

Verbindungen mit aufgefülltem Mn_5Si_3 -Typ

$\{V_5Ge_3B, Nb_5Ga_3B_x, Nb_5Ge_3B, Ta_5Ga_3B_x, Ta_5Ge_3B_x$
und $Hf_5(Cu,Sn)_4\}$.

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 5. Oktober 1964)

Die Bor-stabilisierten D_{8h} -Phasen $\{V, Nb, Ta\}_5\{Ga, Ge\}_3(B)$ werden aus den Komponenten in abgeschlossenen Quarzröhrchen hergestellt. Die Gitterparameter liegen merklich über jenen der entsprechenden Verbindungen, die durch Kohlenstoff aufgerichtet werden. Bei $Hf_5(Cu, Sn)_4$, in analoger Weise hergestellt, ist die oktaedrische Lücke der T -Metalle durch Metallatome (Cu, Sn) aufgefüllt; diese Verbindung gehört demnach zu einer Abart der Mn_5Si_3 -Struktur — dem Ti_5Ga_4 -Typ.

Boron-stabilized phases $\{V, Nb, Ta\}_5\{Ga, Ge\}_3(B)$ of D_{8h} -type have been prepared out from the components in sealed silica tubes. The lattice parameters are found to be remarkably higher than those of analogous compounds stabilized by carbon. With respect to $Hf_5(Sn, Cu)_4$ prepared in a similar way, the octahedral voids being filled up by metal atoms, a variety of the Mn_5Si_3 -structure namely the Ti_5Ga_4 -type occurs.

Eine Übersicht über die Verteilung von Vertretern mit Mn_5Si_3 -Struktur einschließlich der Varianten mit teilweiser oder vollständiger Auffüllung ist vor einiger Zeit gegeben worden und läßt eine gewisse Bevorzugung von 4b-Elementen hinsichtlich der B -Partner erkennen¹. Außerdem scheint Kohlenstoff ein besonders günstiger Nichtmetall-Stabilisator zu sein, der im allgemeinen die Oktaederlücken der Übergangsmetallatome (T) auffüllt. In der Zwischenzeit wurde ein erneuter

¹ H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermet. **12**, 31 (1964).

Versuch unternommen, weitere derartige C- und N-stabilisierte D_{8h} -Phasen zu synthetisieren, doch war in 80 untersuchten Systemen die Ausbeute relativ bescheiden². Die Frage von analogen Bor-stabilisierten Phasen ist von allgemeinem Interesse, sah es doch bisher so aus, als ob dieses Nichtmetall zwar dazu befähigt ist, aber viel seltener derartige Phasen bildet. Dies kann auch mit dem gegenüber Kohlenstoff und Stickstoff größeren Atomradius von Bor zusammenhängen.

Wie *M. Pötzschke* und *K. Schubert*³ fanden, tritt eine Abart des Mn_5Si_3 -Typs bei Ti_5Ga_4 und anderen Phasen dadurch auf, daß die oktaedrische Lücke durch ein B-Element selbst aufgefüllt wird. Dies hat zur Folge, daß ähnlich wie bei der Auffüllung der Lücke mit einem Nichtmetallatom, und zwar in noch stärkerem Maße, das Volum der Zelle gegenüber binären Verbindungen aufgeweitet wird. Außerdem drückt sich der Einbau eines Metallatoms in die Oktaederlücke notwendigerweise in einer Vergrößerung des x -Parameters aus (Verzerrung des Oktaeders).

Herstellung der Proben

Ausgangsstoffe waren: Vanadiumpulver (99%, Ges. f. Elektrometallurgie, Nürnberg), Niobpulver (0,8% Ta, 0,3% Fe, Spuren Oxid; H. C. Starck, Goslar), Tantalpulver (0,014% Fe, 0,036% C, 0,2% N, 0,002% W, Spuren Mo; H. C. Starck, Goslar), Gallium in Stücken (99,99%, L. Light & Co., Colnbrook, Bucks., England), Germaniumpulver (rein, Soc. Générale Métallurgique du Hoboken), Borphpulver (96%, Rest: O, C, Fe; Norton and Co., Worcester, Mass.), Zirkonium (Zr-Hydrid-Pulver, 0,4% O; Metal Hydrides Corp., Beverly, Mass.), Hafnium (Hf-Hydrid, 99,9%, Spuren Zr, O; Wah Chang Corp., Albany, Oregon), Zinnpulver (Powder Metallurgy Ltd., London), Kupferpulver (etwa 1% O; Merck).

Mit Ausnahme von Gallium, das in Form kleiner Stückchen (1 mm) eingesetzt wurde, gelangten alle übrigen Komponenten als Pulver* in Anwendung. Mischungen entsprechend $T:\{Ga, Ge\}:B = 5:3:1$ bzw. $T:Cu:Sn = 3:2:1$ wurden nach Einschluß im Quarzrohr 250 Stdn. bei 750°C bzw. 750 Stdn. bei 850°C gegläht. Die so gewonnenen Proben waren danach vollständig abreagiert, lagen aber in der Hauptsache in einem mehr pulverförmigen als gesinterten Zustand vor. Über Befunde an Proben derartiger Ansätze, bei welchen Übergangsmetall und B-Metall variiert wurden, soll später berichtet werden.

Die Phase V_5Ge_3B . Eine Pulveraufnahme der V—Ge—B-Legierung läßt sich vollkommen mit einer hexagonalen Zelle:

$$a = 7,31_0 \text{ \AA}$$

$$c = 4,97_8 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 0,681_0$$

* Die Hydride wurden bei 800°C im Vak. dehydriert.

² *W. Jeitschko, H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **95**, 1242 (1964).

³ *M. Pötzschke* und *K. Schubert*, Z. Metallkde. **53**, 474 (1962).

indizieren, wobei die Linienintensitäten genau mit jenen von $V_5Ge_3(C)$ übereinstimmen. Es sei bemerkt, daß hier keine einzige Fremdlinie nachweisbar ist. Die Gitterparameter sind eindeutig größer als für die entsprechende Kohlenstoff-stabilisierte Phase, so daß die Zusammensetzung V_5Ge_3B sehr wahrscheinlich zutrifft. Die V_5Ge_3 -Phase existiert im binären System nicht als $D8_8$ -, sondern als W_5Si_3 -Typ (T 1). Tatsächlich erweist sich das vergleichbare Volum von V_5Ge_3B als um fast 4% größer als jenes von T 1. Dies steht auch mit einer einfachen Betrachtung über die Raumerfüllung auf Grund der Radien im Einklang.

Die Phasen $Nb_5Ga_3B_x$ und Nb_5Ge_3B . Während die Probe Nb—Ga—B neben der Bor-stabilisierten $D8_8$ -Phase noch merkliche Mengen einer nicht identifizierten Kristallart enthält, ist $Nb_5Ge_3B_x$ röntgenographisch wieder völlig homogen. Danach trifft für das Germanid die Formulierung Nb_5Ge_3B zu, während die $D8_8$ -Phase des Gallids nur teilweise mit Bor aufgefüllt sein dürfte.

Die Gitterparameter von $Nb_5Ga_3B_x$ sind mit:

$$a = 7,78_6 \text{ \AA}$$

$$c = 5,33_0 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 0,684_7$$

wieder größer als jene von $Nb_5Ga_3(C)$.

Interessant ist der Fall des Niob-Germanids, bei dem für die auftretende $D8_8$ -Phase zwei merklich verschiedene hexagonale Zellen beobachtet wurden⁴. Dabei entsprach die kleinere Zelle wegen des Gleichgewichtes mit NbC sicher der Kohlenstoff-gesättigten $D8_8$ -Phase. Die größere Zelle wurde dadurch erklärt, daß ein Teil des Kohlenstoffs durch Germanium ersetzt sein könnte. Zweifellos handelt es sich hierbei um eine Phase, die schon teilweise dem Ti_5Ga_4 -Typ entspricht, bei dem, wie oben ausgeführt, das Metametal die Oktaederlücke füllt. Zum Teil kann dieser Sachverhalt aus den Intensitäten für die (2240)- und (4040)-Reflexe erkannt werden. Für den Fall der Auffüllung mit Germanium nimmt die Intensität dieser Linien zu, was mit den experimentell gefundenen Werten noch besser übereinstimmt. Die Phase Nb_5Ge_3B ist daher mit der C-stabilisierten kleinen Zelle (wahre $D8_8$ -Phase) zu vergleichen. Demgegenüber sind die Parameter für Nb_5Ge_3B mit: $a = 7,710$, $c = 5,330 \text{ \AA}$, $c/a = 0,6912$ wieder eindeutig größer als jene von $Nb_5Ge_3C_x$. Daß diese Werte sehr nahe den Parametern von Nb_5Ge_{3+x} zu liegen kommen, dürfte mehr zufällig sein.

Die Phasen $Ta_5Ga_3B_x$ und $Ta_5Ge_3B_x$. In beiden Proben waren neben der $D8_8$ -Phase noch sehr geringe Mengen an TaB nachweisbar, und zwar

⁴ H. Nowotny, A. W. Searcy und J. E. Orr, J. Physic. Chem. **60**, 677 (1956).

beim Germanid etwas mehr als beim Gallid. Die Auswertung führt zu den nachstehend angegebenen Parametern:

$$Ta_5Ga_3B_x: a = 7,72_3, c = 5,30_0 \text{ \AA}, c/a = 0,686_2$$

$$Ta_5Ge_3B_x: a = 7,65_8, c = 5,30_0 \text{ \AA}, c/a = 0,692_1.$$

Bemerkt sei, daß das Gallid mäßig kristallisiert war. In beiden Fällen sind die Parameter wieder größer als jene der C-stabilisierten Phasen. Auch drückt sich dieser Sachverhalt von Bor-Einbau gegenüber Ta_5Ga_3 und Ta_5Ge_3 (T 1 und T 2) im Volumen aus, das um etwa 6 bzw. 3% größer ist.

Die Phase $Hf_5(Sn, Cu)_4$. Proben in den Systemen: Hf—Cu—Sn und Zr—Cu—Sn, die auch in der Absicht angesetzt worden waren, um Phasen mit Ti_2Ni -Typ oder aufgefülltem Ti_2Ni -Typ zu synthetisieren, zeigten ein fast einheitliches Röntgenogramm, dessen Ähnlichkeit mit jenem der $D8_8$ -Phase ins Auge springt.

Die Diagramme der Proben mit 50 At% Zr(Hf), 17 At% Sn und 33 At% Cu lassen sich glatt hexagonal indizieren, wobei die typischen Reflexe $(21\bar{3}1)$, $(30\bar{3}0)$ und $(11\bar{2}2)$ allerdings eine verschiedene Intensitätsfolge gegenüber dem charakteristischen Tripel beim $D8_8$ -Typ aufweise. Die Zahl der durchwegs schwachen Fremdlinien ist zwar gering, läßt aber doch auf eine etwas andere Zusammensetzung der $D8_8$ -artigen Phase schließen. Die Gitterparameter sind mit: Zr—Sn—Cu: $a = 8,60_0$, $c = 5,86_8 \text{ \AA}$, $c/a = 0,682_3$, Hf—Sn—Cu: $a = 8,52_0$, $c = 5,81_5 \text{ \AA}$, $c/a = 0,682_5$ merklich größer als bei Zr_5Sn_3 ($a = 8,46$, $c = 5,78 \text{ \AA}$)⁵ und Hf_5Sn_3 ($a = 8,37_5$, $c = 5,73_6 \text{ \AA}$)⁶, obwohl in obigen Legierungen Zinnatome durch die kleineren Cu-Atome ersetzt sind. Daher handelt es sich zweifellos um eine Auffüllung der Oktaederlücken durch Cu-Atome oder Cu- und Sn-Atome im Sinne einer statistischen Besetzung. In diesem Falle entsteht praktisch die Ti_5Ga_4 -Struktur, deren Zelle wegen der Auffüllung stets erheblich größer ist als die damit vergleichbare $D8_8$ -Phase. Wie von Pötzschke und Schubert bereits gezeigt wurde³, verschiebt sich der x_T -Parameter dann auf etwa 0,29. Mit einem ähnlichen Wert $x_T = 0,27$ ergibt sich, wie Tab. 1 erkennen läßt, vollkommene Übereinstimmung. Damit wird vor allem auch die Intensitätsfolge der drei typischen Linien $(21\bar{3}1)$, $(30\bar{3}0)$ und $(11\bar{2}2)$ richtig wiedergegeben.

Von G. Gran und St. Andersson⁵ wurde übrigens im Zweistoff: Zr—Sn neben der Zr_5Sn_3 -Phase (s. oben) eine zweite $D8_8$ -Phase angenommen, für welche beträchtlich größere Parameter resultieren, nämlich: $a = 8,50$, $c = 5,81 \text{ \AA}$; $c/a = 0,684$. Man kann daraus schließen, daß diese zweite Phase eine teilweise Sn-Auffüllung in Richtung auf „ Zr_5Sn_4 “ besitzt.

⁵ G. Gran und St. Andersson, Acta Chem. Scand. **14**, 956 (1960).

⁶ H. Boller, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **91**, 1174 (1960).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme einer Hf—Sn—Cu-Legierung (Ti₅Ga₄-Typ) mit Cr-K α -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(10 $\bar{1}$ 0)	—	24,1	—	2,7
(2020)	96,5	96,4	sss	11,1
(11 $\bar{2}$ 1)	111,4	111,1	sss	11,5
(0002)	156,5	155,2	ss	22,4
(2130)	168,0	168,7	ss	31,4
(10 $\bar{1}$ 2)	180,0	179,3	ss	17,4
(21 $\bar{3}$ 1)	208,9	207,5	st ⁻	143
(30 $\bar{3}$ 0)	218,0	216,9	st	184
(11 $\bar{2}$ 2)	228,4	227,5	sst	221
(2022)	—	251,6	—	1,9
(2240)	—	289,2	—	2,0
(3140)	—	313,3	—	0,4
(2132)	—	323,9	—	0,1
(2241)	—	328,0	—	0,5
(3141)	352,2	352,1	ms	24,2
(30 $\bar{3}$ 2)	—	372,1	—	4,1
(4040)	387,5	385,6	ss	5,2
(11 $\bar{2}$ 3)	—	421,5	—	1,9
(2242)	445,1	444,4	st ⁻	65,4
(3250)	459,1	457,9	sss	2,7
(3142)	469,5	468,5	sss	8,4
(3251)	496,5	496,7	m	36,2
(4150)	507,0	506,1	s	13,2
(2133)	518,3	517,9	m	40,3
(4042)	541,8	540,8	ms	25,8
(4151)	—	544,9	—	0,06
(5050)	602,3	602,5	s ⁺ , K	1,4
(3252)	—	613,1	—	1,3
(0004)	621,0	620,8	ms	29,2
(2243)	—	638,4	—	0,2
(10 $\bar{1}$ 4)	—	644,9	—	0,1
(3360)	650,9	650,7	s	15,5
(4152)	662,0	661,3	mst ⁺	52,2
(3143)		662,5		14,1
(4260)	675,1	674,8	s ⁺	16,1
(3361)	690,5	689,5	s ⁻	8,0
(1124)		693,1		0,1
(4261)	714,5	713,6	mst	36,5
(2024)		717,2		2,4
(5160)	747,0	747,1	m ⁻	16,8
(5052)	757,5	757,7	m	17,7
(5161)	786,8	785,9	st, d	72,8
(2134)		789,5		15,2
(3362)	806,5	805,9	mst	10,7
(3253)		807,1		40,2
(4262)	—	830,1	—	7,1
(3034)	837,2	837,7	sst	138

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(41 $\bar{5}$ 3)	—	855,3	—	0,7
(60 $\bar{6}$ 0)	868,1	867,6	ss	13,0
(4370)	890,7	891,7	sss	3,3
(51 $\bar{6}$ 2)	901,3	902,3	ss	8,5
(22 $\bar{4}$ 4)	909,6	910,0	sss	3,1
(4371)}	928,6—933,0	{ 930,5	s, d	{ 8,6
(31 $\bar{4}$ 4)}				
(5270)	940,8	939,9	m	23,6
(5271)	979,7	978,7	st	72,2

d = diffus, K = Koinzidenz

Dieser Übergang wird offensichtlich durch die Mischung Sn + Cu begünstigt, da es so aussieht, als ob der Ti_5Ga_4 -Typ eher mit 3b-Metallelementen bevorzugt ist. In der Zwischenzeit ist auch von *K. Schubert*⁷ die Phase Zr_5Sn_4 mit Ti_5Ga_4 -Typ angegeben worden. Die gefundenen Gitterparameter sind erheblich größer als jene für die teilweise aufgefüllte $D8_8$ -Phase.

Nach diesen Befunden verhält sich der $D8_8$ -Typ mit seinen Varianten (Auffüllung) in gewissem Sinne ähnlich wie der Ti_2Ni -Typ mit seinen Abarten, indem als Partner der Übergangsmetalle nicht nur Metalle, sondern teilweise auch die Elemente der 1b-Gruppe beteiligt sein können. Zumindest wird die Tendenz von der 4b-Gruppe merklich nach links (auf die 1b-Gruppe hin) ausgedehnt.

Diese Arbeit kam mit teilweiser Unterstützung des US-Government zustande.

⁷ *K. Schubert, H. G. Meissner, A. Raman und W. Rossteutscher, Naturwiss.* **51**, 287 (1964).