

Die Kristallstruktur von Ti_5As_3

Von

H. Boller und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 1. Februar 1965)

Ti_5As_3 wird aus den Komponenten hergestellt und durch Pulveraufnahmen als mit Mn_5Si_3 isotyp erkannt; die Gitterparameter sind: $a = 7,40_0$; $c = 5,21_5$ Å. Zusätze an Cu sowie Nichtmetallen (B, C, N, O) ergeben keinen Hinweis auf Stabilisierung von Ti_5As_3 durch eine dritte Komponente. Ti_5As_3 wird mit analogen Nachbarphasen verglichen.

The phase Ti_5As_3 has been prepared out of the components and examined by X-ray powder diagrams. The crystal structure was found to be isotypic with Mn_5Si_3 , the lattice parameters being determined ($a = 7,40_0$, $c = 5,21_5$ Å). There is no hint for a stabilizing effect by either Cu or non-metals such as B, C, N, O. Comparison is made between Ti_5As_3 and the analogous neighbouring phases.

Im nachfolgenden wird über einen Teil von Untersuchungen berichtet, die sich mit den strukturechemischen Verhältnissen bei Kombinationen: Übergangsmetall (*T*, insbesondere der 4a, 5a, 6a-Gruppe) mit *B*-Elementen (vorzugsweise 4b und 5b) befassen¹. Im einzelnen soll dabei der Frage über die Verbreitung der sehr stabilen Phasen vom Disilicidtyp und dem NiAs-Typ mit seinen Varianten (aufgefüllter NiAs-, MnP-, Mn_5Si_3 -Typ usw.) besonderes Augenmerk geschenkt werden.

Der Zweistoff Ti—As: Ein vollständiges Zustandsbild über dieses System existiert bis jetzt nicht. Bekannt sind die Phasen TiAs_2 ^{2, 3} und TiAs in zwei Formen sowie ein Hinweis auf das Bestehen Ti-reicherer Phasen¹.

¹ K. Bachmayer, H. Nowotny und A. Kohl, Mh. Chem. **86**, 39 (1955).

² S. Wenglowski, G. B. Bokii und E. A. Pobedimskaya, J. Strukt. Khim. [russ.] **5** (1), 64 (1964).

³ F. Hullinger, Nature [London] **204**, 991 (1964).

Die Probenherstellung im Bereich von 45—90 At% Ti geschah, wie früher beschrieben, durch Glühen der Pulvermischungen in abgeschlossenen Quarzampullen zwischen 600—1000° C. Die Kristallarten im Gebiet um 50 At% Ti konnten bestätigt werden, wobei sich, wie früher vermutet, der TiP-Typ eindeutig als die bei tiefer Temperatur (< 1000° C) stabile Phase und der NiAs-Typ als Hochtemperaturform ergaben. Ein nennenswerter homogener Bereich dieser Phasen konnte nicht beobachtet werden, auch war keine merkliche Konzentrationsverschiebung bei der NiAs-Phase nach der Titanseite zu festzustellen. Der Übergang vom TiP- zum NiAs-Typ wird wahrscheinlich wieder durch eine Transposition bewerkstelligt, die unmittelbar aus dem eng verwandten Aufbau der beiden Strukturen folgt^{4, 5}. Tatsächlich findet man auf dem Röntgenogramm einer Probe mit 60 At% Ti Anzeichen für das Vorliegen einer Wechselstruktur als metastabiler Zwischenstufe, nämlich diffuse Linien für (*hkl*) mit *l* = ungerade.

Die Phase Ti₅As₃. Nach der Ti-reichen Seite tritt bei oberhalb 900° C geglähten Proben ein Röntgenogramm in Erscheinung, dessen Auswertung (Tab. 1) auf Isotypie mit der bekannten Mn₅Si₃-Struktur (D8₈) führt. Die Gitterparameter errechnen sich zu:

$$a = 7,400$$

$$c = 5,215 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 0,705$$

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von Ti₅As₃ mit Mn₅Si₃-Typ; CuK α -Strahlung

(<i>hkl</i>)	10 ⁴ · sin ² θ beob.	10 ⁴ · sin ² θ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
(10 $\bar{1}$ 0)	—	145	n. b.	17
(11 $\bar{2}$ 0)	432	434	s	6
(20 $\bar{2}$ 0)	577	579	ss	2
(11 $\bar{2}$ 1)	653	653	ms	17
(0002)	874	874	m	27
(21 $\bar{3}$ 0)	1017	1013	m ⁻	22
(10 $\bar{1}$ 2)		1019		
(21 $\bar{3}$ 1)	1236	1231	st	100
(3000)	1308	1302	st ⁻	35
(11 $\bar{2}$ 2)		1308		
(20 $\bar{2}$ 2)	1452	1453	ms	14
(2 $\bar{2}$ 40)	1730	1736	ss	0,3
(31 $\bar{4}$ 0)	1887	1881	s	8
(21 $\bar{3}$ 2)		1887		
(2 $\bar{2}$ 41)	1956	1955	ms	9
(31 $\bar{4}$ 1)	2104	2100	m	25
(30 $\bar{3}$ 2)	2175	2176	sss	2

n. b. = nicht beobachtbar.

⁴ H. Boller und E. Parthé, Acta Cryst. [Kopenhagen] **16**, 1095 (1963).

⁵ H. Boller, W. Rieger und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1497 (1964).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
(4000)	2314	2315	sss	0,4
(1123)	2395	2401	ss	3
(2242)	2607	2610	ms	8
(3250)	2753	2749	sss	0,6
(3142)		2755		
(3251)	2966	2968	ss	4
(2133)	2982	2979	m	22
(4150)	3038	3039	ss	3
(4042)	3192	3189	s	4
(4151)	3257	3257	sss	0
(0004)	3505	3496	ms	8
(5050)	3622	3617	m ⁻	7
(3252)		3623		
(1014)	—	3641	—	0
(2243)	3706	3703	ss	3
(3143)	3841	3848	ms	9
(3360)	3909	3907	ss	0
(4152)		3913		
(1124)	—	3930	—	0
(4260)	4046	4052	s	6
(2024)	—	4075	—	0
(3361)	4132	4125	s ⁺	7
(4261)	4270	4270	ss	7
(5160)	4495	4486	m	2
(5052)		4491		
(2134)		4509		
(5161)	4712	4704	sss	1
(3253)		4716		
(3362)	4799	4781	ms	3
(3034)		4798		
(4262)	4930	4926	s	3
(4153)	—	5005	—	0
(6060)	—	5209	—	0

für eine Legierung, deren Zusammensetzung weitgehend Ti_5As_3 entspricht. Es besteht aber zweifelsfrei, ähnlich wie bei Ti_5P_3 ⁶, ein geringer homogener Bereich, der sich unter Gitteraufweitung nach der Ti-reichen Seite erstreckt. Mit den Atomlagen: $x_{Ti} = 0,24_0$ und $x_{As} = 0,60_0$ konnte gute Übereinstimmung in den Intensitäten erhalten werden. Im Hinblick auf die Herstellung ist hier ein Vergleich mit dem isotypen Ti_5Si_3 von erheblicher Bedeutung, da wegen der möglichen Entstehung von SiO an der Quarzwand in derartigen Fällen Ti_5Si_3 gebildet wird⁷. Nun läßt sich aber

⁶ G. Brauer, K. Gingerich und M. Knausenberger, *Angew. Chem.* **76**, 187 (1964).

⁷ H. Nowotny, H. Auer-Welsbach, J. Bruss und A. Kohl, *Mh. Chem.* **90**, 15 (1959).

eine Entscheidung, ob Ti_5As_3 oder Ti_5Si_3 vorliegt, sofort auf Grund des verschiedenen Streuvermögens bei Si und As einerseits und des ungleichen Achsenverhältnisses andererseits treffen. Vor allem sieht man den Einfluß des Streuvermögens am Linienpaar ($3\bar{3}41$) und ($2\bar{2}4\bar{2}$), jenen des c/a -Verhältnisses bei der Koinzidenz von ($30\bar{3}0$) und ($21\bar{3}1$) bei Ti_5As_3 , da hier c/a fast $1/\sqrt{2}$ ist.

Um festzustellen, ob eine bei dieser Struktur häufig beobachtete Stabilisierung durch dritte Komponenten erfolgt, wurden Proben mit Ansätzen gemäß Ti_5As_3X ($X = Cu, B, C, N$ und O) hergestellt. Während Cu, B und C in Form der Elemente eingebracht wurden, erfolgte dies für Stickstoff und Sauerstoff als TiN und TiO_2 . In keinem Falle war röntgenographisch eine Änderung des Ti_5As_3 -Musters erkennbar. Möglicherweise hängt dies mit einem Ti/As-Austausch zusammen, indem die As-Atome in der oktaedrischen Anordnung die Aufnahme eines stabilisierenden Atoms verhindern. Ein Ti/As-Austausch wiederum ist wegen des beobachteten Ti-Überschusses anzunehmen. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß die Ti_I — Ti_{II} -Abstände den Ti_I —As-Abständen gleich sind. Auch andere Argumente sprechen für eine binäre Ti_5As_3 -Phase, so z. B. die Tatsache, daß die kleinen $D8_8$ -Zellen, wie Fe_5Si_3 , Mn_5Si_3 , Ti_5Si_3 meist frei von Stabilisator sind. Ferner vermag der an sich stärker elektro-negative Charakter von P und As teilweise die Rolle der Stabilisatoren C, N und O zu übernehmen.

Eine Gegenüberstellung der isotypen Mn_5Si_3 -Phasen mit Titan als T -Metall zeigt Tab. 2.

Tabelle 2. Gitterparameter der Phasen $Ti_5(Ga, Si, Ge, Sn, P, As)_3$

3 b-	4 b-	5 b-Gruppe
	Ti_5Si_3 ⁸	Ti_5P_3 ⁶
	7,465	7,234
	5,162	5,090
	0,692	0,704
Ti_5Ga_3 ^{9, 10}	Ti_5Ge_3 ⁸	Ti_5As_3
7,604	7,537	7,400
5,288	5,223	5,215
0,695	0,692	0,705
	Ti_5Sn_3 ⁸	
	8,049	
	5,454	
	0,678	

⁸ W. P. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, 1958.

⁹ M. Pötzschke und K. Schubert, Z. Metallkde. **53**, 474 (1962).

¹⁰ H. Boller und E. Parthé, Mh. Chem. **94**, 225 (1963).

Die Parameter steigen mit abnehmender Gruppennummer und bei den schwereren Homologen; das charakteristische Verhältnis c/a besitzt offensichtlich ein Minimum bei den 4b-Elementen, wo auch diese Struktur ihre größte Häufigkeit besitzt. Es besteht demnach Konkurrenz zwischen der geometrisch günstigsten Anordnung mit $c/a = 1/\sqrt{2}$ einerseits und der Wechselwirkung der T -Atome in Richtung der c -Achse andererseits im Sinne einer zusätzlichen Kationen—Kationen-Bindung.

Die kürzesten interatomaren Abstände von Ti_5As_3 sind in Å:

$\text{Ti}_I\text{—Ti}_I$:	2,61	(2)
$\text{Ti}_{II}\text{—Ti}_{II}$:	3,08	(2)
$\text{Ti}_{II}\text{—Ti}_{II}$:	3,16	(4)
$\text{Ti}_I\text{—As}$:	2,61	(6)
$\text{Ti}_{II}\text{—As}$:	2,58	(2)
$\text{Ti}_{II}\text{—As}$:	2,66	(1)
$\text{Ti}_{II}\text{—As}$:	2,86	(2)

Sie sind vergleichbar denen im TiAs (NiAs -Typ):

Ti—Ti :	3,05	(2)
Ti—Ti :	3,65	(4)
Ti—As :	2,60	(4)

Die Arbeit kam durch Unterstützung des US-Governments zustande, wofür unser Dank ausgesprochen wird.