

Über den Auffüllungsmodus in den η -Phasen

Von

Peter Rogl und Hans Nowotny

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Dezember 1976)

The Mode of Filling the Voids in η -Phases

New κ -oxides: $\{\text{Zr, Hf}\}_9\text{Os}_4\text{O}_3$ and new η -oxides: $\{\text{Ti, Zr, Hf}\}_3\text{Zn}_3\text{O}_x$ and $\text{Hf}_4\text{Os}_2\text{O}_{\approx 0.75}$ were prepared.

Considering the different modes of filling the voids, a new classification of the variety of η -phases is presented.

η -Phasen¹ und κ -Phasen²⁻⁴ weisen viele gemeinsame Züge auf und werden vielfach in gleichen Kombinationen von Komplexcarbiden und Komplexoxiden angetroffen. Beide Strukturtypen gehören zu Anordnungen, die aus einem Wirtgitter durch entsprechende Auffüllung von Lückenpositionen hervorgehen. Diese Auffüllung (Einlagerung) besorgen Komponenten mit kleinen Atomen, also die Nichtmetalle, wie B, C, N, O, aber gelegentlich auch Si oder kleine Metallatome. Während jedoch die kubischen η -Phasen nur oktaedrische Lücken zweierlei Art aufweisen, sind es bei den hexagonalen κ -Phasen eine oktaedrische und eine trigonal-prismatische. Bemerkenswert ist aber die Tatsache, daß das Achsenverhältnis der κ -Phasen fast immer bei 1 liegt. Den η - und κ -Carbiden ist ferner gemeinsam, daß Aluminium eine merklich stabilisierende Wirkung ausübt⁵, weshalb auch der Einfluß anderer B-Gruppen-Metalle geprüft werden sollte.

Da nach früheren Arbeiten^{2, 3}, in denen über neue κ -Phasen (Boride, Oxide, Metallide) berichtet wurde, Hinweise für das Auftreten einer η -Phase im System Hf—Os—O bestanden, wurden die Kombinationen $\{\text{Zr, Hf}\}$ — $\{\text{Re, Ru, Os}\}$ —O im Hinblick auf κ - und η -Phasen ebenfalls miteinbezogen.

Probenherstellung

Pulvermischungen (0,5—1 g) der Ausgangsstoffe* wurden in Stahlmatrizen (ohne Preßzusätze) kalt verpreßt. Als Sauerstoffträger wurden

* Reinheitsgrad der verwendeten Ausgangsstoffe: Ti: Pulver, Koch Light Lbs. Ltd., Colnbrook, England, 99,5% Ti; Zr: Pulver, Koch Light

zu Beginn die Oxide der IVA-Metalle $\{\text{Ti, Zr, Hf}\}\text{O}_2$ eingesetzt. Es zeigte sich aber im Laufe der Experimente, daß die Verwendung weniger stabiler Oxide (z. B. ZnO) zu einer wesentlich rascheren Gleichgewichtseinstellung führt.

Die Pulverpreßlinge, die im Ansatz niedrigschmelzende Metalle (Ag, Au, Zn, Cd, Al, Sn) enthielten, wurden in Molybdänfolien verpackt, in dickwandige Quarzröhrchen eingeschmolzen und langsam (etwa 24 Stdn.) auf Glühtemp. gebracht. Als Glühbedingungen erwiesen sich 850°C , 100 Stdn. für titanhaltige Proben und 950°C , 100 Stdn. für alle übrigen als ausreichend zur Homogenisierung. Auch zeigte sich unter den gewählten Herstellungsbedingungen kein Angriff auf die Quarzwand.

Pulveransätze mit Germanium und höher schmelzenden Metallen (Re, Ru, Os) wurden nach einem anderen Verfahren verarbeitet: die Pulverpreßlinge wurden zuerst im Hochvak. ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr) auf einer Molybdänunterlage vorgesintert (1400°C , 3 Stdn.), anschließend im Lichtbogenofen unter geringem Bogenstrom erschmolzen. Die Schmelzknöpfe wurden sodann gepulvert ($\leq 30 \mu$), verpreßt und einer Homogenisierungsglühung bei 1600°C (12 Stdn., HV, Molybdänunterlage) unterworfen.

In allen Fällen wurden Debyeogramme mit scharfen Reflexen erhalten, die röntgenographisch einphasig waren.

α -Oxide

Von den untersuchten Kombinationen zeigten Ansätze in den Systemen Zr—Os—O und Hf—Os—O neue α -Oxide. Homogenität (röntgenographisch) ergab jeweils ein Ansatz gemäß $[\text{Zr}(\text{Hf})]_{56}\text{Os}_{24}\text{O}_{20}$. Die beobachteten Pulverintensitäten sind in beiden Fällen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Berechnung und sprechen eindeutig für Isotypie mit den bisher aufgefundenen α -Oxiden³. Die dort festgelegte Formulierung gemäß $\{\text{Zr, Hf}\}_9\text{Os}_4\text{O}_3$ (Tab. 1) steht in guter Übereinstimmung mit dem Ansatz. Auf eine Wiedergabe der Intensitätsrechnung** wird wegen Analogie zu den bereits beschriebenen Phasen $\{\text{Zr, Hf}\}_9\text{Re}_4\text{O}_3$ ³ verzichtet.

η -Oxide

Von den eingangs erwähnten Kombinationen sind die η -Oxide $\text{Zr}_4\text{Cu}_2\text{O}^6$, $\text{Zr}_4\text{Ru}_2(\text{O, N, C})^7$ sowie $\text{Zr}_4\text{Re}_2\text{O}^8$ bereits früher beschrie-

99,7% Zr; Hf: Pulver, Wah Chang Corp., Albany, Oregon, 2% Zr, < 400 ppm O; Re: Pulver, Koch Light, 99,95% Re; Ru: Pulver, Degussa, Zweigniederlassung Hanau, „chem. rein“; Os: Pulver, Engelhardt Comp., Calif., 99,9% Os; Ag: Pulver, Fluka AG, Buchs, Schweiz, „purum“; Au: Pulver, „chem. rein“; Zn: gekörnt, E. Merck AG, Darmstadt, BRD, 99,9% Zn, Pulver, E. Merck AG, 99,9% Zn; Cd: Griess, Fluka AG, 99,9% Cd; Al: Pulver, Fa. Dr. Marx, Hallein, 99% Al; Sn: Pulver, Fluka AG, 99,9% Sn; Ge: Stangen, Fluka AG, 99,9% Ge; TiO_2 : Pulver, Koch Light, 99,5% TiO_2 ; ZrO_2 : Pulver, Koch Light, 99,8% ZrO_2 ; HfO_2 : Pulver, Wah Chang Corp., Oregon, 98,3% Hf, 0,6% Zr, 0,4% Ti; ZnO : Pulver, E. Merck AG, > 99% ZnO .

** Wird auf Wunsch zugesandt.

ben worden; sie wurden daher in vorliegende Untersuchung nicht einbezogen.

Im System Hf—Os—O wurde neben der α -Phase auch das Auftreten einer η -Phase beobachtet; sie liegt in einem Ansatz Hf(63)Os(27)O(10) weitgehend homogen vor. Ansätze gemäß Hf(61)Os(31)O(8) bzw. Hf(57)Os(29)O(14) waren bereits merklich heterogen. Eine Variation des Gitterparameters (Tab. 2) konnte bei

Tabelle 1. Gitterparameter und Volumen der neu aufgefundenen α -Oxide

Phase	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
Zr ₉ Os ₄ O ₃	8,613	8,552	0,993	562,1
Hf ₉ Os ₄ O ₃	8,570	8,435	0,984	536,5

diesen Ansätzen nicht festgestellt werden. Die berechneten Intensitäten* mit 48 Hf in 48 f ($x = 0,190$), 16 Hf in 16 d, 32 Os in 32 e ($x = 0,835$) und 16 O in 16 c stehen in sehr guter Übereinstimmung mit der Beobachtung. Der Verbindung kommt sehr wahrscheinlich die Formel Hf₄Os₂O _{x} ($x \approx 0,75$) zu.

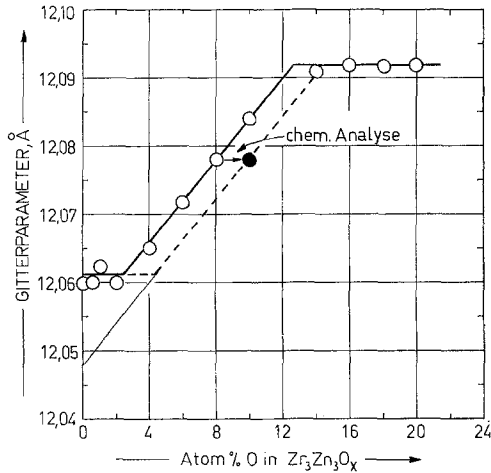
Von den übrigen Kombinationen ergaben sich in den Systemen {Ti, Zr, Hf}—Zn—O Hinweise für das Vorhandensein von η -Oxiden.

Zink-haltige η -Oxide

Eine erste Untersuchung von Probenansätzen mit dem Verhältnis $T^{IV}/Zn = 2$ zeigte merkliche Heterogenität, dagegen erwiesen sich Probenansätze mit einem Verhältnis $T^{IV}/Zn = 1$ als homogen. Wegen möglicher Zinkverluste bei der Herstellung wurde an einer Probe [Ansatz Zr(46)Zn(46)O(8)] eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Diese bestätigte mit $Zr/Zn = 0,98$ das experimentell beobachtete Verhältnis $Zr : Zn = 1 : 1$ ** . Dieses Verhältnis wurde in der Folge auch den isotypen Verbindungen η -Ti—Zn—O bzw. η -Hf—Zn—O zugrunde gelegt. Die Auswertung der Gitterparameter zeigte im Falle der η -Ti—Zn—O- sowie η -Hf—Zn—O-Phasen keine merkliche Variation des Parameters (Tab. 2). Es sind daher für diese Phasen nur sehr kleine homogene Bereiche anzunehmen. Dies gilt sowohl für einen T^{IV}/Zn -Austausch als auch für die Sauerstoffauffüllung. Homogene Proben liegen beim System Ti—Zn—O im Bereich Ti(48)Zn(48)O(4)

* Eine Intensitätsberechnung wird auf Wunsch abgegeben.

** Es zeigte sich auch kein Zn-Spiegel am Quarzrohr.

Abb. 1. Gitterparameteränderung und Sauerstoffauffüllung in $Zr_3Zn_3O_x$ Tabelle 2. Gitterparameter und Atomparameter der neu aufgefundenen η -Verbindungen

Phase	a (Å)	R_A/R_B
$Ti_3Zn_3O_{\approx 0,5}$	11,502	1,07
$Zr_3Zn_3O_{0,25}$	12,055	1,16
Sauerstoff-arm		
Zr_3Zn_3O	12,092	1,16
Sauerstoff-reich		
$Hf_3Zn_3O_{\approx 0,5}$	11,955	1,14
$Hf_4Os_2O_{\approx 0,75}$	12,274	1,17

Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$ (Ursprung in $\bar{4}3m$)48 Ti(Zr, Hf) in 48 f $x = 0,185$ 32 Zn in 32 e $x = 0,835$

16 Zn in 16 d

16 O in 16 c oder

8 O in 8 a

bis $Ti(45)Zn(45)O(10)$, beim System Hf—Zn—O im Bereich $Hf(48)Zn(48)O(4)$ bis $Hf(46)Zn(46)O(8)$.

Die Abhängigkeit des Gitterparameters der neu aufgefundenen η -Phasen vom Sauerstoffgehalt wurde im System Zr—Zn—O genauer studiert (Abb. 1). Da die verwendeten Ausgangsstoffe bereits geringe Mengen Sauerstoff bzw. Stickstoff einschleppen, wurde eine Probe

Zr(46)Zn(46)O(8) im Exhalographen auf Sauerstoff untersucht*. Die Analyse (in Kombination mit *RFA**) ergab eine Zusammensetzung Zr(44)Zn(45)O(10). Stickstoff wurde in allen Fällen (Ti, Zr, Hf)—Zn—O nach *Kjeldahl* bestimmt*. Die Analyse zeigte aber, daß die Proben praktisch stickstofffrei waren. Berücksichtigt man auf Grund der durchgeführten Analysen den gegenüber der Ausgangszusammensetzung leicht erhöhten Sauerstoffgehalt ($\Delta \approx 2 \text{ At}\% \text{ O}$), so ergibt sich aus Abb. 1 für die η -Zr—Zn—O-Phase ein homogener Bereich (in At%): Zr(48)Zn(48)O(4) bis Zr(43)Zn(43)O(14).

Pulverintensitätsberechnungen wurden mit einer dem η -Nb₃Zn₃O₄⁹ analogen Anordnung für die Metallatome durchgeführt. Der Parameter der 48 f Position (48 Zr) wurde mit $x = 0,185$ angepaßt; für die Sauerstoffatome wurde die Punktlage 16 c angenommen. Mit dieser Aufteilung (Tab. 2) stehen beobachtete und berechnete Pulverintensitäten in bester Übereinstimmung. Das gleiche gilt auch unter Beibehaltung der Atomparameter für die Pulverrechnungen der analogen Titan- bzw. Hafniumphasen (Tab. 3). Bezüglich der Sauerstoffbesetzung dürfte im Falle von η -Zr—Zn—O eine Besetzung der Position 16 c schon deshalb sehr wahrscheinlich sein, weil sie dem homogenen Bereich entsprechend vollständig aufgefüllt werden kann. Dies würde auch dem Normalverhalten der η -Oxide entsprechen¹. Der geringere Sauerstoffgehalt der Ti- bzw. Hf-haltigen Phasen läßt allerdings die Frage offen, ob eine Besetzung der Position 8 a mit Sauerstoff wie im Falle von W₆Fe₆C¹⁰ oder eine teilweise Auffüllung der Position 16 c vorliegt. Eine Entscheidung über die Sauerstoffverteilung mittels Neutronenbeugung steht allerdings noch aus.

Von *Fornasini*²⁵ wurden kürzlich η -ähnliche Verbindungen {Dy, Tb, Ho, Er, Tm, Y}₅Pd₂ beschrieben. Diese Verbindungen kristallisieren in derselben Raumgruppe wie die η -Phasen und besitzen eine ähnliche Atomanordnung; doch sollen Abweichungen derart auftreten, daß die Atome aus der Lage 16 d herausrücken und somit eine Lage 32 e zur Hälfte auffüllen. Außerdem wird eine ziemlich komplexe Besetzung in weiteren 32 e-Lagen vorgeschlagen.

Eine Prüfung dieses Sachverhaltes in unserem Falle {Ti, Zr, Hf}₃Zn₃O_x gibt auf Grund der Intensitätsberechnung keinerlei Hinweis für eine Verschiebung der Zn-Atome aus der 16 d-Lage ($\bar{3} m$).

Diskussion

Seit der ersten Strukturbestimmung der η -Phase durch *Westgren*²⁶ ist eine Vielzahl isotyper bzw. analoger Verbindungen beschrieben

* Für die Analysen sind wir Herrn Doz. Dr. *E. Lassner* zu herzlichem Dank verpflichtet.

Tabelle 3. Auswertung von Pulveraufnahmen für die aufgefundenen η -Oxide {Ti, Zr, Hf}—Zn—O; CuK α -Strahlung

(hkl)	TiZn ₃ O		Zr ₃ Zn ₃ O		Hf ₃ Zn ₃ O	
	sin ² θ · 10 ⁴ beob.	I _{beob.} I _{ber.}	sin ² θ · 10 ⁴ beob.	sin ² θ · 10 ⁴ ber.	sin ² θ · 10 ⁴ beob.	sin ² θ · 10 ⁴ ber.
(111)	137	s	—	122	2	ss
(220)	359	sss	—	326	1	ss ⁻
(311)	—	—	<1	449	1	—
(222)	—	—	0	489	0	—
(400)	716	ss	10	652	4	s ⁺
(331)	847	sss ⁺	5	775	18	m ⁻
(422)	1084	s ⁺	35	979	56	st
(333)	—	—	36	—	{ 44	{ 54
(511)	1217	sst	{ 100	1105	{ 100	{ 100
(440)	1442	m	42	1305	51	m
(531)	1580	ss	8	1430	1	—
(442)	1626	s ⁻	19	1466	12	ss ⁻
(620)	—	—	<1	1631	0	sss
(533)	1940	sss	3	1753	1	—
(622)	1980	ss	11	1794	8	sss
(444)	2165	ss ⁻	7	1957	1	—
(551)	—	—	<1	—	{ 5	{ 19
(711)	2295	ss ⁻	{ 6	2080	{ 2	{ 1
(642)	2525	sss	3	2288	1	—
(553)	—	—	1	2406	3	—
(731)	2658	sss	{ 2	2407	{ 7	{ 6
(800)	—	—	1	2619	2	s ⁻
(733)	3000	sss ⁻	2	2736	11	sss
(644)	—	—	0	2773	0	s ⁻
(660)	—	—	25	—	{ 23	{ 26
(822)	3240	m ⁻	{ 11	2940	{ 29	{ 48
(555)	—	—	9	—	{ 13	{ 15
(751)	3371	ss ⁻	<1	3067	<1	s ⁻
				3058		3119
				2936		2994
				2732		2786
				2610		2661
				2407		2453
				2284		2328
				2080		2121
				1957		1996
				1802		1830
				1753		1788
				1466		1497
				1427		1455
				1305		1331
				1105		1123

(662)	3420	3414	3091	3099	3160	1
(840)	3594	3594	—	3262	3326	0
(753)	3738	3728	3387	3385	3451	5
(911)						
(842)	3782	3772	3428	3425	3445	<1
(664)	—	3953	3586	3588	3502	2
(931)	4098	4088	3701	3711	3662	3
(844)	—	4312	—	3915	3784	0
(755)	4453	4447	4035	4037	4116	6
(771)						
(933)						
(862)	4680	4672	4250	4241	4324	8
(1020)						
(773)	4810	4806	4364	4363	4449	7
(951)						
(666)	4860	4851	4413	4404	4491	3
(1022)						
(953)	—	5166	—	4689	4782	<1
(864)	—	5211	—	4730	4823	0
(1042)	—	5390	—	4893	4990	<1
(775)	5533	5525	5025	5016	5114	2
(1111)						
(880)	—	5750	—	5220	5322	<1
(955)	5890	5884	5340	5342	5447	4
(971)						
(1131)	—	5929	5375	5383	5489	<1
(882)	5930	6109	5549	5546	5655	14
(1044)						
(866)	—	6109	—	5661	5780	<1
(1060)	—	6244	—	5668	5773	3
(975)	6299	6289	5700	5709	5821	1
(1133)						
(1062)	—	6469	5868	5872	5988	14
(884)	6479	6469	5868	5872	5991	2
(1200)						

(hkl)	Ti ₃ Zn ₃ O			Zr ₃ Zn ₃ O			Hf ₃ Zn ₃ O		
	sin ² θ · 10 ⁴ beob.	sin ² θ · 10 ⁴ ber.	I _{beob.} I _{ber.}	sin ² θ · 10 ⁴ beob.	sin ² θ · 10 ⁴ ber.	I _{beob.} I _{ber.}	sin ² θ · 10 ⁴ beob.	sin ² θ · 10 ⁴ ber.	I _{beob.} I _{ber.}
{(777)}	6605	6603	ss ⁻ { 0	6000	5994	ss { <1	6116	6112	ss { 1
{(1151)}			{ 9			{ 10			{ 15
{(1064)}	6826	6828	sss ⁺ { 6	6205	6198	ss ⁺ { 11	6323	6320	s { 18
{(1222)}			{ <1			{ 4			{ 10
{(975)}		6963	{ <1	6330	6321	sss ⁻ { <1	6448	6445	sss ⁻ { <1
{(1153)}		7187	{ 1	6520	6524	sss ⁻ { 1	6663	6653	sss ⁻ { 2
{(1240)}		7322	{ 0		6647	{ <1		6778	{ <1
{(991)}			{ 0			{ 0			{ 0
{(886)}		7367	{ 0		6688	{ 0		6819	{ 0
{(1242)}			{ 0			{ 0			{ 0
{(1082)}	7555	7547	sss { 3	6851	6851	sss { 3	6983	6985	sss { 4
{(993)}			{ 6			{ 2			{ 2
{(1155)}	7689	7681	s ⁻ { 1	6982	6973	ss { 4	7111	7110	ss ⁺ { 9
{(1171)}			{ 13			{ 5			{ 3
{(1311)}			{ <1			{ <1			{ <1
{(1066)}	7730	7726	sss ⁻ { 2		7014	{ 1		7152	{ <1
{(1244)}		7906	{ <1	7187	7177	sss ⁻ { 1		7318	{ <1
{(977)}			{ 4	7297	7299	ss { 3	7446	7443	ss ⁺ { 4
{(1173)}	8045	8041	ss { 3			{ 4			{ 5
{(1331)}			{ 7			{ 8			{ 11
{(1084)}	8075	8086	K, α ₂ 977 { 6	7330	7340	K, α ₂ 977 { 3		7484	{ 1
{(1262)}	8270	8265	sss ⁻ { 2	7503	7503	sss ⁻ { 8	7643	7651	sss ⁺ { 9
{(995)}	8394	8400	sss ⁻ { 2	7627	7625	ss { 4	7778	7775	ss ⁻ { 4
{(1333)}			{ <1	7832	7829	sss { 3	7988	7983	sss ⁺ { 8
{(888)}		8625	{ <1			{ 3			{ 7
{(1175)}	8766	8759	ss { 1	7960	7952	sss ⁻ { 0	8114	8108	sss ⁻ { <1
{(1351)}			{ 3			{ 2			{ 2

Tabelle 3 (Fortsetzung)

(1264)	—	8804	—	0	7992	—	0	8150	—	0
(1086)	8985	8984	ss ⁻	{ 3	8163	ss	{ 3	8316	s ⁻	{ 3
(10100)	—	9119	—	{ 5	8275	sss	{ 9	8444	sss ⁺	{ 17
(1420)	—	9164	ss ⁺	0	8328	K, α_2 1191	{ < 1	8476	K, α_2 1191	{ < 1
(1191)	9168	9343	ss ⁻	{ 1	8482	ss ⁻	{ 2	8644	sss _d	{ 4
(1353)	—	9478	—	{ < 1	8604	—	{ 1	8773	—	{ 2
(10102)	—	9523	—	{ 0	8645	—	{ < 1	8815	—	{ 0
(1422)	9700	9703	m	{ 18	8808	s	{ 5	8981	s ⁺	{ 0
(1280)	—	9834	ss	11	8809	—	8	8984	—	{ 3
(997)	—	9837	—	{ 0	—	—	{ < 1	9106	sss _d	{ < 1
(1193)	—	—	—	{ < 1	—	—	{ < 1	9314	sss	{ 0
(1282)	—	—	—	{ < 1	—	—	{ 0	9439	st	{ 0
(10104)	—	—	—	{ < 1	—	—	{ < 1	9480	—	{ 0
(1266)	—	—	—	{ 43	—	—	{ 8	9647	sss	{ 3
(1442)	—	—	—	{ 13	—	—	{ 5	9771	sss	{ 6
(1177)	—	—	—	{ < 1	—	—	{ < 1	—	—	{ 6
(1355)	—	—	—	{ < 1	—	—	{ 7	9099	—	{ 6
(1371)	—	—	—	{ < 1	—	—	{ 4	9317	—	{ 2
(1284)	—	—	—	{ 16	—	—	{ 1	9436	—	{ 2
(1195)	—	—	—	{ < 1	—	—	{ < 1	9480	—	{ 6
(1373)	—	—	—	{ < 1	—	—	{ < 1	9648	sss	{ 9
(1511)	—	—	—	{ 1	—	—	{ 1	9768	sss	{ 51
(1088)	—	—	—	{ 16	—	—	{ 1	—	—	{ 4
(1444)	—	—	—	{ < 1	—	—	{ 27	9648	sss	{ 1
(1460)	—	—	—	{ < 1	—	—	{ < 1	9647	sss	{ 1
(1531)	—	—	—	{ 1	—	—	{ 2	9771	sss	{ 7
(10106)	—	—	—	{ < 1	—	—	{ 2	—	—	{ 8
(1462)	—	—	—	{ 1	—	—	{ 1	—	—	{ 1
(999)	—	—	—	{ 4	—	—	{ 2	—	—	{ 1
(11111)	—	—	—	{ 1	—	—	{ 2	—	—	{ 1
(1375)	—	—	—	{ 29	—	—	{ 1	—	—	{ 7
(1533)	—	—	—	{ 28	—	—	{ 8	—	—	{ 7
	—	—	—	{ 1	—	—	{ 5	—	—	{ 8
	—	—	—	{ 4	—	—	{ 3	—	—	{ 8
	—	—	—	{ 1	—	—	{ 5	—	—	{ 8
	—	—	—	{ 29	—	—	{ 3	—	—	{ 8
	—	—	—	{ 28	—	—	{ 5	—	—	{ 8

worden. Die Verbindungsklasse umfaßt, wie erwähnt, neben Carbiden, Nitriden und Oxiden als typische Einlagerungs(Auffüllungs-)phasen auch intermetallische Verbindungen (ungefüllt), wobei nicht nur Kombinationen von Übergangsmetallen allein, sondern auch mit Metallen und Nichtmetallen bzw. Halbleiterelementen, wie Bor oder Silicium auftreten können.

Die η -Phasen wurden erst kürzlich von *Stadelmaier*¹ im Hinblick auf Packungsdichte und Radienverhältnis diskutiert. Demnach lassen sich für eine dichte Packung zweier Metallsorten (hard sphere model) ideale Atomparameter ($x_{48f} = 0,1875$, $x_{32e} = 0,828$) berechnen. Daraus läßt sich ein ideales Radienverhältnis $R_T/R_M = 1,22$ ermitteln¹.

Die beobachteten Atomparameter in $\{\text{Ti, Zr, Hf}\}_3\text{Zn}_3\text{O}_x$ liegen somit ziemlich nahe den idealen Werten, dagegen weist das Radienverhältnis eine wesentlich breitere Streuung auf (Tab. 2).

Eine ausführliche Diskussion des Radienverhältnisses beim Wirtgitter Ti_2Ni von *Nevitt*²⁴ führte auf einen relativ engen Bereich: $1,05 \leq R_T/R_M \leq 1,27$.

Das Radienverhältnis der neu aufgefundenen η -Phasen liegt innerhalb dieses Bereiches, während dies bei den Kombinationen $\{\text{Zr, Hf}\}-\{\text{Ag, Au, Cd, Al}\}-\text{O}$ ($R_T/R_M < 1,05$) nicht der Fall ist. Allerdings läßt sich damit das Fehlen der η -Phase im System $\text{Hf}-\text{Cu}-\text{O}$ nicht erklären, obwohl das Radienverhältnis mit $R_{\text{Hf}}/R_{\text{Cu}} = 1,23$ nahe der oberen Grenze liegt.

Im Zusammenhang mit dem Einfluß geometrischer Faktoren zeigt sich, daß die Koordination der Metallatome in der Punktlage 16 d bisher wenig Beachtung fand. Eine eingehendere Betrachtung des Polyeders für diese Punktlage ergibt eine ikosaedrische Umgebung des Metallatoms in 16 d, wobei im Falle von $\text{Ti}_3\text{Zn}_3\text{O}_x$ die Zn-Atome von einem näheren Zn-Oktaeder (Zn in 32 e, 2,501 Å) und einem etwas weiteren Ring von 6 Ti-Atomen (Ti in 48 f, 2,985 Å) umgeben werden. Diese Ikosaeder sind unregelmäßig, über je eine gemeinsame Fläche verknüpft, schließen aber ihrerseits ein regelmäßiges Tetraeder (32 e, im Zentrum des Kuboktanten) ein (Abb. 2). Diese „Ikosaedersterne“ sind der Diamantsymmetrie entsprechend zu einem Verband in diametral gegenüberliegenden Kuboktanten verknüpft und mit dem Oktaederverband in den komplementären Oktanten verschachtelt. Dadurch läßt sich die Anordnung als Wirtgitterverband $[M_5]$ bzw. $[M_3M_2']$ mit drei Arten von Lückenpositionen beschreiben:

- a) oktaedrische Lücke in 8 a;
- b) oktaedrische Lücke in 16 c;
- c) Ikosaederzentrum in 16 d.

Die verschiedenartige Auffüllung dieser Lücken erzeugt somit die Vielfalt der η -Phasen (Tab. 4). Das Ikosaederzentrum dürfte allerdings wegen seines relativ großen Volumens immer aufgefüllt sein, da auch die von *Goldschmidt*¹¹ beschriebene Verbindung Nb_3Fe_2 ohne Auffüllung nicht zu existieren scheint⁵.

Ist das Ikosaederzentrum mit dem größeren Metallatom A aufgefüllt, ergibt sich die Stöchiometrie A_2B , bei Auffüllung mit B die

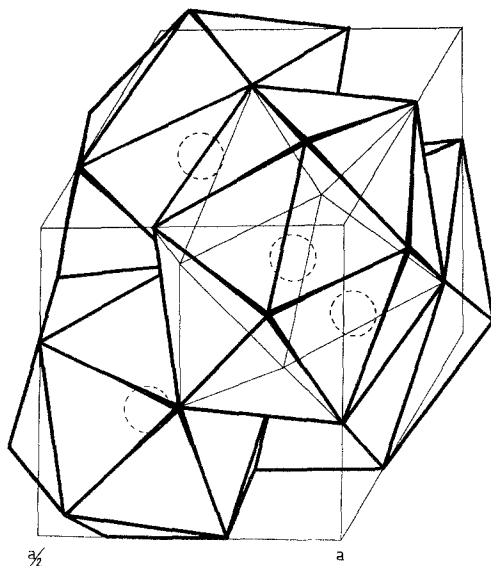


Abb. 2. Ikosaederverband in einem Kuboktanten der η -Phasenstruktur; gestrichelt: die Atome im Zentrum der Ikosaeder

seltener beobachtete Zusammensetzung AB . Erst kürzlich wurden von *Kripyakevich*¹² Verbindungen $\eta\text{-}\{\text{Nb}, \text{Ta}\}_{5\pm x}\text{Ni}$ beschrieben, in denen das Wirtgitter aus einer einzigen Atomsorte besteht ($R_{\text{Ta}}/R_{\text{Ni}} = 1,18$).

Es lassen sich damit z. B. die von *Rieger*¹⁵ aufgefundenen η -Phasen $\{\text{Zr}, \text{Hf}\}_3\{\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}\}_2\{\text{Al}, \text{Zn}\}$ besser verstehen, da auch für nicht zu große Metallatome der Drittkomponente die Tendenz besteht, das Ikosaeder zu besetzen. Außerdem kann die Anwesenheit einer weiteren Komponente eine Anpassung an ein günstiges Radienverhältnis bewirken.

Der stabilisierende Einfluß des Aluminiums durch Besetzung einer Ikosaederpunktlage ist, wie von *Reiffenstein*^{4, 22} gezeigt, auch bei

Tabelle 4. *Auffüllungsmodus in den η -Phasen*

Phase	oktaedr. Lücke I in 16 c	oktaedr. Lücke II in 8 a	Ikosaeder- zentrum in 16 d	Wirtgitter- verband, Atome in 48 f + 32 e
Nb_3Fe_2 ¹¹	□	□	□?	$[Nb_3Fe_2]$
$Nb_{5\pm x}Ni$ ¹²	□	□	Ni	$[Nb_3Nb_2]$
Zr_4Fe_2 ¹³	□	□	Zr	$[Zr_3Fe_2]$
Hf_3Mn_3 ¹⁴	□	□	Mn	$[Hf_3Mn_2]$
$Hf_4[Ni_{2/3}Ru_{1/3}]_2$ ¹⁴	□	□	Hf	$[Hf_3(Ni_{2/3}Ru_{1/3})_2]$
Hf_3Au_2Al ¹⁵	□	□	Al	$[Hf_3Au_2]$
Mn_3Ni_2Si ¹⁶	□	□	Si	$[Mn_3Ni_2]$
Zn_3Ni_2Si ¹⁷	□	□	Si	$[Zn_3Ni_2]$
Re_3Al_2B ¹⁸	□	□	B	$[Re_3Al_2]$
$Hf_4Os_2O_{0,75}$ *	O	□	Hf	$[Hf_3Os_2]$
Zr_3Zn_3O *	O	□	Zn	$[Zr_3Zn_2]$
Nb_3Zn_3N **, 9	N	□	Zn	$[Nb_3Zn_2]$
Nb_4Zn_2N **, 9	N	□	Nb	$[Nb_3Zn_2]$
$W_3Fe_3O_{0,5}$ ¹⁹	□	1/2 O	Fe	$[W_3Fe_2]$
W_4Fe_2C ²⁰	C	□	W	$[W_3Fe_2]$
$W_3Fe_3C_{0,5}$ ¹⁰	□	1/2 C	Fe	$[W_3Fe_2]$
$Mo_4Ni_2C_{1+x}$ ²¹	C	1/2 C	Mo	$[Mo_3Ni_2]$
Ta_3Cr_2AlC ²²	C	□	Cr	$[Ta_3CrAl]$
Ta_3CrAl_2C ²²	C	□	Cr	$[Ta_3Al_2]$
Nb_3Ni_2AlC **, 22	C	□	Ni	$[Nb_3Al_2]$
Nb_3NiAl_2C **, 22	C	□	Al	$[Nb_3Ni_2]$
$Nb_4Zn_2C_{1,5}$ ²³	C	1/2 C	Nb	$[Nb_3Zn_2]$

□ Lückenposition.

* Diese Arbeit.

** Zwei η -Phasen im Gleichgewicht beobachtet.

quaternären α - und η -Carbiden erkennbar; z. B. existiert kein η -Ta—Cr—C, aber Ta_3Cr_2AlC — Ta_3CrAl_2C .

Abgesehen von den η -Carbiden wie z. B. W_4Co_2C und W_6Co_6C , bei denen neben einer Umbesetzung der Ikosaederlücke auch eine verschiedene Kohlenstoffbesetzung vorliegt, wurden in selteneren Fällen zwei η -Phasen nebeneinander im selben System beobachtet. Sie unterscheiden sich nur in der verschiedenen Besetzung des Ikosaeders (z. B. Nb_3Ni_2AlC : Nb_3NiAl_2C ²², Zr_3Au_2Al : Zr_3AuAl_2 ¹⁵, Nb_4Zn_2N : Nb_3Zn_3N ⁹). Diese Phasenpaare lassen sich aber auch als eine Mischreihe mit Mischungslücke und oberem kritischem Entmischungspunkt auffassen.

Interessant ist ferner die Beobachtung, daß auch kleine Atome, wie Silicium und sogar Bor, in das Ikosaederzentrum eintreten sollen, z. B. Re_3Al_2B ¹⁸ und Mn_3Ni_2Si ¹⁶. Umgekehrt wurden in diesen η -

Phasen mit freien Oktaederlücken auch Metametallo wie Zink, dem Radienverhältnis entsprechend, in der Position eines Übergangsmetallcs beobachtet (Zn_3Ni_2Si)¹⁷.

Der Auffüllungsmodus im oktaedrischen Wirtgitterverband (bei aufgefülltem Ikosaederzentrum) wurde bereits früher⁵ eingehend diskutiert. Als vollständig aufgefüllte η -Phase kann demnach nur $Nb_4Zn_2C_{1,5}$ ²³ angesehen werden: $[Nb_3Zn_2]NbCC_{0,5}$. Allerdings ist die Besetzung des oktaedrischen Wirtgitterverbandes durch Nichtmetalle (in 16 c und/oder 8 a) nur in wenigen Fällen durch Neutronenbeugung bestimmt, was auch im Falle der α -Phasen gilt. Die weitgehende Analogie der η - und α -Phasen auch hinsichtlich des Auffüllungsmodus ist aber offensichtlich.

Die schon früher³ aus dem allgemeinen Auffüllungsmodus für α -Phasen abgeleitete Besetzung des Ikosaederzentrums in der Struktur des α -W—Co—C-Carbides durch Metallatome wurde erst kürzlich durch Neutronenbeugung weitgehend bestätigt²⁷.

Ersetzt man nun im Wirtgitterverband der η -Phasen M_3M_2' die aus der Lage 48 f gebildeten M_6 -Cluster (Oktaeder) durch ein Na-Atom in 000 sowie die aus der Lage 32 e erzeugten M_4' -Cluster (Tetraeder) durch ein Tl-Atom in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, so ergibt sich der Gittertyp von NaTl.

In einem Autoklaven wurde versucht, durch Einbau von Wasserstoff ($Zr_3Zn_3O_{0,5}$, 40 atm, von 500 °C langsam abgekühlt, 24 Stdn.) in die verbleibenden Lücken (Oktaederlücken in 8 a sowie Tetraederlücken) die Struktur der η -Phase noch weiter aufzufüllen. Der Versuch* ergab Einbau von Wasserstoff in $Zr_3Zn_3O_x$; darüber hinaus bildet sich jedoch eine neue Phase.

Literatur

- ¹ H. H. Stadelmaier, in: B. C. Giessen, Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases, New York-London: Plenum Press. 1969.
- ² P. Rogl, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **104**, 182 (1973).
- ³ P. Rogl und H. Nowotny, Mh. Chem. **104**, 1497 (1973).
- ⁴ E. Reiffenstein, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 499 (1966).
- ⁵ H. Nowotny und F. Benesovsky, in: Phase Stability in Metals and Alloys (P. S. Rudman, J. Stringer und R. I. Jaffee, Hrsg.). McGraw-Hill. 1967.
- ⁶ H. Boller, persönliche Mitteilung.
- ⁷ W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. II. New York: Pergamon Press. 1967.
- ⁸ H. Holleck und F. Thümmler, Mh. Chem. **98**, 133 (1967).
- ⁹ H. H. Stadelmaier und R. A. Meussner, Mh. Chem. **96**, 228 (1965).
- ¹⁰ J. Leciejewicz, J. Less-Common Metals **7**, 318 (1964).

* Wofür wir Herrn Dr. K. Hiebl herzlich danken.

- ¹¹ *H. J. Goldschmidt*, J. Iron Steel Inst. **194**, 169 (1960).
¹² *P. I. Kripyakevich*, Kristallografija **12**, 350 (1967).
¹³ *Yu. B. Kuz'ma, V. I. Lakh, Yu. V. Voroshilov, B. I. Stadnik und V. Y. Markiv*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally **6**, 127 (1965).
¹⁴ *M. V. Nevitt, J. W. Downey und R. A. Morris*, Trans. AIME **218**, 1019 (1960).
¹⁵ *W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **96**, 232 (1965).
¹⁶ *Yu. B. Kuz'ma, E. I. Gladyshevskii und E. E. Cherkashin*, Russ. J. Inorganic Chem. **9**, 1028 (1964).
¹⁷ *H. H. Stadelmaier und R. A. Jones*, Z. Metallkde. **59**, 878 (1968).
¹⁸ *N. F. Chaban und Yu. B. Kuz'ma*, Neorgan. Mater. VIII (6), 1065 (1972).
¹⁹ *N. Schönberg*, Acta Chem. Scand. **8**, 932 (1954).
²⁰ *C. B. Pollock und H. H. Stadelmaier*, Met. Trans. **1**, 767 (1970).
²¹ *A. C. Fraker und H. H. Stadelmaier*, Trans. AIME **245**, 847 (1969).
²² *E. Reiffenstein, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **96**, 1543 (1965).
²³ *W. Jeitschko, H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **95**, 1004 (1964).
²⁴ *M. V. Nevitt und J. W. Downey*, Trans. AIME **221**, 1014 (1961).
²⁵ *M. L. Fornasini und A. Palenzona*, J. Less Common Metals **38**, 77 (1974).
²⁶ *A. Westgren*, Jernkontorets Annaler **117**, 1 (1933).
²⁷ *A. Hårsta, T. Johansson, S. Rundqvist und J. O. Thomas*, V. Int. Conf. Sol. Cnds. Trans. Elem., Uppsala University, 1976.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Nowotny
Institut für Physikalische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich