

## Über ein Perowskitoxid $\text{Ti}_3\text{HgO}$

Von

F. Kurka und P. Ettmayer

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe  
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 2. Juli 1968)

Es wird über ein Perowskitoxid der Zusammensetzung  $\text{Ti}_3\text{HgO}$  berichtet. Die Gitterkonstante der kubischen Elementarzelle beträgt  $a = 4,165 \text{ \AA}$ . Es wird angenommen, daß diese Phase mit einer schon früher als  $\delta\text{-Ti}_3\text{Hg}$  beschriebenen Phase identisch ist.

A complex oxide  $\text{Ti}_3\text{HgO}$  with a perovskite type structure is reported. The lattice parameter of the cubic cell is  $a = 4.165 \text{ \AA}$ . The identity of this phase with a previously reported compound  $\delta\text{-Ti}_3\text{Hg}$  is thought to be very likely.

Im Laufe von Untersuchungen im System Titan—Quecksilber\* konnte immer wieder eine Phase beobachtet werden, deren Röntgenbeugungsdiagramm mit der von *Pietrowsky*<sup>1</sup> aufgefundenen Hochtemperaturphase  $\delta\text{-Ti}_3\text{Hg}$  übereinstimmte. Da diese Phase vor allem bei der Einwirkung von Luft auf Titanamalgam bei Raumtemperatur und bei der Umsetzung von sauerstoffhaltigem Titanpulver mit Quecksilber bei Temperaturen unterhalb  $500^\circ \text{C}$ , also unterhalb der von *Pietrowsky* angegebenen Umwandlungstemperatur  $\gamma\text{-Ti}_3\text{Hg}$  zu  $\delta\text{-Ti}_3\text{Hg}$  beobachtet wurde, tauchte bald die Vermutung auf, daß es sich um eine sauerstoffstabilisierte Verbindung, vielleicht sogar um ein Perowskitoxid handeln könnte. Diese Vermutung wird gestützt durch Untersuchungen von *Philipsborn* und *Laves*<sup>2</sup>, wonach es eine Reihe von Verbindungen gibt, die durch Sauerstoff und/oder Stickstoff einen charakteristischen Strukturwechsel vom

\* Teilergebnisse aus der Dissertation *F. Kurka*, Techn. Hochschule Wien, 1968.

<sup>1</sup> *P. Pietrowsky*, *J. Metals* **6**, 219 (1954).

<sup>2</sup> *H. v. Philipsborn* und *F. Laves*, *Acta Cryst.* **17**, 213 (1964).

$\text{Cr}_3\text{Si}$ -Typ ( $\gamma$ - $\text{Ti}_3\text{Hg}$ ) zum  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Typ ( $\delta$ - $\text{Ti}_3\text{Hg}$ ) erfahren. In Tab. 1 sind die Daten einiger Verbindungen aufgeführt, die diesen Strukturwechsel erleiden; ein Vergleich mit diesen Verbindungen zeigt, daß sich  $\text{Ti}_3\text{Hg}$  recht gut in diese Reihe einfügt.

Tabelle 1. Strukturwechsel bei einigen  $T$ - $M$ -Kombinationen durch Anwesenheit von Sauerstoff oder Stickstoff

Phase $T_3M$	Gitterkonstante $a$ (Å)		Verhältnis		Lit.
	$\text{Cr}_3\text{Si}$ -Typ (O, N-frei)	$\text{Cu}_3\text{Au}$ -Typ (O, N-stab.)	der Gitterkonst. $\frac{A(\text{Cr}_3\text{Si})}{a(\text{Cu}_3\text{Au})}$	der Atomradien $\frac{R_T}{R_M}$	
$\text{Ti}_3\text{Au}$	5,096	4,096	1,244	1,021	2
$\text{V}_3\text{Au}$	4,876	3,964	1,230	0,936	2
$\text{V}_3\text{Pt}$	4,817	3,918	1,229	0,971	2
$\text{Ti}_3\text{Hg}$	5,189	4,165	1,246	0,936	1

$R_T$  = Atomradius des Übergangsmetalle

$R_M$  = Atomradius des Metalle

Angeregt durch diese Überlegungen versuchten wir, die zur Stabilisierung der  $\delta$ - $\text{Ti}_3\text{Hg}(\text{O})$ -Phase notwendige Menge Sauerstoff zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden im Lichtbogen Titan—Sauerstoff-Legierungen erschmolzen. Beim Umsatz dieser Legierungen mit Quecksilber in zugegeschmolzenen Quarzröhrchen bei  $600^\circ\text{C}$  während 500 Stunden bildete nur die Legierung mit 30 At% Sauerstoff ein einphasiges Produkt mit dem Beugungsmuster des  $\delta$ - $\text{Ti}_3\text{Hg}$ . Legierungen mit weniger als 30 At% Sauerstoff zeigten neben den Linien des „ $\delta$ - $\text{Ti}_3\text{Hg}(\text{O})$ “ das Beugungsmuster des  $\gamma$ - $\text{Ti}_3\text{Hg}$  ( $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Typ) oder — bei Quecksilberüberschuß — das der  $\text{TiHg}$ -Phase. Bei der Umsetzung von Titanmetallpulver mit Quecksilberoxid ( $\text{HgO}$ ) im Molverhältnis 3 : 1 konnte die Verbindung  $\delta$ - $\text{Ti}_3\text{Hg}(\text{O})$  ebenfalls beobachtet werden.

Die Ergebnisse dieser Versuche ebenso wie chemische Analyse und Dichtebestimmung der Phase  $\delta$ - $\text{Ti}_3\text{Hg}(\text{O})$  sprechen für die Stöchiometrie der Verbindung nach der Formel  $\text{Ti}_3\text{HgO}$ . Der Einbau des Sauerstoffatoms dürfte in die Oktaederlücke der Titanatome, also im Zentrum der kubischen Elementarzelle, erfolgen und entspricht somit der Position des Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatoms in den in letzter Zeit in großer Zahl aufgefundenen Perowskitnitriden bzw. -carbiden (siehe *H. Nowotny*<sup>3</sup>). Der röntgenographische Beweis für diesen Strukturvorschlag mit Röntgenbeugung allein ist schwierig, da das Sauerstoffatom nur relativ wenig zur Beugung beiträgt. Immerhin kommt es zu einigen charakteristischen

<sup>3</sup> *H. Nowotny*, Berg- und Hüttenm. Mh. **111**, 171 (1965).

Intensitätsverschiebungen im Vergleich zu einem (hypothetischen) sauerstofffreien  $\delta\text{-Ti}_3\text{Hg}$ , wie Tab. 2 beweist. Besonders deutlich wird diese Inversion bei den Linien (100) und (110).

Tabelle 2. Pulveraufnahme von  $\text{Ti}_3\text{HgO}$ ,  $a = 4,166 \text{ \AA}$   
(Cu-K $\alpha$ -Strahlung)

$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$		relative Intensitäten		ber. für $\text{Ti}_3\text{Hg}$
	ber.	beob.	ber.	beob.	
(100)	34,3	35,1	49,5	32	58,7
(110)	68,5	69,6	69,7	60	50,5
(111)	102,8	103,9	100,0	100	100,0
(200)	137,0	138,5	58,9	60	48,7
(210)	171,3	173,0	25,5	27	28,3
(211)	205,5	207,2	28,3	31	21,5
(220)	274,0	275,7	37,0	40	31,1
(300)	308,3	309,7	2,7	10	2,9
(221)	308,3		10,8		11,5
(310)	342,5	343,8	12,6	10	9,8
(311)	376,8	377,9	37,0	40	36,0
(222)	411,0	411,9	12,4	25	10,5
(320)	445,3	446,3	6,5	6	6,8
(321)	479,5	479,9	15,7	12	12,5
(400)	548,0	549,1	6,4	7	5,5

Die Ähnlichkeit der von uns für die Verbindung  $\text{Ti}_3\text{HgO}$  gefundenen Gitterkonstante  $4,166 \text{ \AA}$  mit der von *Pietrkowsky* für  $\delta\text{-Ti}_3\text{Hg}$  angegebenen ( $4,1654 \text{ \AA}$ ) macht es wahrscheinlich, daß diese beiden Phasen identisch sind. Trotzdem ist uns der direkte Beweis hierfür nicht gelungen, da es uns nicht möglich war, sauerstofffreies  $\text{Ti}_3\text{Hg}$  unter vollständigem Sauerstoffausschluß bei Temperaturen über  $700^\circ \text{C}$  einer Wärmebehandlung zu unterziehen. Quarzglas scheidet wegen der bei diesen Temperaturen bereits deutlich merkbaren Reaktion von Titan mit Quarz aus.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir für die Hinweise auf die Existenz eines möglichen Perowskitoxides.