

Untersuchungen an Germaniden der Übergangsmetalle V, Cr, Mo und Mn

Von

H. Völlenkle, A. Wittmann und H. Nowotny

Aus den Instituten für physikalische Chemie der Universität und der
Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. Juli 1964)

Die Phasen $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$, $\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$, $\text{VGe}_{\sim 1,8}$ sowie $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$, V_{11}Ge_8 und $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ werden aus den Komponenten hergestellt. Mit Ausnahme von $\text{VGe}_{\sim 1,8}$ werden alle Verbindungen röntgenographisch mittels Einkristallaufnahmen untersucht. $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ ist mit $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ isotyp. $\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$ und $\text{VGe}_{\sim 1,8}$ sind ebenso wie $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ komplexe Varianten des TiSi_2 -Typs. $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$, V_{11}Ge_8 und $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ erweisen sich als isotyp und mit der Mn_5Si_3 -Struktur verwandt.

1. Ge-reiche Phasen, deren Aufbau mit dem TiSi_2 -Typ verwandt ist

Das einfache Bauprinzip der Disilicide und mancher Digermanide, wie es insbesondere beim Supertyp (TiSi_2 -, TaSi_2 - und MoSi_2 -Struktur) verwirklicht ist¹, wird mehr oder weniger systematisch bei Siliciden der 7a- und 8a-Gruppe, aber noch stärker bei Germaniden durchbrochen. Dies zeigt sich durch eine vom Idealverhältnis abweichende Zusammensetzung an. So wurde vor kurzem auf die Strukturverwandtschaft der Phasen $\text{RuSi}_{1,5}$, $\text{RuGe}_{1,5}$ und $\text{OsSi}_{1,5}$ einerseits sowie $\text{MnSi}_{\sim 1,7}$, $\text{CrGe}_{\sim 2}$ und Mo_2Ge_3 andererseits hingewiesen². Für alle genannten Verbindungen ist die Ausbildung einer Unterzelle mit diamantartiger Anordnung der

¹ F. Laves, in: Theory of Alloy Phases, Amer. Soc. Met., Cleveland (Ohio) 1956.

² O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **94**, 681 (1963).

Metallatome charakteristisch, wie sie im $TiSi_2$ -Typ vorliegt³. Auch die als „ VGe_2 “ formulierte Phase gehört dieser Gruppe an⁴.

Barbier-Andrieux erhielt eine Verbindung $CrGe_2$ durch Schmelzfluß-elektrolyse⁵. Für eine Phase dieser Zusammensetzung liegt ferner ein Indizierungsversuch von *Perri*⁶ vor, der Cr—Ge-Legierungen durch Zusammenschmelzen der Komponenten darstellte. Die Existenz eines Mo_2Ge_3 wird von mehreren Autoren beschrieben^{5, 7–9}. Diese Kristallart bildet sich peritektisch aus Mo_5Ge_3 (W_5Si_3 -Typ) + Schmelze bei $1520^\circ C$ ⁹.

Eigene Untersuchungen

Die Phase $Cr_{11}Ge_{19}$: Die Cr—Ge-Legierungen wurden, wie schon früher beschrieben¹⁰, durch Zusammenschmelzen entsprechender Pulvermischungen im Hochfrequenzofen (Quarzfingertiegel, Argonatmosphäre) hergestellt. Der aus einem Ansatz mit 66,7 At% Ge erhaltene Regulus erwies sich nach 100stdg. Tempern bei $800^\circ C$ im evakuierten Quarzrohr als homogen und identisch mit der in der Literatur als „Digermanid“ beschriebenen Phase⁶. Da beim Tempern an der Röhrchenwand stets freies Germanium auftritt, wurde auf eine Ge-ärmere Zusammensetzung des Regulus ($CrGe_{<2}$) geschlossen. Aus einer derartigen Probe konnten schließlich Einkristalle gewonnen werden. Die Auswertung von DK- und Weissenberg-Aufnahmen führt auf eine tetragonale Elementarzelle mit den Gitterparametern:

$$\begin{aligned}a &= 5,80, \\c &= 52,34 \text{ \AA} \text{ und} \\c/a &= 9,02.\end{aligned}$$

Die von *Perri*⁶ aus einer Pulveraufnahme hergeleitete rhombische Indizierung trifft demnach nicht zu. Das beobachtete Auslöschungsgesetz, $(0kl)$ nur $k+l = 2n$, Symmetrie sowie Gitterparameter sprechen für Isotypie mit $Mn_{11}Si_{19}$, dessen Struktur kürzlich aufgeklärt wurde¹¹. Wie bei $Mn_{11}Si_{19}$ bestehen zusätzliche, zufällige Auslösungen für $(hk0)$. Die Isotypie geht aber eindeutig aus einem Vergleich der entsprechenden

³ F. Laves und H. J. Wallbaum, Z. Kristallogr. **101**, 78 (1939).

⁴ H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 497 (1963).

⁵ M.-J. Barbier-Andrieux, Ann. Chim. [12] **10**, 754 (1955) und Bull. Soc. franc. Électric., Sér. 7, **6**, 670 (1956).

⁶ J. A. Perri, Dissertation, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1958.

⁷ A. W. Searcy, R. J. Peavler und H. J. Yearian, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 566 (1952).

⁸ A. W. Searcy und R. J. Peavler, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5657 (1953).

⁹ P. Stecher, F. Benesovsky und H. Nowotny, Mh. Chem. **94**, 1154 (1963).

¹⁰ A. Wittmann, K. O. Burger und H. Nowotny, Mh. Chem. **92**, 961 (1961).

¹¹ O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **95**, 1527 (1964).

Weissenberg-Aufnahmen um [100] hervor. Daher kommt diesem Germanid die Formel $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ zu. Die Phase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ besitzt somit wie $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ eine Unterzelle, deren c -Achse (c') 1/11 jener der Elementarzelle beträgt. Im Falle von $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ ist das pseudohexagonale Verhältnis $c'/a = 0,8207 \approx \sqrt{2/3}$ fast ideal erfüllt.

Die Phase $\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$ (Mo_2Ge_3): Zur Darstellung der in der Literatur als Mo_2Ge_3 beschriebenen Verbindung wurden Mo—Ge-Pulvermischungen verschiedener Zusammensetzung in evakuierten abgeschmolzenen Quarzampullen ca. 1 Stde. bei 1000°C geäugt. Bei der röntgenographischen Prüfung stellte sich heraus, daß die leicht gesinterten Produkte bei einer Zusammensetzung $\text{MoGe}_{\sim 1,8}$ praktisch homogen waren. Nach Glühen

Tabelle 1. Gitterparameter der Germanium-reichen Phasen (in Å)

	a	c	a'	c'	$c'/a' *$
$\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	5,52	48,13	5,52	4,38	0,7935
$\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$	5,80	52,34	5,80	4,76	0,8207
$\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$	5,99	63,54	5,99	4,89	0,8164
$\text{VGe}_{\sim 1,8}$	5,90	83,67	5,90	4,92	0,8339

* Pseudohexagonales Idealverhältnis: $\sqrt{2/3} = 0,8165$.

(20 Stdn. bei 1200°C) im evakuierten Quarzrohr konnten Einkristalle erhalten werden. Die Einkristallaufnahmen führen wieder auf eine tetragonale Elementarzelle, die ebenfalls aus einer einfachen Unterzelle der Übergangsmetallatome aufgebaut wird (Tab. 1). Eine Indizierung der $(h0l)$ -Reflexe ist mit einer c -Achse, entsprechend der 13fachen c' -Achse der Unterzelle, möglich, d. h. mit $c = 63,54$ Å. Unter der Annahme, daß ein gleichartiges Bauprinzip wie beim $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ -Typ vorliegt, das sich lediglich in der Zahl der aufeinanderliegenden Unterzellen unterscheidet, errechnet sich die Idealzusammensetzung zu $\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$. Mit dieser Formel gelingt eine ähnliche Anordnung in der Raumgruppe $D_{2d}^8 - \bar{\text{P}}_4\bar{\text{n}}_2$ mit 11×8 i)-Lagen und einer 4g)-Lage für die Ge-Atome. Die daraus berechnete Röntgendichte von 8,52 g/ccm stimmt zudem mit der experimentell ermittelten von 8,56 g/ccm vorzüglich überein. Die Zelle besitzt vollkommene pseudohexagonale Symmetrie ($c'/a' = 0,8164 = \sqrt{2/3}$).

Die in Tab. 1 angegebenen Gitterparameter stammen von der Auswertung einer Pulveraufnahme der Legierung mit 64,3 At% Ge (20 Stdn. bei 1200°C), aus welcher auch der untersuchte Einkristall isoliert wurde. Legierungen gemäß Ansatz mit 61,5—64,5 At% Ge, die, wie bereits erwähnt, bei 1000°C geäugt wurden, zeigen auf den Pulveraufnahmen beim Vergleich mit der oben angeführten Probe ($\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$) eine Besonderheit folgender Art: Obwohl sich die Unterzelle, und zwar das Achsen-

verhältnis c'/a' , nur unwesentlich ändert, findet man bei einigen wenigen Reflexen, die nicht von der Unterzelle herrühren, einen systematischen Gang. Die dabei beobachtete Linienverschiebung gegen das Reflexsystem der Unterzelle ist so ausgeprägt, daß eine Indizierung mit der Elementarzelle von $\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$ (13fache Unterzelle) keine befriedigende Übereinstimmung zeigt. Es wäre möglich, diese „wandernden“ Reflexe mit einer anderen Zelle, der 9- bzw. 23fachen Unterzelle zu indizieren, was aber naturgemäß auch eine andere Anordnung der Ge-Atome nach sich zieht.

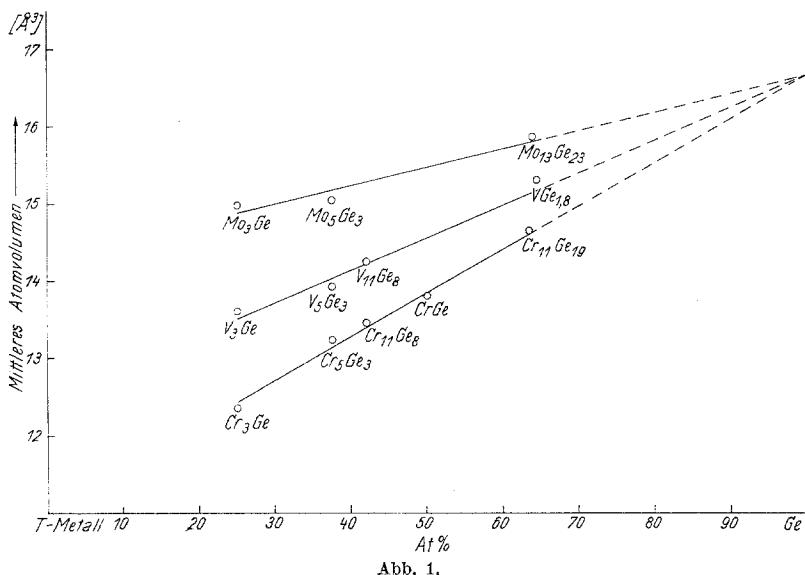


Abb. 1.

Allerdings werden die verschiedenen Ge-Teilgitter in engem strukturellen Zusammenhang stehen müssen. Es zeigt sich im übrigen, daß $\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$ durch Temperiern bei 1000°C (5 Std.) in die Form mit der 9fachen c' -Achse übergeführt werden kann. Da als Zwischenstufe diese „Überstrukturlinien“ einen merklich diffusen Charakter aufweisen, liegt die Annahme eines Überganges nach Art einer Verwerfungsstruktur (ungeordnete Transpositionsstruktur) nahe¹².

Die Phase $\text{VGe}_{1,8}$: Wie $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ konnte auch die bisher als „ VGe_2 “ beschriebene Verbindung homogen erhalten werden. Ganz analog deuten die experimentellen Befunde auf eine Zusammensetzung von $\text{VGe}_{1,8}$. Obwohl bisher keine Einkristall-Aufnahmen zur Verfügung stehen, gelingt es auf Grund von Pulveraufnahmen, eine tetragonale Unterzelle herzuleiten (Tab. 1). Die Annahme einer derartigen Unterzelle wird durch die

¹² Vgl. H. Boller und E. Parthé, Acta Crystallogr. [Kopenhagen] **16**, 1095 (1963).

auffallende Ähnlichkeit der Debyeogramme von $VGe_{\sim 1,8}$ einerseits mit jenen der vorher genannten Phasen nahegelegt. Im übrigen lässt sich das Pulverdiagramm von $VGe_{\sim 1,8}$ vollständig indizieren, wenn man versuchsweise eine Elementarzelle mit der 6fachen c' -Achse zu Grunde legt.*

Abb. 1 gibt die Abhängigkeit des mittleren Atomvolums von der Zusammensetzung für die genannten binären Systeme. Zieht man für die Berechnung des mittleren Atomvolums von $VGe_{\sim 1,8}$ die tetragonale Unterzelle heran, so liefert die Extrapolation eine Stütze für obige Formel.

2. Germanide der Zusammensetzung $T_{11}Ge_8$ (T_3Ge_2 ; $T = V$, Cr, Mn)

Erstmals gibt Perri⁶ die Existenz einer Phase mit ungefährer Zusammensetzung „ Cr_4Ge_3 “ an. Burger¹³ bestimmte für diese Kristallart mittels DK- und Weissenberg-Aufnahmen die Gitterparameter. Auf Grund pyknometrischer Dichtemessungen wurde für diese Phase die Zusammensetzung Cr_3Ge_2 mit 16 Formeleinheiten in der Zelle vorgeschlagen.

Nach Untersuchungen im System $V—Ge$ ⁴ tritt eine Kristallart „ V_3Ge_2 “ auf, welche eine enge strukturelle Verwandtschaft mit obigem Cr_3Ge_2 aufweist. Eine Phase analoger Zusammensetzung wird auch im System $Mn—Ge$ gefunden¹⁴. Über diese $Mn—Ge$ -Phase liegen Messungen von magnetischen und elektrischen Eigenschaften vor^{15–17}.

Eigene Untersuchungen

Aus neu hergestellten $Cr—Ge$ -Legierungen wurden Cr_3Ge_2 -Einkristalle isoliert. Mit Hilfe von DK- und Weissenberg-Aufnahmen konnten die früher gefundenen Gitterparameter bestätigt werden:

$$\begin{aligned}a &= 13,15, \\b &= 15,75 \text{ und} \\c &= 4,94 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Folgende Auslöschungen wurden beobachtet: $(0kl)$ mit $k + l = 2n$ und $(h0l)$ mit $h = 2n$. Als wahrscheinliche Raumgruppen kommen daher

* Anm. bei der Korrektur: Inzwischen wurde diese Annahme durch Einkristall-Aufnahmen bestätigt; der Verbindung $VGe_{\sim 1,8}$ kommt danach die Formel $VGe_{1,824} = V_{17}Ge_{31}$ zu.

¹³ K. O. Burger, Dissertation, Technische Hochschule Wien, 1963.

¹⁴ U. Zwicker, O. Jahn und K. Schubert, Z. Metallkde. **40**, 433 (1949).

¹⁵ I. G. Fakidow, N. P. Grashdankina und W. N. Nowogrudski, Nachr. Akad. Wiss. [UdSSR] **20**, 1509 (1956).

¹⁶ I. G. Fakidow und Y. N. Tsiowkin, Fizika Metallov **7**, 685 (1959).

¹⁷ R. Fontaine und R. Pauthenet, C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. **254**, 650 (1962).

D_{2h}^{16} —Pnam und C_{2v}^9 —Pna2₁ in Betracht. Von Interesse ist, daß die Intensitäten auf den Weissenberg-Aufnahmen um [001] von ($hk\bar{0}$)- und ($hk4$)-Reflexen einerseits sowie ($hk1$)- und ($hk3$)-Reflexen andererseits keine Unterschiede erkennen lassen. Das bedeutet, daß sämtliche Atome auf Ebenen mit einem z -Parameter 0 und $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ liegen. Dieser Befund, wie auch der Vergleich der Pulveraufnahmen legt eine Strukturverwandtschaft mit dem Mn_5Si_3 -Typ (D₈₈) nahe. Insbesondere sei auf die weitgehende Übereinstimmung in der c -Achse hingewiesen.

Tabelle 2. Gitterparameter (in Å) und Dichte der Germanide $T_{11}Ge_8$

	a	b	c	$D_{Rö}$	D_{pykn}
$V_{11}Ge_8$	13,41	16,09	5,02	6,99	6,89
$Cr_{11}Ge_8$	13,15	15,75	4,94	7,48	7,47
$Mn_{11}Ge_8$	13,22	15,83	5,09	7,39	7,38

Mit der experimentell bestimmten Dichte von 7,47 g/ecm kommt man bei einer formelmäßigen Zusammensetzung Cr_3Ge_2 wie früher auf ein $Z = 15,3 \sim 16$. Legt man jedoch eine Formulierung $Cr_{11}Ge_8$ zu Grunde, so ergibt sich mit $Z = 3,99 \approx 4$ eine wesentlich bessere Übereinstimmung. Das für diese Zusammensetzung berechnete mittlere Atomvolumen fügt sich glatt in das Diagramm der Abb. 1 ein. Es sei bemerkt, daß die Formel $Cr_{11}Ge_8$ zwischen den bisher vorgeschlagenen liegt, sich allerdings mehr an den Befund von Perri⁶ anschließt.

Im Verlauf der Untersuchungen konnten auch von den analogen Phasen „ V_3Ge_2 “ und „ Mn_3Ge_2 “ Einkristalle erhalten werden. Die Auswertung der Einkristallaufnahmen ergab vollständige Isotypie mit $Cr_{11}Ge_8$. Tab. 2 bringt eine Aufstellung der Gitterparameter und Dichte für die isotypen Verbindungen.

Auffallend ist, daß der c -Parameter von $Mn_{11}Ge_8$ über jenem von $V_{11}Ge_8$ liegt. Wie zu erwarten, ist jedoch das Volumen der Elementarzelle von $Mn_{11}Ge_8$ kleiner als jenes von $V_{11}Ge_8$. Ein analoger Befund liegt auch bei den entsprechenden D₈₈-Phasen vor.

Eine ausführliche Darstellung erfolgt später.

Dem Bundeskanzleramt Sektion IV, Verstaatlichte Betriebe, danken wir für Unterstützung.