

Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase)

Von

W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien und der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. April 1963)

In einer Notiz wurde auf das Bestehen einer neuen ternären Kristallart in Systemen vom Typus M (Übergangsmetall)—Me (Metametal)—X (Kohlenstoff) hingewiesen¹. Diese Kristallart, deren Zusammensetzung in der Nähe der Kohlenstoffstabilisierten β -Manganphase, z.B. $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}^2$, angenommen wurde, bezeichnen wir mit H-Phase. In der Folge gelang es, diese Phase in einer Reihe von weiteren Dreistoffen aufzufinden und mit Hilfe von Einkristallen im Cr—Al—C-System deren Zusammensetzung und Kristall-Struktur zu ermitteln.

Herstellung der Proben

Während die Legierungen mit den Metametallen Al und Sn in gleicher Weise wie die β -Mn-artigen Phasen hergestellt wurden, sind die Ansätze für die Ga-haltigen Legierungen in abgeschmolzenen Quarzampullen (Übergangsmetallcarbide, Übergangsmetall und Gallium) etwa 150 Stdn. bei 1000°C geglüht worden. Danach war Gallium zwar von der übrigen Masse aufgenommen, doch zeigten die Proben noch keinerlei Homogenität. Nach Zerkleinern und Pulvern stellten wir Preßlinge her, die erneut unter Luftabschluß in einer Quarzampulle der gleichen Behandlung unterworfen wurden. Auf diese Art erhielt man die H-Phase in den Systemen V—Ga—C und Mo—Ga—C. Es sei bemerkt, daß diese Prozedur bei Ansätzen mit Indium nicht zum Erfolg führte. Im Hinblick auf die Zusammensetzung ist zu erwähnen, daß im allgemeinen bei einem Ansatz $\text{M}_3\text{Me}_2\text{C}$ die Legierungen weitgehend homogen (einphasig) anfielen. Eine Variation im Verhältnis Me/M (von 0,66 bis 1,70 bei konstantem C-Ge-

¹ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 332 (1963).

² W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 247 (1963).

halt) in den Systemen V—Al—C, Nb—Al—C und Ta—Al—C zeigt den Schwerpunkt der H-Phase ebenfalls bei obiger Zusammensetzung. Allerdings muß man berücksichtigen, daß sich ein eventuell auftretendes Aluminid (wegen der hier bestehenden peritektischen Reaktionen) infolge geringen Streuvermögens wenig bemerkbar machen wird. Mit anderen Worten, es kann die H-Phase durchaus etwas mehr nach der Seite des Übergangsmetalls zu liegen kommen.

Die Kristallstruktur der H-Phase

Ein nadelförmiger Einkristall der H-Phase im System Cr—Al—C ließ sich aus einer Probe, in Graphitmatrize geschmolzen, isolieren. Der Ansatz hierfür war verhältnismäßig reich an Al_4C_3 . DK-Aufnahmen (Drehachse senkrecht zur Nadelachse) konnten mit einer hexagonalen Zelle indiziert werden, wobei sich die Drehachse als $[0001]$ -Richtung ergab. In Übereinstimmung mit dem bereits früher erwähnten Befund liegt eine hexagonal dicht gepackte Unterzelle vor. Als Gitterparameter, aus Pulveraufnahmen errechnet, findet man:

$$\begin{aligned} a &= 2,86_0 \text{ \AA}, \\ c &= 12,8_2 \text{ \AA} \text{ und} \\ c/a &= 4,48_3. \end{aligned}$$

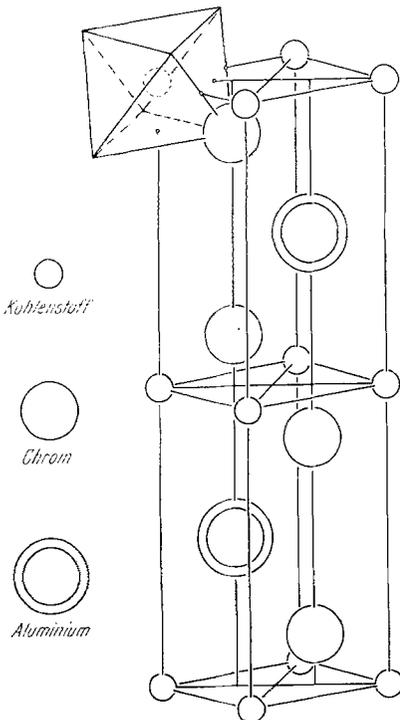
Man erkennt unmittelbar aus der Intensitätsverteilung — so z. B. sind in der DK-Aufnahme nur Reflexe (hkl) mit $l = 3n$ stark —, daß die c' -Achse der Unterzelle gleich $c/3$, also $c'/a \approx 1,50$ ist. Das Verhältnis c'/a von ungefähr $3/2$ bedingt allerdings wegen der dadurch verursachten Koinzidenzen eine Ungenauigkeit in der Ermittlung des c -Wertes. Die systematischen Auslöschungen führen auf die charakteristische Raumgruppe D_{6h}^4 , in welcher die 2-zähligen Punktlagen 2 a) bis 2 d) sowie die 4-zähligen 4 e) und 4 f) zur Verfügung stehen. Bei der Festlegung der Struktur gingen wir auch von der Überlegung aus, daß der Typ von $\gamma''\text{-MoC}_{1-x}$ ganz ähnliche Zellabmessungen aufweist, nämlich: $a = 3,00$, $c = 14,58 \text{ kX} \cdot \text{E.}$, $c/a = 4,86$ und das gleiche Raumsystem D_{6h}^4 besitzt³. Analog dem Verhalten von hexagonalem $\gamma''\text{-MoC}_{1-x}$ zum kubischen MoC_{1-x} läßt sich ein gleichartiges Verhältnis zwischen der H-Phase einerseits und den kubischen Perowskit-artigen Phasen vom Typ $\text{M}_3\text{MeC}_{1-x}$ vorstellen. Tatsächlich kann man nach Ausschluß der Punktlage 4 e), die im Hinblick auf die Unterzelle aus sterischen Gründen fortfällt, für eine Idealformel $\text{M}_4\text{Me}_2\text{C}_{2-x}$ eine Struktur derart aufbauen, daß diese die oben erwähnten Merkmale bzw. genetischen Zusammenhänge wiederzugeben vermag. Mit 4 M (Übergangsmetall) in 4 f) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$; $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z}$; $\frac{2}{3}$

³ H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. 85, 255 (1954).

Tabelle 1: Intensitätsberechnung für $(10\bar{1}l)$ und $(11\bar{2}l)$ -Reflexe für MoK_α -Strahlung

(hkl)	$H \cdot F^2$	Int.beob.	(hkl)	$H \cdot F^2$	Int.beob.
(100)	67	mst	(1010)	2	sss
(101)	24	s	(1011)	0,7	sss
(102)	0,02	—	(1012)	50	m
(103)	510	sst	(110)	206	st
(104)	22	s	(112)	21	s
(105)	7	ss	(114)	10	ss
(106)	165	st	(116)	308	sst
(107)	22	s	(118)	0,25	—
(108)	5	ss	(1110)	36	s
(109)	280	sst	(1112)	240	sst

$\frac{1}{3} \frac{1}{2} + z$; $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - z$, 2 Me (Metametal) in 2d) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$; $\frac{2}{3} \frac{1}{4} \frac{1}{3}$ sowie $2 - x$ Kohlenstoffatome in 2a) $0\ 0\ 0$; $0\ 0\ \frac{1}{2}$ erhält man mit dem freien Parameter $z_M = 0,086$ eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten, wie Tab. 1 für die Zonen $(10\bar{1}l)$ und $(11\bar{2}l)$ beweist.

Abb. 1. Elementarzelle von $\text{Cr}_4\text{Al}_2\text{C}_2$ mit oktaederartiger Cr-Umgebung des Kohlenstoffes

Man sieht unschwer, daß sich damit auch alle übrigen Zonen erklären lassen. Der Kohlenstoff besetzt demnach wieder eine oktaedrische Lücke des Übergangsmetalls (siehe Abb. 1), der Abstand Cr—C beträgt 1,99, was etwa dem kürzesten Cr—C-Abstand in Cr_3C_2 entspricht. Mit einem etwaigen Kohlenstoffdefekt geht offensichtlich ein Austausch Übergangsmetall—Metametal Hand in Hand. Auf diese Weise kommt es einerseits nicht zu Metametal—Kohlenstoff-Bindungen, und andererseits wird damit der Unterschied gegenüber der Idealzusammensetzung erklärt. Die zweckmäßigste Formulierung ergibt sich demnach als $\text{M}_{4-y}\text{Me}_{2+y}\text{C}_{2-x}$ ($y \sim 2x$). Als Röntgengedichte für die Idealzusammensetzung

errechnet sich $D = 5,23 \text{ g/cm}^3$. Nachfolgende Abstände zeigen die gegenseitige Umgebung an (in Å):

C umgeben von 6 Cr:1,99

Das Oktaeder ist nicht völlig regulär (Cr—Cr-Abstände 2,75 und 2,86 Å).

Cr umgeben von 3 Al:2,67

9 Cr:2,86(6); 2,75(3)

3 C :1,99

Al umgeben von 6 Cr:2,67

6 Al:2,86

Die H-Phase in den Systemen Ti—Al—C, V—Al—C, Nb—Al—C, Ta—Al—C, Cr—Al—C, Ti—Sn—C, Zr—Sn—C, Hf—Sn—C, V—Ga—C, Mo—Ga—C

Die Auswertung der Pulveraufnahmen obiger H-Phasen zeigt unmittelbar Isotypie in den genannten Systemen an. Die Gitterparameter gehen aus Tab. 2 hervor.

Tabelle 2. Gitterparameter von H-Phasen in Å

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Ti—Al—C	3,04	13,6 ₀	4,47
V—Al—C	2,91 ₃	13,1 ₄	4,51 ₁
Nb—Al—C	3,10 ₃	13,8 ₃	4,46 ₄
Ta—Al—C	3,07 ₅	13,8 ₃	4,49 ₈
Cr—Al—C	2,86 ₀	12,8 ₂	4,48 ₃
Ti—Sn—C	3,18 ₆	13,6 ₃	4,27 ₈
Zr—Sn—C	3,34 ₇	14,5 ₉	4,35 ₉
Hf—Sn—C	3,31 ₂	14,3 ₉	4,34 ₄
V—Ga—C	2,93 ₈	12,8 ₄	4,37 ₀
Mo—Ga—C	3,01 ₇	13,1 ₈	4,36 ₉

Vermutlich existiert noch eine Anzahl weiterer H-Phasen; Anzeichen für deren Bestehen im Dreistoff V—Ge—C und Cr—Ge—C wurden bereits früher gefunden¹. Eine Kohlenstoff-stabilisierte Phase hat auch *J. A. Perri*⁴ im System Cr—Ge—C beobachtet. Ähnlich wie bei den Perowskit-artigen Phasen sind ferner Stickstoff-stabilisierte Verbindungen zu erwarten.

Die neue Gruppe von ternären Phasen bildet zusammen mit den β -Mangan-artigen Verbindungen wie $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ und den Perowskit-artigen eine geschlossene Klasse, in welcher offenbar eine charakteristische Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration besteht. Für die Elementstruktur reiner Metalle reguliert die Zahl der sogenannten Außenelektronen in starkem Maße den Gittertyp. So tritt nach *K. Schubert*⁵ die kubische Raumzentrierung bevorzugt bei einer verhältnismäßig geringen Anzahl

⁴ *J. A. Perri*, Dissertation, Polytechnic Institute of Brooklyn, June 1958.

⁵ *K. Schubert*, NPL Symp. No. 9, Vol. I, London, Her Majesty's Stat. Office, 1959.

von Außenelektronen auf (entsprechend einer kleinen Zahl von d -Zuständen), während bei einer großen Anzahl von Außenelektronen zuerst die hexagonal dichte Packung und schließlich bei den höchsten Werten die kubisch dichte Packung zu erwarten ist. Ein analoges Verhalten läßt sich auch bei den ternären Phasen obiger Klasse feststellen. Dabei ist, wie meistens bei elektronischen Phasen, der β -Mangan-Typ in die gleiche Gruppe wie die kubische Raumzentrierung einzureihen, gemäß einer Valenzelektronen-Konzentration von $3/2$. Tatsächlich ist dann für die Idealzusammensetzung die Gesamtelektronenkonzentration bei der β -Mn-Gruppe am kleinsten. Darauf folgt die Gruppe der H-Phasen mit einer erhöhten Gesamtelektronenkonzentration (Übergangselemente der 4 a- bis 6 a-Gruppe) und einem geordneten, annähernd hexagonal dicht gepackten Wirtgitter und schließlich die Perowskit-ähnlichen Phasen (Übergangsmetalle der 7 a- und 8 a-Gruppe), wobei das metallische Wirtgitter der geordneten kubisch dichten Packung entspricht. Diese Vorstellungen sollen an Hand von M—Me—N-Systemen geprüft werden. Es sei bemerkt, daß sich außerdem eine Regelmäßigkeit bezüglich der Idealzusammensetzung abzeichnet, indem die Menge des Übergangsmetalls in der entwickelten Richtung ansteigt: M_3Me_2C ; $M_4Me_2C_2$; M_3MeC ($M_6Me_2C_2$). Es hat sich herausgestellt, daß die von *D. S. Bloom* und *N. J. Grant*⁶ beschriebene Phase Al_2CrC mit der beschriebenen H-Phase vollkommen identisch ist (Idealzusammensetzung).

Diese Arbeiten wurden durch das US-Government unterstützt.

⁶ *D. J. Bloom* und *N. J. Grant*, *J. Met.* **2**, 41 (1950).