

Neue κ -(Kappa)-Phasen

Von

P. Rogl und **H. Nowotny***

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Juli 1973)

New κ -(Kappa)-Phases

Zr(Hf)₉Re₄B and Hf₉Os₄B are new κ -borides. Furthermore κ -oxides Zr(Hf)₉{Mo,W,Re}₄O₃ have been detected. The various modes of filling the voids in κ -phases will be discussed.

Im Anschluß an eine Untersuchung über κ -Boride und κ -Phasen¹ wurde einerseits geprüft, ob weitere κ -Boride existieren und andererseits versucht κ -Oxide herzustellen. Das letztgenannte Problem erweist sich im Hinblick auf den Auffüllungsmodus eines Wirtgitters von erheblichem Interesse. Zugleich tritt damit die Parallelität zwischen den sogenannten η - und κ -Phasen in Erscheinung (s. w. u.).

Probenherstellung

Diese erfolgte für die κ -Boride, wie früher beschrieben¹, im Lichtbogenofen mit anschließender Homogenisierung (1200 °C, 12 Stdn.).

Bei der Herstellung von κ -Oxiden wurden neben den entsprechenden metallischen Komponenten ZrO₂ bzw. HfO₂ als Sauerstoffspender eingesetzt**. Mischungen im Gesamtgewicht von 1 g wurden jeweils kalt verpreßt und in Quarzampullen (mit Molybdänfolie ausgelegt) eingeschmolzen. Die Proben wurden bei 1100 °C 48 Stdn. gesintert und anschließend im Lichtbogen unter Zirkonium-gegetertem Argon aufgeschmolzen. Der Bogenstrom wurde dabei so niedrig wie möglich gehalten, um eine Sauerstoffabgabe (Zerspritzen der Schmelze) zu vermeiden. Der erkaltete Regulus wurde zwecks besserer Homogenisierung nochmals aufgeschmolzen. Die relativ umständliche Prozedur ist bedingt durch die starken thermischen Spannungen Oxid—Metall, so daß bei Nichtbeachtung geeigneter Stromführung die Reguli leicht zerspringen.

* Herrn Professor Dr. *Friedrich Hecht* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Reinheitsgrad der verwendeten Ausgangsstoffe, soweit nicht bereits angegeben^{1, 2}: ZrO₂: Pulver, Koch Light Labs. Ltd. Colnbrook, England, 99,8% ZrO₂; HfO₂: Pulver, 98,3% Hf; 0,6% Zr; 0,4% Ti.

Die so hergestellten Proben wurden im Hartstoffmörser zerkleinert und erneut kalt verpreßt. Die Preßlinge wurden dann im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr) auf einer Molybdänunterlage gegläht (12 Stdn.). Die Temperatur betrug für die Vanadin-haltigen Ansätze 1250 °C, für die Chrom- und Molybdän-haltigen 1400 °C und für die Ansätze mit Wolfram und Rhenium 1600 °C.

Die vorgesinterten Preßlinge aus den Systemen mit Mangan konnten infolge starker Manganverluste nicht im Lichtbogen erschmolzen werden. Solche Proben mußten nach dem Zwischenpulvern und Pressen, wieder in Molybdänfolie verpackt, in Quarz eingeschmolzen und 24 Stdn. bei 1200 °C gesintert werden.

Sämtliche Proben neigen zur Pyrophorität und wurden deshalb stets unter einer inerten Flüssigkeit gepulvert.

Mit der beschriebenen Herstellungsmethode ließen sich mit Ausnahme der Systeme mit Wolfram durchwegs „röntgenographisch homogene“ Proben erzielen.

α -Boride

Aus einer systematischen Untersuchung der Kombinationen $Zr(Hf) - \{V, Nb, Mo, W, Re, Os, Ir\} - B$ folgt die Existenz weiterer α -Boride,

Tabelle 1. Gitterparameter der neuen α -Boride

Phase	a [Å]	c [Å]	c/a	V [Å ³]
Zr_9Re_4B	8,52 ₅	8,65 ₁	1,01 ₄	544,4
Hf_9Re_4B	8,45 ₆	8,52 ₄	1,00 ₈	527,8
Hf_9Os_4B	8,51 ₂	8,51 ₀	0,99 ₉	534,0

nämlich $Zr(Hf)_9Re_4B$ und Hf_9Os_4B . Im Einklang mit den Befunden von *Brinkl*³ besteht dagegen kein Hinweis für das Auftreten von α -Boriden in den Systemen $Zr(Hf) - Ir - B$; ebensowenig wurden unter den beschriebenen Herstellungsbedingungen α -Zr—Os- und α -Zr(Hf)—Nb-Boride beobachtet.

Mit Ausnahme des Zr—W- α -Borides, das vermutlich metastabil ist¹, kristallisieren die oben angeführten Boride unmittelbar aus der Schmelze. Die Röntgenogramme der neuen Verbindungen lassen sich mit einer hexagonalen Zelle, für die das Achsenverhältnis ~ 1 charakteristisch ist, lückenlos indizieren. Die Berechnung der Pulverintensitäten steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung*. Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der Gitterparameter der aufgefundenen Boride.

α -Oxide

Obwohl zahlreiche Systeme vom Typ $T^I - T^{II} - O$ ($T =$ Übergangsmetall) aufgeklärt sind, sind bisher keine α -Oxide beobachtet wor-

* Die Rechnungen können auf Wunsch angefordert werden.

den⁴⁻⁸. Es wurden daher mit Rücksicht auf die Existenz von κ -Carbiden, κ -Boriden und κ -Phasen die Kombinationen Zr(Hf)—{V, Cr, Mn, Mo, W, Re}—O eingehend untersucht. Tatsächlich zeigte sich in den Systemen Zr(Hf)—{Mo, W, Re}—O die Existenz von κ -Oxiden. Diese κ -Oxide bilden sich — mit Ausnahme der Molybdän-haltigen — peritektisch. Während in den Ansätzen mit Re die Umsetzung zum κ -Oxid durch Glühbehandlung (1600 °C, 12 Std.) ziemlich vollständig erfolgt, erweist sich in den Wolfram-haltigen Proben die im Lichtbogen offenbar rasch entstehende *Laves*phase Zr(Hf)W₂ als überaus stabil und reagiert in der Folge nur sehr langsam zum κ -Oxid. Proben der Zusammensetzung

Tabelle 2. Gitterparameter der κ -Oxide

Phase	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³
Zr ₉ Mo ₄ O ₃	8,68 ₄	8,44 ₉	0,97 ₃	551,8
Zr ₉ Mo ₄ O _{2,6}	8,65 ₃	8,47 ₆	0,97 ₉	549,6
Hf ₉ Mo ₄ O ₃	8,60 ₉	8,53 ₆	0,99 ₁	547,8
κ -Zr—W—O	8,67 ₄	8,49 ₁	0,97 ₉	553,2
κ -Hf—W—O	8,59 ₅	8,44 ₄	0,98 ₂	540,2
Zr ₉ Re ₄ O ₃	8,56 ₈	8,49 ₈	0,99 ₂	540,1
Hf ₉ Re ₄ O ₃	8,53 ₅	8,38 ₅	0,98 ₂	529,0

Zr(Hf)₉W₄O₃ waren auch nach wiederholtem Glühen nicht vollständig homogen zu erhalten. Sehr hohe Glühtemperaturen können nicht angewendet werden, weil sich z. B. das κ -Zr—W-Oxid oberhalb von 1800 °C bereits zersetzt.

Die Röntgenogramme der κ -Oxide lassen sich wieder mit einer hexagonalen Zelle mit $c/a \sim 1$ indizieren. κ -Zr—Mo—O besitzt bei konstantem Zr/Mo-Verhältnis einen geringen Bereich (variabler Sauerstoffgehalt). Tab. 2 gibt eine Zusammenstellung der Gitterparameter.

Die Berechnung der Pulverintensitäten (ohne Absorption) ist in allen Fällen im Einklang mit der Beobachtung. Tab. 3 zeigt die Auswertung einer Pulveraufnahme von Zr₉Re₄O₃.

Ein Teil der Proben wurde auf eventuellen Stickstoffgehalt geprüft; die chemische Analyse ergab durchwegs eine vernachlässigbare Stickstoffkonzentration, etwa 0,2 At% N in Zr(Hf)₉Mo(Re)₄O₃.

In Übereinstimmung mit der Zusammensetzung homogener κ -Oxide sind die Sauerstoffatome in der Punktlage 6 g) untergebracht. Diese werden dabei von einem relativ regelmäßigen Zr- bzw. Hf-Oktaeder aufgenommen. Die trigonal prismatische Lücke bleibt demnach leer, was dem Sauerstoff—Metall-Polyederverhalten und auch dem großen Metall-Lückenabstand (2,60 Å) entspricht. Während die Form der Zr-Prismen

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von $Zr_9Re_4O_8$ ohne Berücksichtigung der Absorption; Cr-K α -Strahlung

(hkl)	$\sin^2\Theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\Theta \cdot 10^3$ ber.	I , gesch.	I , ber.
(10 $\bar{1}$ 0)	24,3	23,8	st	100
(10 $\bar{1}$ 1)	—	42,0	—	5
(11 $\bar{2}$ 0)	—	71,5	—	0
(0002)	—	72,7	—	1
(20 $\bar{2}$ 0)	—	95,3	—	2
(10 $\bar{1}$ 2)	—	96,5	—	3
(20 $\bar{2}$ 1)	112,0	113,5	sss	8
(11 $\bar{2}$ 2)	—	144,2	—	3
(21 $\bar{3}$ 0)	167,6	166,8	sss	8
(20 $\bar{2}$ 2)	—	168,0	—	1
(21 $\bar{3}$ 1)	—	185,0	—	3
(10 $\bar{1}$ 3)	188,1	187,4	s ⁻	18
(30 $\bar{3}$ 0)	215,3	214,5	ss ⁺	15
(30 $\bar{3}$ 1)	232,9	232,6	st	71
(21 $\bar{3}$ 2)	240,3	239,5	sst	98
(20 $\bar{2}$ 3)	259,7	258,8	s ⁺	29
(22 $\bar{4}$ 0)	286,6	286,0	s	13
(30 $\bar{3}$ 2)		287,2		10
(0004)	291,5	290,7	s ⁻	20
(31 $\bar{4}$ 0)	—	309,8	—	0
(10 $\bar{1}$ 4)	315,3	314,5	ss ⁻	9
(31 $\bar{4}$ 1)	327,7	328,0	ss ⁻	8
(21 $\bar{3}$ 3)	—	330,3	—	1
(22 $\bar{4}$ 2)	359,1	358,6	sss ⁺	7
(11 $\bar{2}$ 4)	—	362,2	—	0
(30 $\bar{3}$ 3)	377,5	378,0	sss ⁺	7
(40 $\bar{4}$ 0)	—	381,3	—	0
(31 $\bar{4}$ 2)	—	382,5	—	1
(20 $\bar{2}$ 4)	—	386,0	—	3
(40 $\bar{4}$ 1)	—	399,5	—	3
(32 $\bar{5}$ 0)	—	452,8	—	0
(40 $\bar{4}$ 2)	453,9	454,0	sss	6
(21 $\bar{3}$ 4)	—	457,5	—	0
(32 $\bar{5}$ 1)	—	471,0	—	2
(31 $\bar{4}$ 3)	473,6	473,3	sss	6
(10 $\bar{1}$ 5)	—	478,0	—	0
(41 $\bar{5}$ 0)	—	500,4	—	1
(30 $\bar{3}$ 4)	504,8	505,2	sss	4
(41 $\bar{5}$ 1)	—	518,6	—	1
(32 $\bar{5}$ 2)	524,5	525,5	sss	3
(40 $\bar{4}$ 3)	—	544,8	—	0
(20 $\bar{2}$ 5)	—	549,5	—	0
(41 $\bar{5}$ 2)	—	573,1	—	2
(22 $\bar{4}$ 4)	576,0	576,7	sss	5
(50 $\bar{5}$ 0)	—	595,8	—	2
(31 $\bar{4}$ 4)	—	600,5	—	0

Tabelle 3 (Fortsetzung)

(hkl)	$\sin^2\Theta \cdot 10^3$ gem.	$\sin^2\Theta \cdot 10^3$ ber.	I , gesch.	I , ber.
(50 $\bar{5}$ 1)	—	613,9	—	0
(32 $\bar{5}$ 3)	615,9	616,3	s ⁻	21
(21 $\bar{3}$ 5)	—	621,0	—	1
(33 $\bar{6}$ 0)	642,8	643,4	s	27
(0006)	—	654,1	—	3
(41 $\bar{5}$ 3)	—	664,0	—	1
(42 $\bar{6}$ 0)	666,8	667,3	sss	5
(50 $\bar{5}$ 2)	668,7	668,4	st	{30 40
(30 $\bar{3}$ 5)		668,7		
(40 $\bar{4}$ 4)		672,0		
(10 $\bar{1}$ 6)	—	677,9	—	0
(42 $\bar{6}$ 1)	—	685,4	—	1
(33 $\bar{6}$ 2)	716,7	716,1	sss	3
(11 $\bar{2}$ 6)	—	725,6	—	2
(51 $\bar{6}$ 0)	—	738,7	—	1
(42 $\bar{6}$ 2)	—	739,9	—	2
(32 $\bar{5}$ 4)	742,5	743,5	sss	5
(20 $\bar{2}$ 6)	—	749,4	—	1
(51 $\bar{6}$ 1)	756,1	756,9	sss	4
(50 $\bar{5}$ 3)	—	759,3	—	0
(31 $\bar{4}$ 5)	765,0	764,0	sss	4
(41 $\bar{5}$ 4)	—	791,1	—	2
(51 $\bar{6}$ 2)	—	811,4	—	0
(21 $\bar{3}$ 6)	820,2	820,9	ss ⁻	12
(42 $\bar{6}$ 3)	—	830,8	—	3
(40 $\bar{4}$ 5)	834,8	835,5	sss	7
(60 $\bar{6}$ 0)	—	857,9	—	1
(30 $\bar{3}$ 6)	867,8	868,5	s ⁻	19
(60 $\bar{6}$ 1)	876,5	876,1	s	27
(4370)	882,2	881,7	s	25
(5054)	—	886,5	—	0
(4371)	—	899,9	—	0
(51 $\bar{6}$ 3)	901,8	902,3	s ⁺	31
(32 $\bar{5}$ 5)	—	907,0	—	2
(10 $\bar{1}$ 7)	913,7	914,1	sss	8
(5270)	—	929,4	—	1
(60 $\bar{6}$ 2)	931,2	930,6	ss	17
(33 $\bar{6}$ 4)	933,7	934,1	st	81
(2246)	—	940,0	—	1
(5271)	—	947,6	—	8
(4372)	—	954,4	—	2
(41 $\bar{5}$ 5)	954,2	954,7	ss	15
(42 $\bar{6}$ 4)	957,6	958,0	m ⁻	38

in den κ -Zr-Boriden etwa jener von ZrB₂ ähnlich ist (Verhältnis Höhe/Seitenkante > 1), werden in den κ -Zr-Oxiden die Prismenflächen quadratischer und gleichzeitig die Oktaederabstände regelmäßiger.

Abb. 1 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur von $Zr_9Re_4O_3$ entlang der hexagonalen Achse; die Oktaeder sind verstärkt hervorgehoben.

Demnach ist die Auffüllung des metallischen Wirtgitters bei den κ -Boriden und κ -Oxiden verschieden. Sie ist lediglich für die Ikosaeder-

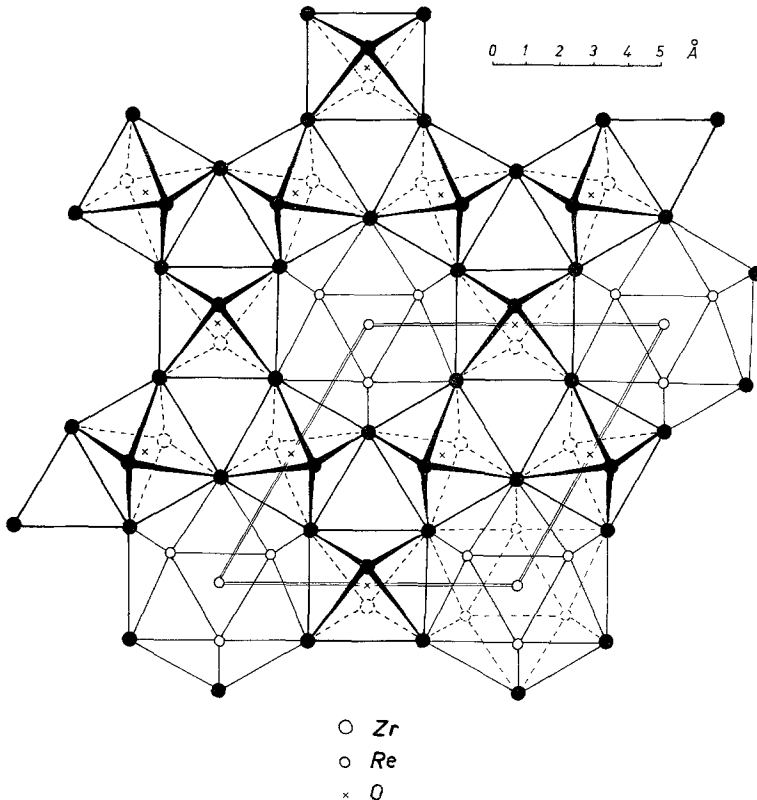


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von $Zr_9Re_4O_3$ entlang der hexagonalen Achse; der Oktaederverband ist hervorgehoben

lücke dieselbe. Dieses Ergebnis spricht wieder für die schon geäußerte Vermutung, daß die κ -Carbide einen analogen Auffüllungsmodus wie die κ -Oxide besitzen. In jedem Falle kann man ersehen, daß die κ -Carbide strukturell zwischen den κ -Boriden und den κ -Oxiden zu liegen kommen. Tab. 4 gibt eine Aufstellung über die Art der Auffüllung der Lückenpositionen in den κ -Oxiden, κ -Carbiden, Al- κ -Carbiden, κ -Boriden und κ -Phasen. Aus der Systematik der Tabelle folgt, daß nur bei den κ -Carbiden nach Schönberg⁹ eine ikosaedrische Lücke bestehen soll. In allen anderen Fällen wird diese Lücke von Atomen des Wirtgitters

besetzt. Da für das κ -W₉Co₃C₃ die Pulverrechnung auch mit der Annahme einer geordneten Verteilung der W- bzw. Co-Atome und gleichzeitiger Besetzung der Ikosaederlücke 2 a) durch 2 Co-Atome in Übereinstimmung mit der Beobachtung steht, liegt es nahe, diese Position für alle κ -Phasen dem Wirtgitter zuzuordnen. Als Lückenposition fungieren dann nur 6 g) (Oktaederzentrum) und 2 c) (prismatische Lücke). Das Wirtgitter ist dann, abgesehen von der Ordnung, identisch mit der Struktur von Mn₃Al₁₀.

Interessant ist die Antitypie¹⁰ der κ -Phasen zu den sogenannten Wolframbronzen der Formel A_xWO₃ (A = Alkaliion, NH₄⁺, H⁺,

Tabelle 4. κ -Phasen und Auffüllungsmodus

Phase	trigon. prism.* Lücke	Wirtgitter	Ikosaeder- zentrum*	oktaedr. Lücke*
Mn ₃ Al ₁₀	□	[Mn ₃ Al ₉]	Al	□
Co ₂ Al ₅ (Co ₄ Al ₁₀)	Co	[Co ₃ Al ₉]	Al	□
W ₉ Co ₃ C ₃	□	[Co ₃ W ₉]	⊠	C ₃
(Mo, Al) ₉ (Cu, Al) ₄ C ₃	□	[(Cu, Al) ₃ (Mo, Al) ₉]	Al	C ₃
Hf ₉ Mo ₄ B	B	[Mo ₃ Hf ₉]	Mo	□
Hf ₉ Mo ₄ Co	Co	[Mo ₃ Hf ₉]	Mo	□
Hf ₉ Mo ₄ O ₃	□	[Mo ₃ Hf ₉]	Mo	O ₃

* □ = Lückenposition; ⊠ = (W,Co).

$x \cong 0,3$)¹¹. Der Oktaederverband wird hier von den Sauerstoffatomen errichtet; die großen Alkaliionen besetzen zum Teil die hexagonalen Kanäle [Position 2 a)] und entsprechen einem tetraedrischen Cluster z. B. W₄ in Hf₉W₄O₃ (AW₃O₉ : W₄O₃Hf₉). Im Falle der Bronze K_xLi_yWO₃ werden neben den hexagonalen Lücken (K⁺) auch die prismatischen Lücken (Li⁺) teilweise aufgefüllt, wodurch die Struktur geschlossener wird.

Legt man die Antitypie auch dem elektronischen Aufbau der κ -Phasen zugrunde, so zeigt sich, daß der Elektronenüberschuß des Oktaederverbandes durch Aufnahme von Atomen bzw. Atomgruppen in die Lückenräume kompensiert wird. Maßgebend für das Auftreten der κ -Phasen bleibt der geometrische Faktor, das heißt der Platzbedarf der Atomgruppe, die die hexagonalen Kanäle im Oktaederverband ausfüllt.

In manchen Carbid-Systemen sind die κ -Carbide mit η -Carbiden vergesellschaftet. Sie treten dann als Glieder einer strukturellen Entwicklungsreihe auf, wie z. B. im Dreistoff Co—W—C: Co(kfz.) \rightarrow η \rightarrow Θ (η -ähnlich) \rightarrow κ \rightarrow W₂C(WC). Berücksichtigt man den lückenlosen Übergang W₂C—Re(hdp), so folgt diese Entwicklung auch der all-

gemeinen Regel, wonach mit abnehmender Zahl der Außenelektronen der Wechsel *kfz.* zu *hdp.* bevorzugt auftritt. Man sieht nun, daß die Strukturelemente der kubischen Flächenzentrierung (Oktaeder + Tetraeder) in der η -Struktur wieder in Erscheinung treten, während bei κ neben den Oktaedern bereits das trigonal prismatische Strukturelement ins Spiel kommt, welches für WC charakteristisch ist. Die Auffüllung der Oktaeder in den η -Phasen ist durch Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff möglich. Danach sollten auch κ -Nitride existieren. Andererseits ist zu verstehen, daß η -Boride (wegen Fehlens einer trigonal prismatischen Lücke) seltener und nur bei metallischen Komponenten mit großen Radien möglich sein sollten, ähnlich wie das bei den *Perowskit*-Boriden, die kürzlich von *Holleck* gefunden wurden¹², der Fall ist.

Die Probenherstellung mit Hilfe des Lichtbogenofens wurde am Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien durchgeführt, wofür wir Herrn Prof. *Kieffer* herzlich danken.

Literatur

- ¹ P. Rogl, H. Nowotny und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **104**, 182 (1973).
- ² P. Rogl und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **104**, 943 (1973).
- ³ C. E. Brukl und E. Rudy, AFML-TR-65-2, II, Vol. XIV (1967).
- ⁴ N. G. Schmal und H. Dillenburg, *Z. physik. Chem.* **77**, 113 (1972).
- ⁵ M. V. Nevitt und J. W. Downey, *Trans. AIME* **221**, 1014 (1961).
- ⁶ M. V. Nevitt, J. W. Downey und R. A. Morris, *Trans. AIME* **218**, 1019 (1960).
- ⁷ M. Kotyk und H. H. Stadelmaier, *Met. Trans.* **1**, 899 (1970).
- ⁸ A. K. Schurin und V. A. Loktionov, in: N. V. Ageev (Ed.), *Diagrammy Sostojanja Metallitsch. System.* Moskau: Nauka. 1971.
- ⁹ N. Schönberg, *Acta Met.* **2**, 837 (1954).
- ¹⁰ H. Nowotny, H. Boller und O. Beckmann, *J. Solid State Chem.* **2**, 462 (1970).
- ¹¹ P. Hagenmüller, in: *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 5 (H. Reiss, Hrsg.), Pergamon Press. 1971.
- ¹² H. Holleck, Vortrag zur IV. International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. Univ. Genf, 9. bis 13. April 1973.