

**Magnetische Eigenschaften
von η -Oxiden und η -Oxidhydriden
der Dreistoffsysteme Ti—Co—O und Ti—Cu—O**

Kurze Mitteilung

Engelbert Tuscher und Helmut Bittner*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 3. Juli 1980. Angenommen 10. Juli 1980)

*Magnetic properties of $\text{Ti}_4\text{Co}_2\text{O}_x(\text{H}_2)$, $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}_x(\text{H}_2)$ and $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$
(Short Communication)*

Magnetic susceptibility measurements were performed on η -oxides of the systems Ti—Co—O and Ti—Cu—O, and the corresponding hydrides. In agreement with earlier investigations, it was found that the magnetic properties are strongly influenced by the amount of interstitial oxygen and hydrogen, respectively.

(Keywords: Hydrides; Magnetic properties; Oxides)

Die Wasserstoffaufnahme sauerstoffhaltiger bzw. sauerstoffstabilisierter Phasen findet in letzter Zeit vermehrtes Interesse¹⁻⁴. Einen weiteren Beitrag zur Wasserstoffabsorption und die damit verbundenen magnetischen Eigenschaftsänderungen von intermetallischen Phasen mit Ti_2Ni -Struktur⁴⁻⁷ liefert vorliegende Arbeit über η -Oxide und η -Oxidhydride der Systeme Ti—Co—O and Ti—Cu—O. Die η -Phase $\text{Ti}_4\text{Co}_2\text{O}_x$ unterscheidet sich dabei insofern von der isostrukturellen Phase im Dreistoffsystem Ti—Fe—O⁸, als sie auch die sauerstofffreie, hinsichtlich Wasserstoffabsorption und Magnetismus bereits untersuchte intermetallische Verbindung Ti_2Co ⁹ in ihren Homogenitätsbereich einschließt. Sie ist somit durch eine kontinuierliche Auffüllung der 16 d-Position der Ti_2Ni -Struktur durch Sauerstoff charakterisiert. Nach ersten Untersuchungen von *Karlsson*⁹ und *Rostoker*¹⁰ bestimmte *Nevitt*⁸ das Einphasengebiet der η -Phase $\text{Ti}_4\text{Co}_2\text{O}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) und die Abhängigkeit des Gitterparameters von der Sauer-

stoffkonzentration. Während über die Absorption von Wasserstoff durch die intermetallische Verbindung Ti_2Co bereits mehrfach berichtet worden ist⁵, wurde die Wasserstoffaufnahme der sauerstoffhaltigen Ti_2Co -Phase erstmals von *Tuscher*¹¹ und jüngst von *Mintz* u. a.¹² beobachtet.

Das Dreistoffsystem $Ti-Cu-O$ ist nach *Karlsson*⁹ durch das Auftreten zweier η -Phasen bestimmt: Ti_4Cu_2O und Ti_3Cu_3O . Erstere wurde auch von *Rostoker*¹⁰ und besonders eingehend von *Mueller* und *Knott*¹³ untersucht. Angaben über die Wasserstoffaufnahme dieser Phasen konnten in der Literatur nicht gefunden werden, obwohl über Hydride der binären Verbindung Ti_2Cu ($MoSi_2$ -Struktur¹³) bereits mehrfach berichtet wurde (z. B. *Kadel* und *Weiss*¹⁴).

Experimentelle Einzelheiten der Probenherstellung (Sauerstoffträger: TiO_2 : 99,5%; Fa. Fluka AG, Schweiz) und der magnetischen Messung sind bereits ausführlich beschrieben worden⁴⁻⁷. Durch röntgenographische Analyse (Cu-K α -Strahlung) wurde die Homogenität der Oxide und Hydride bestimmt. Bei den $Ti_4Co_2O_x$ -Proben (Gitterparameter in Tab. 1) konnte Übereinstimmung mit dem von *Nevitt*⁸ gefundenen Homogenitätsbereich festgestellt werden. Im $Ti-Cu-O$ -System erwiesen sich nur Phasen der Zusammensetzung $Ti_{64}Cu_{32}O_{15,5}$ bzw. $Ti_{48}Cu_{48}O_{16}$ als einphasig, ein kontinuierlicher Übergang zwischen ihnen unter Titan-Kupfer-Substitution konnte entgegen der in *Gmelin*¹⁵ geäußerten Vermutungen nicht gefunden werden.

Analysen wurden vom *Max-Planck*-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, in bezug auf die Metall- bzw. Sauerstoffkonzentration der Oxide und vom Mikroanalytischen Labor des Instituts bezüglich des Wasserstoffgehaltes der Oxidhydride durchgeführt.

Das Temperaturverhalten der magnetischen Suszeptibilität ist für die einzelnen $Ti_{64}Co_{32}O_n$ -Proben (Sauerstoffkonzentration n als Parameter) in Abb. 1 wiedergegeben: Es erfolgt mit steigendem Sauerstoffgehalt ein kontinuierlicher Übergang vom Suszeptibilitätsverlauf für Ti_2Co ⁵ — gekennzeichnet durch einen positiven Temperaturkoeffizienten der Suszeptibilität ($d\chi/dT$) — zu Suszeptibilitätskurven mit negativem $d\chi/dT$ für die sauerstoffreichsten Oxide. Nach der Reaktion mit Wasserstoff weisen die resultierenden Oxidhydride eine praktisch temperaturunabhängige Suszeptibilität auf, die mit zunehmender Sauerstoff- und damit abnehmender Wasserstoffkonzentration kleiner wird (Tabelle 1). Ein Vergleich des magnetischen Verhaltens der η -Oxide bzw. η -Oxidhydride des Systems $Ti-Co-O$ mit jenem der pseudobinären Phase $Ti_2(Ni, Co)$ und seiner Hydride⁷ zeigt, daß fortschreitender Sauerstoffeinbau die Suszeptibilitäts-Temperaturkurve des Ti_2Co und seines Hydrids weitgehend ähnlich beeinflußt wie zunehmender Austausch von Cobalt durch Nickel. Parallelen in der Beeinflussung der Größe und Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität durch zunehmenden Sauerstoffgehalt bestehen darüber hinaus auch für die beiden η -Oxide $Ti_4Fe_2O_x$ ⁴ und $Ti_4Co_2O_x$; die unterschiedliche Auswirkung der Wasserstoffeinlagerung auf den Magnetismus eisen-

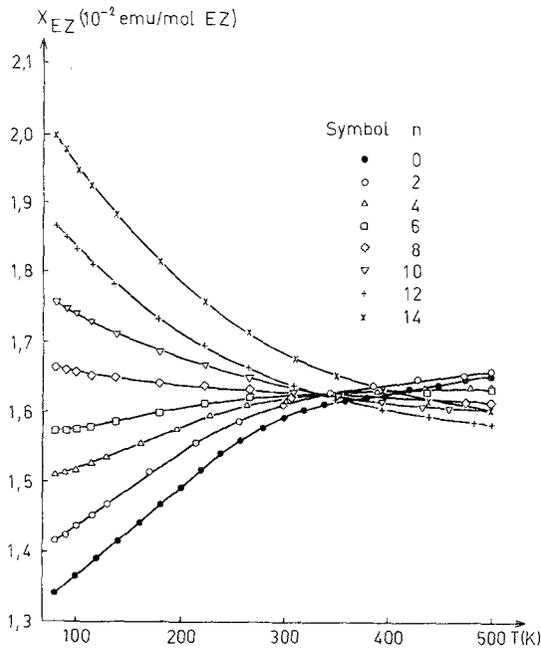


Abb. 1. $\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32}\text{O}_n$: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (Sauerstoffkonzentration n als Parameter)

Tabelle 1. $\text{Ti}_{64}\text{Co}_{32}\text{O}_n(\text{H}_y)$: a_0 Gitterparameter des Oxids, a_{H} Gitterparameter des Hydrids, χ_{EZ} Suszeptibilität des Hydrids

n	a_0 (Å)	y	a_{H} (Å)	χ_{EZ} $\left(10^{-2} \frac{\text{emu}}{\text{mol EZ}}\right)$
0	11,295	89	11,889	3,128
2	11,295	84	11,847	$2,83 \pm 0,05$
4	11,308	76	11,755	$2,62 \pm 0,08$
10	11,321	36	11,518	$2,20 \pm 0,03$
12	11,319	26	11,450	$2,10 \pm 0,07$

hältiger Phasen einerseits und cobalt- bzw. nickelhaltiger andererseits ist bereits früher⁷ aufgezeigt worden.

Für $\text{Ti}_{64}\text{Cu}_{32}\text{O}_{15,5}$ ($a_0 = 11,46$ Å) und $\text{Ti}_{48}\text{Cu}_{48}\text{O}_{16}$ ($a_0 = 11,25$ Å) wurde ein leicht temperaturabhängiger Paramagnetismus gefunden. Aufspaltung der experimentell bestimmten Suszeptibilität in einen temperaturunabhängigen Suszeptibilitätsanteil A_{EZ} und einen Curie-

Weiss-Term nach dem in *Hiebl* u. a.⁵ beschriebenen Verfahren ergab für beide η -Oxide eine Curiekonstante C_{EZ} von $3,21 \text{ K} \cdot \text{emu/mol EZ}$ und eine Paramagnetische Curietemperatur θ von -247 K , während für $A_{EZ}(\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}) = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ emu/mol EZ}$ und für $A_{EZ}(\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}) = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ emu/mol EZ}$ gefunden wurden. Durch Reaktion mit Wasserstoff wurde ein Hydrid der Zusammensetzung $\text{Ti}_{64}\text{Cu}_{32}\text{O}_{15,5}\text{H}_9$ erhalten, das einen praktisch temperaturunabhängigen Paramagnetismus von $1,17 \cdot 10^{-2} \text{ emu/mol EZ}$ aufwies; $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ zerfiel beim Hydrieren in nicht weiter untersuchte Phasen.

Dank

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir für sein förderndes Interesse.

Herrn Doz. Dr. *H. Kudielka*, *Max-Planck-Institut für Eisenforschung*, Düsseldorf, sei für die analytische Bestimmung der Metall- bzw. Sauerstoffkonzentration in Oxidproben und Herrn Dr. *J. Zak*, *Mikroanalytisches Labor des Instituts für Physikalische Chemie*, Universität Wien, für die Bestimmung des Wasserstoffs in den Oxidhydriden herzlich gedankt.

Literatur

- ¹ *R. L. Beck*, DRI 2059, Summary Report, 1962, NSA 17.30969, OTS.
- ² *M. P. Dariel*, *M. H. Mintz* und *Z. Hadari*, *J. de Physique*, Colloque C 5 **40**, C5-213 (1979).
- ³ *M. H. Mintz*, *Z. Hadari* und *M. P. Dariel*, *J. Less-Common Met.* **63**, 181 (1979).
- ⁴ *K. Hiebl*, *E. Tuscher* und *H. Bittner*, *Mh. Chem.* **110**, 9 (1979).
- ⁵ *K. Hiebl*, *E. Tuscher* und *H. Bittner*, *Mh. Chem.* **110**, 869 (1979).
- ⁶ *E. Tuscher*, *Mh. Chem.* **110**, 1275 (1979).
- ⁷ *E. Tuscher*, *Mh. Chem.* **111**, 535 (1980).
- ⁸ *M. V. Nevitt*, *Trans. AIME* **218**, 327 (1960).
- ⁹ *N. Karlsson*, *Nature* **168**, 558 (1951).
- ¹⁰ *W. Rostoker*, *J. Metals* **4**, 981 (1952).
- ¹¹ *E. Tuscher*, Dissertation, Universität Wien, 1979.
- ¹² *M. H. Mintz*, *Z. Hadari* und *M. P. Dariel*, *Int. Symp. on the Properties and Applications of Metal Hydrides*, Colorado Springs, 1980.
- ¹³ *M. H. Mueller* und *H. W. Knott*, *Trans. AIME* **227**, 674 (1963).
- ¹⁴ *R. Kadel* und *A. Weiss*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82**, 1290 (1978).
- ¹⁵ *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Kupfer Teil B*, Lieferung 3 (60), 1965; S. 1189.

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Doz. Dr. Otmar Hofer, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Mag. Bruno Schweder, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien.