung

( <i>hkl</i> )	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\theta$ , beob.	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\theta$ , ber.	Intens., beob.	Intens., stat.	Intens., geord.
(111)	—	27,4	—	3	5
(220)	—	73,1	—	6	2
(311)	—	100,6	—	0,03	4
(222)	—	109,8	—	2	20
(400)	146,4	146,4	ms	17	15
(331)	173,9	173,9	m	49	25
(422)	219,2	219,6	mst	94	100
(511) } (333) }	247,0	247,0	sst	{ 133 99	{ 151 86
(440)	292,1	292,8	m	48	45
(531)	319,5	320,2	sss	1	1
(442)	329,2	329,4	s	7	14
(620)	364,9	365,8	ss	5	2
(533)	—	393,2	—	0,2	0,2
(622)	401,9	402,4	ss	2	0,2
(444)	440,0	439,1	sss	5	1
(711) } (551) }	465,9	466,7	m	{ 3 10	{ 8 8
(642)	511,5	512,0	sss	1	3
(731) } (553) }	539,0	539,9	ms	{ 12 10	{ 21 7
(800)	—	585,2	—	4	2
(733)	612,1	613,1	m	27	13
(644)	—	621,7	—	0,2	0,2
(660) } (822) }	658,0	658,8	st	{ 59 68	{ 74 70
(555) } (751) }	685,9	686,2	m	{ 32 2	{ 33 2
(662)	—	694,8	—	3	1
(840)	731,6	731,4	ss, d	1	0,0
(753) } (911) }	758,0	759,5	s <sup>-</sup>	{ 8 1	{ 9 1
(842)	768,1	768,6	s <sup>-</sup>	9	22
(664)	803,5	804,5	s	14	4
(931)	—	831,9	—	0,0	0,09
(844)	881,3	878,3	ss	9	10
(755) } (771) } (933) }	904,8	905,9	st	{ 60 11 210	{ 48 10 127
(862) } (1020) }	950,9	951,6	m	{ 46 50	{ 42 60
(773) } (951) }	978,2	979,0	m	{ 140 77	{ 93 63
(666) } (1022) }	986,0	987,3	ms	{ 1 40	{ 1 57

d = diffus

hältnissen von ca. 55 At% Hf bzw. 11 At% Ni oder Cu homogen waren. Die Pulverdiagramme von  $\text{Hf}_5\text{Sn}_3$  ( $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -Typ);  $\text{Hf}_5\text{Sn}_3\text{Ni}(\text{Cu})$  und  $\text{Hf}_5\text{Sn}_4$  zeigen eine augenfällige Änderung der Liniengruppe ( $2\bar{1}\bar{3}1$ ); ( $30\bar{3}0$ ) und ( $11\bar{2}2$ ). Der Wechsel bezieht sich sowohl auf die relative Intensität wie auch auf die Linienlage, da das  $c/a$ -Verhältnis bei  $\text{Hf}_5\text{Sn}_4$  merklich kleiner wird. Wie aus Proben mit variablen Cu/Sn-Ansätzen hervorgeht, tauscht Kupfer offensichtlich kontinuierlich Zinn in der Oktaederposition aus. Die entsprechenden Gitterparameter sind aus Tab. 3 ersichtlich. Insbe-

Tabelle 3. Gitterparameter von  $\text{Ti}_5\text{Ga}_4$ -Phasen

Phase	$a$ , Å	$c$ , Å	$a/c$
$\text{Zr}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$	8,75	5,90	0,675
$\text{Zr}_5\text{Pb}_3\text{Cu}$	8,665	5,926	0,6839
$\text{Hf}_5\text{Sn}_3\text{Ni}$	8,499	5,806	0,6831
$\text{Hf}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$	8,527	5,822	0,6828
$\text{Hf}_5\text{Sn}_{3,6}\text{Cu}_{0,4}$	8,626	5,846	0,6777
$\text{Hf}_5\text{Sn}_4$	8,695	5,875	0,6756
$\text{Hf}_5\text{Pb}_3\text{Cu}$	8,615	5,855	0,6796

sondere steigt der  $a$ -Parameter von  $\text{Hf}_5\text{Sn}_3$  über  $\text{Hf}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$ ,  $\text{Hf}_5\text{Sn}_{3,6}\text{Cu}_{0,4}$  zu  $\text{Hf}_5\text{Sn}_4$  kontinuierlich an. Die Auswertung der Phase  $\text{Hf}_5\text{Sn}_4$  geht aus Tab. 4 hervor, welche gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten zeigt. Die Verzerrung der  $T$ -Metalloktäeder durch Aufnahme von Cu- oder Sn-Atomen ist beträchtlich, siehe Tab. 5.

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Hf}_5\text{Sn}_4$ ; CrK  $\alpha$ -Strahlung

( $hkl$ )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , ber.	Intens., beob.	Intens., ber.
( $10\bar{1}0$ )	—	23,1	—	0,1
( $11\bar{2}0$ )	—	69,3	—	0,3
( $20\bar{2}0$ )	—	92,6	—	0,2
( $11\bar{2}1$ )	109,2	107,4	sss	2,0
( $0002$ )	153,0	152,0	ss	1,8
( $21\bar{3}0$ )	164,0	162,0	ss	1,1
( $10\bar{1}2$ )	—	175,1	—	0,4
( $21\bar{3}1$ )	201,2	199,9	mst	10
( $30\bar{3}0$ )	210,4	208,2	st	26
( $11\bar{2}2$ )	223,3	221,4	sst	28
( $2022$ )	—	244,6	—	0,1
( $2240$ )	—	277,7	—	0,3
( $31\bar{4}0$ )	—	300,8	—	0,05
( $21\bar{3}2$ )	—	314,0	—	0,02
( $2241$ )	—	315,7	—	0,2
( $31\bar{4}1$ )	340,0	338,8	m <sup>-</sup>	3,3

Tabelle 4 (Fortsetzung)

( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Intens. beob..	Intens. ber.
(30 $\bar{3}$ 2)	360,5	360,3	sss	0,8
(40 $\bar{4}$ 0)	—	370,2	—	0,3
(11 $\bar{2}$ 3)	—	411,5	—	0,3
(22 $\bar{4}$ 2)	430,4	429,7	mst	8,5
(32 $\bar{5}$ 0)	—	439,7	—	0,1
(31 $\bar{4}$ 2)	453,7	452,8	sss	0,3
(32 $\bar{5}$ 1)	478,1	477,7	ms	2,3
(41 $\bar{5}$ 0)	486,0	486,0	s	0,7
(21 $\bar{3}$ 3)	504,3	504,1	m	2,7
(40 $\bar{4}$ 2)	522,7	522,2	ms	1,1
(41 $\bar{5}$ 1)		524,0		0,1
(50 $\bar{5}$ 0)	—	578,5	—	0,04
(32 $\bar{5}$ 2)	—	591,7	—	0,02
(0004)	608,2	608,2	m	3,2
(22 $\bar{4}$ 3)	—	619,8	—	0,1
(33 $\bar{6}$ 0)	626,0	624,8	ms	3,6
(10 $\bar{1}$ 4)	—	631,3	—	0,0
(41 $\bar{5}$ 2)	637,8	637,9	st	10
(31 $\bar{4}$ 3)	643,2	642,9	s, d	1,8
(42 $\bar{6}$ 0)		647,9		0,7
(33 $\bar{6}$ 1)	661,1	662,8	sss	0,2
(11 $\bar{2}$ 4)	677,6	677,6	sss	0,4
(42 $\bar{6}$ 1)	685,7	685,9	m <sup>+</sup>	5,0
(20 $\bar{2}$ 4)	—	700,8	—	0,04
(51 $\bar{6}$ 0)	716,0	717,3	s <sup>-</sup>	1,0
(50 $\bar{5}$ 2)	730,1	730,5	ss	0,5
(51 $\bar{6}$ 1)	754,5	755,3	mst	6,0
(21 $\bar{3}$ 4)	770,9	770,2	ss	0,5
(33 $\bar{6}$ 2)	—	776,8	—	0,1
(32 $\bar{5}$ 3)	781,0	781,8	ms	2,4
(42 $\bar{6}$ 2)	798,1	799,9	ss	0,5
(30 $\bar{3}$ 4)	816,0	816,4	sst	18
(41 $\bar{5}$ 3)	—	828,0	—	0,5
(6060)	833,3	833,0	ms	3,4
(43 $\bar{7}$ 0)	856,0	856,2	s <sup>-</sup>	0,8
(51 $\bar{6}$ 2)	870,4	869,3	s <sup>+</sup>	1,0
(22 $\bar{4}$ 4)	884,1	885,9	ss	0,4
(43 $\bar{7}$ 1)	894,0	894,2	ss	1,2
(52 $\bar{7}$ 0)	903,5	902,5	m	2,4
(31 $\bar{4}$ 4)	—	909,0	—	0,008
(52 $\bar{7}$ 1)	—	940,5	—	0,02
(33 $\bar{6}$ 3)	966,8	966,9	ss	0,7
(40 $\bar{4}$ 4)	977,6	978,4	s	1,4

Analoge Legierungen im System: Zr—Cu—Pb und Hf—Cu—Pb konnten nur in abgeschlossenen Quarzröhrchen hergestellt werden, da solche Kombinationen sehr stark pyrophor sind. Bei Ansätzen mit

55 At% Zr bzw. Hf und 11 At% Cu erhält man wieder den entsprechenden aufgefüllten  $Mn_5Si_3$ -Typ bzw. die substituierte  $Ti_5Ga_4$ -Struktur. In Tab. 3 sind auch die Gitterparameter von  $Zr_5Pb_3Cu$  und  $Hf_5Pb_3Cu$  wieder-

Tabelle 5. Verzerrung der  $T_6$ -Oktaeder bei  $D8_8$ - und  $Ti_5Ga_4$ -Phasen

Phase	$x_T$	$T-B$ (Å)	$T_1-T_1$ (Å)	$T_1-T_2$ (Å)	$\frac{T_1-T_1}{T_1-T_2}$	$c/a$	Typ
$Zr_5Sn_3$	0,25	2,56	3,66	3,58	1,022	0,683	$D8_8$
$Zr_5Sn_4$	0,29	2,94	4,40	3,90	1,128	0,675	$Ti_5Ga_4$
$Hf_5Sn_3$	0,25	2,53	3,62	3,54	1,022	0,683	$D8_8$
$Hf_5Sn_3Cu$	0,27	2,72	3,99	3,71	1,075	0,682	$Ti_5Ga_4$
$Hf_5Sn_4$	0,29	2,92	4,37	3,87	1,129	0,675	$Ti_5Ga_4$
$Zr_5Pb_3Cu$	0,27	2,77	4,05	3,78	1,071	0,684	$Ti_5Ga_4$
$Hf_5Pb_3Cu$	0,27	2,75	4,03	3,74	1,077	0,680	$Ti_5Ga_4$

gegeben, die beide merklich über jenen der  $Mn_5Si_3$ -Phase  $Zr_5Pb_3$  liegen. Eine bisher noch nicht beobachtete Phase  $Hf_5Pb_3$  ( $D8_8$ ) sollte zudem wieder eine kleinere Zelle als jene von  $Zr_5Pb_3$  besitzen. In Tab. 6 ist die Auswertung einer Pulveraufnahme von  $Hf_5Pb_3Cu$  angeführt. Die interatomaren Abstände sind ebenfalls aus Tab. 5 ersichtlich.

Tabelle 6. Auswertung einer Pulveraufnahme einer Hf—Pb—Cu-Legierung (Ansatz 55/33/11) ( $Ti_5Ga_4$ -Typ);  $CrK\alpha$ -Strahlung

( $hkl$ )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , ber.	Intens. beob.	Intens. ber.
(10 $\bar{1}$ 0)	—	23,6	—	1,4
(11 $\bar{2}$ 0)	—	70,7	—	0,5
(20 $\bar{2}$ 0)	—	94,3	—	0,1
(11 $\bar{2}$ 1)	—	109,0	—	0,7
(0002)	153,9	153,1	s	5,3
(21 $\bar{3}$ 0)	166,7	165,0	s $^-$	3,3
(10 $\bar{1}$ 2)	178,6	176,7	sss	1,1
(21 $\bar{3}$ 1)	204,7	203,3	st	21
(30 $\bar{3}$ 0)	213,6	212,1	st	27
(11 $\bar{2}$ 2)	225,0	223,8	sst	30
(2022)	248,5	247,4	sss	0,9
(2240)	—	282,9	—	0,04
(31 $\bar{4}$ 0)	306,2	306,4	ssss	0,4
(21 $\bar{3}$ 2)	—	318,0	—	0,02
(22 $\bar{4}$ 1)	322,4	321,1	ss	0,9
(31 $\bar{4}$ 1)	345,3	344,7	mst	5,8
(30 $\bar{3}$ 2)	365,5	365,2	s $^-$	2,1
(40 $\bar{4}$ 0)	377,9	377,1	ssss	0,2
(11 $\bar{2}$ 3)	—	415,2	—	0,1
(2242)	437,3	436,0	mst $^+$	8,2
(32 $\bar{5}$ 0)	—	447,9	—	0,003
(31 $\bar{4}$ 4)	—	459,5	—	0,2

Tabelle 6 (Fortsetzung)

( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , ber.	Intens., beob.	Intens., ber.	
(32 $\bar{5}$ 1)	487,8	486,1	m	4,3	
(41 $\bar{5}$ 0)	496,5	495,2	ss	0,8	
(21 $\bar{3}$ 3)	509,6	509,5	mst <sup>+</sup>	6,1	
(40 $\bar{4}$ 2)	531,4	530,2	s	1,8	Koinz.
(41 $\bar{5}$ 1)		533,3		0,3	
(50 $\bar{5}$ 0)	592,0	589,3	m	0,8	
(32 $\bar{5}$ 2)	602,2	601,0	s <sup>-</sup>	0,9	
(0004)	612,5	612,5	m	4,2	
(22 $\bar{4}$ 3)	625,8	627,3	sss	0,5	
(10 $\bar{1}$ 4)	637,8	636,0	s	0,05	
(33 $\bar{6}$ 0)		636,4		2,1	
(41 $\bar{5}$ 2)	649,5	648,1	st	7,0	
(31 $\bar{4}$ 3)		650,9		3,3	
(42 $\bar{6}$ 0)	661,1	660,0	ms	2,5	
(33 $\bar{6}$ 1)	674,3	674,4	s	1,1	
(11 $\bar{2}$ 4)	—	683,1	—	0,08	
(42 $\bar{6}$ 1)	697,0	698,3	st <sup>-</sup>	7,6	
(20 $\bar{2}$ 4)	—	706,7	—	0,02	
(51 $\bar{6}$ 0)	730,1	731,0	s	1,7	
(50 $\bar{5}$ 2)	742,4	742,4	mst	4,4	
(51 $\bar{6}$ 1)	769,4	769,0	mst <sup>+</sup>	9,2	
(21 $\bar{3}$ 4)	776,8	777,4	s	1,5	
(33 $\bar{6}$ 2)	788,2	789,5	m, d	0,5	
(32 $\bar{5}$ 3)	793,9	792,3		4,5	
(42 $\bar{6}$ 2)	813,3	813,1	ms	1,8	
(30 $\bar{3}$ 4)	824,1	824,7	sst	19	
(41 $\bar{5}$ 3)	—	839,5	—	0,4	
(60 $\bar{6}$ 0)	847,3	848,9	s	1,6	
(43 $\bar{7}$ 0)	—	872,1	—	0,05	
(51 $\bar{6}$ 2)	883,5	883,8	s, d	0,9	
(22 $\bar{4}$ 4)	—	895,2	—	0,04	
(43 $\bar{7}$ 1)	910,6	910,4	ms	2,9	
(31 $\bar{4}$ 4)	919,3	918,8	m	0,8	
(52 $\bar{7}$ 0)		919,3		2,4	
(52 $\bar{7}$ 1)	956,8	957,6	mst	7,6	

Phasen mit aufgefülltem  $\beta$ -Mangan-Typ

Im System Nb—Au wird von *K. Schubert et al.*<sup>1</sup> eine  $\beta$ -Manganphase bei Nb<sub>0,55</sub>Au<sub>0,45</sub> angegeben. Da über Herstellung wie auch über die Frage der Ordnung Näheres nicht bekannt wurde, sollte dieser Befund geprüft werden, zumal durch die aufgefundenen  $\beta$ -Mn-Phasen mit Nichtmetall-Stabilisierung insbesondere bei Nb-haltigen Legierungen eine Aufnahme von Sauerstoff oder Stickstoff leicht möglich ist.

Bei Ansätzen gemäß 55 At% Nb und 45 At% Au trat in Legierungen, die im abgeschlossenen Quarzrohr bei 750°C (250 Stdn.) gegläht waren,



keine  $\beta$ -Mn-Phase auf. Dagegen führt eine Zugabe von Nb-Nitrid oder Nb-Carbid unmittelbar zur Bildung der  $\beta$ -Manganphase, die demnach zur Variante des aufgefüllten  $\beta$ -Mn-Typs ( $\beta$ -Mangancarbid) gehört. Der Gitterparameter ist der Tab. 7 zu entnehmen. Es ergab sich in der Folge,

Tabelle 7. Gitterparameter von Phasen mit  $\beta$ -Mangan- bzw. teilweise aufgefülltem  $\beta$ -Mn-Typ, in Å

Phase	$a$	Bemerkung
$V_3(Au, Ga)_2N_x$	6,726	nicht homogen
$Nb_3Au_2N_x$	7,085	homogen
$Nb_3(Au, Ga)_2C_x$	7,084	nicht homogen
$Nb_3(Au, Ga)_2N_x$	7,048	homogen
$Nb_3(Au, Ga)_2^*$	7,075	homogen
$Nb_3(Au, Zn)_2N_x$	7,052	homogen
$Ta_3(Au, Ga)_2N_x$	7,034	fast homogen

\* Sauerstoffhaltig.

daß die Stabilisierung der  $\beta$ -Manganphase durch Gallium noch wesentlich erleichtert wird, wie aus der Auswertung von Pulveraufnahmen einer vollkommen homogenen Probe  $Nb_3(Au, Ga)_2N$  hervorgeht, Tab. 8. Desgleichen existiert die analoge Tantalphase  $Ta_3(Au, Ga)_2N$ , wobei der Stickstoff als TaN eingebracht wurde. Schließlich wurde auch die  $\beta$ -Manganphase  $Nb_3(Au, Zn)_2N$  erhalten. Der spezifische Einfluß der Metalle macht sich im Gitterparameter bemerkbar (Tab. 7). Hier ist auch eine  $\beta$ -Manganphase der ungefähren Zusammensetzung  $V_3(Au, Ga)_2N$  mit aufgenommen, die sich bezüglich der Gitterkonstante und der Intensitätsfolge von dem  $\beta$ -Manganitrid  $V_3Ga_2N_x$  deutlich unterscheidet. Möglicherweise existiert ein weiterer Bereich  $V_3(Au, Ga)_2N_x$ . Die Intensitätsfolge bei  $Nb_3(Au, Ga)_2N$  und  $Nb_3(Au, Zn)_2N$  stimmt vollkommen überein; dies gilt nicht für einen Vergleich mit den anderen isotypen Phasen, was allgemein wieder auf eine Ordnung des metallischen Wirtgitters hinweist. Die sehr gute Übereinstimmung in der Intensitätsrechnung mit dem Parameter  $x_{Nb} = 0,206$  und  $x_{Au, Ga} = 0,07$  bestätigt ebenfalls die Annahme einer geordneten Besetzung hinsichtlich der 12-zähligen Punktlage (Nb) und der 8-zähligen (Au, Ga im Verhältnis 2:1). Eine Ordnung besteht aber hinsichtlich der Au- und 2b- bzw. 3b-Atome nicht, da Überstrukturlinien fehlen. Obwohl die Zusammensetzung dieser Phasen nicht ganz genau festliegt, erkennt man, daß das eingebaute Nichtmetall einen Einfluß auf den Gitterparameter ausübt. Mit Kohlenstoff resultiert ein größerer Parameter als für Stickstoff, was in Analogie zum Verhalten der H-Phasen steht.

Bei den Systemen: V—Au—{Zn, Ga, Ge}—N, die stichprobenweise im fraglichen Konzentrationsgebiet geprüft wurden, tritt als konkurrierende

Tabelle 8. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Nb}_3(\text{Au,Ga})_2\text{N}$ ;  $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ , ber.	Intens., beob.	Intens., ber.
(110)	52,1	52,4	ss	4,3
(111)	79,3	78,6	ss	1,8
(210)	—	131,1	—	0,1
(211)	157,7	157,3	sss	0,4
(220)	210,4	209,7	sss	0,5
(221)	236,5	235,9	st	23
(310)	262,2	262,1	mst	14
(311)	288,7	288,3	m	4,8
(222)	—	314,5	—	0,2
(320)	342,2	340,8	s	1,0
(321)	367,2	367,0	m	4,1
(400)	—	419,4	—	0,1
(410)	446,0	445,6	ms	{ 1,6
(322)				{ 0,2
(330)	472,1	471,8	s	{ 0,02
(411)				{ 0,7
(331)	497,5	498,0	ss	0,5
(420)	524,4	524,2	ms	1,2
(421)	—	550,5	—	0,09
(332)	576,0	576,7	ss	0,1
(422)	628,7	629,1	ss	0,2
(430)	—	655,3	—	0,009
(431)	680,9	681,5	sst	{ 11
(510)				{ 0,9
(333)	707,0	707,7	m	{ 0,1
(511)				{ 3,7
(432)	759,3	760,2	sst	{ 7,4
(520)				{ 6,6
(521)	786,1	786,4	m	2,5
(440)	—	838,8	—	0,1
(441)	—	865,0	—	{ 0,4
(522)				{ 0,001
(433)	891,5	891,2	ms	{ 1,7
(530)				{ 1,1
(531)	917,6	917,4	mst	5,2
(442)	943,8	943,6	sst	18
(610)	968,0	969,9	mst	7,3

Phase das Perovskit-Nitrid  $\text{V}_3\text{AuN}_x$  auf, das kürzlich von *F. Laves* und *H. v. Philipsborn*<sup>s</sup> beschrieben wurde. Diese Phase stimmt mit  $a = 3,962 \text{ \AA}$  vollkommen mit der von obigen Autoren gefundenen ( $3,964 \text{ \AA}$ ) überein.

Dem US-Government sei für teilweise Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

<sup>s</sup> *H. v. Philipsborn*, Inaugural-Dissertation Univ. Zürich, Juris-Verlag, Zürich, 1964.