

Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (V—Ge—C, Nb—Ga—C, Ta—Ga—C, Ta—Ge—C, Cr—Ga—C und Cr—Ge—C)

Von

W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

(Eingegangen am 19. Juli 1963)

Die ternären Phasen V_2GeC , Cr_2GaC und Cr_2GeC werden aus den Komponenten hergestellt und als H-Phasen identifiziert. Ferner dürften auch die H-Phasen Ti_2GaC und Ti_2GeC existieren. In gleicher Weise hergestellte Legierungen führen bei einer ungefähren Zusammensetzung $M_{55}Me_{35}C_{10}$ * in den Systemen: Nb—Ga—C und Ta—Ge—C zu Kohlenstoff-stabilisierten Phasen, ähnlich dem Mn_5Si_3 -Typ.

In Fortsetzung von Untersuchungen an ternären Systemen¹⁻³ wurden folgende Legierungen aus den Komponenten in Quarzampullen hergestellt, Tab. 1.

Darüber hinaus wurden analoge Ansätze in den folgenden Systemen hergestellt: V—Si—C, Cr—Si—C, Mn—Si—C, Re—Si—C, Fe—Si—C, Ti—Ga—C, Ti—Ge—C, Zr—Ge—C, Mo—Ge—C, W—Ge—C, Mn—Ge—C und Fe—Ge—C.

Die Verbindungen V_2GeC , Cr_2GaC und Cr_2GeC (H-Phase)

In den Dreistoffen V—Ge—C, Cr—Ga—C und Cr—Ge—C ließ sich auf Grund von Pulveraufnahmen die Existenz einer H-Phase unmittelbar feststellen. In allen Fällen liegt die Zusammensetzung dieser ternären Phase wieder bei etwa M_2MeC * (bzw. $M_4Me_2C_2$)³.

* M = Übergangsmetall, Me = Metametall.

¹ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 247 (1963).

² W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 332 (1963).

³ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 672 (1963).

Tabelle 1. Ansätze der Legierungen in At%

M (Übergangsmetall)	Me (Metametall)	Kohlenstoff	Glähdauer bei 1000°C in Stunden	
V:	35	Ge: 50	15	136
	60	25	15	136
	55	35	10	136
	45	45	10	136
	40	40	20	136
	50	25	25	136
	54	30	16	136
Nb:	34	Ge: 50	16	120
	60	25	15	120
	55	35	10	120
	45	45	10	120
	40	40	20	120
	50	25	25	120
	50	34	16	120
Ta:	50	Ga: 33	17	300
Ta:	35	Ge: 50	15	160
	60	25	15	160
	55	35	10	160
	45	45	10	160
	40	40	20	160
	50	25	25	160
	50	34	16	160
Cr:	50	Ga: 33	17	200
Cr:	35	Ge: 50	15	80
	60	25	15	80
	45	45	10	80
	40	40	20	80
	50	25	25	80
	50	34	16	80

Die Auswertung der entsprechenden Diagramme in Tab. 2—4 beweist die Struktur der H-Phase. Als Gitterparameter errechnet man nachstehende Werte.

$$\text{V}_2\text{GeC: } a = 3,00_1, c = 12,25 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 4,08_3$$

$$\text{Cr}_2\text{GaC: } a = 2,88_6, c = 12,61_6 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 4,37_0$$

$$\text{Cr}_2\text{GeC: } a = 2,95_4, c = 12,08 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 4,09_1.$$

Die röntgenographisch ermittelten Dichten sind in obiger Reihenfolge: 5,76; 6,78 und 6,86 g/ccm. Die Intensitäten⁴ in Tab. 2—4 werden am besten mit dem z -Parameter von Cr_2AlC ($\text{Cr}_4\text{Al}_2\text{C}_2$)³ wiedergegeben. Mit

⁴ Die anomale Dispersion (wegen $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung) wurde berücksichtigt.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von V_2GeC ; $CrK\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
(002)	35,1	34,9	40	s
(004)	139,9	139,8	23	ss
(100)	194,8	194,2	78	m
(101)	203,2	202,9	40	s
(102)	229,9	229,1	34	s
(103)	273,1	272,8	380	sst
(006)	314,9	314,5	57	m
(104)	—	334,0	1,4	—
(105)	412,4	412,6	22	ss
(106)	508,1	508,7	60	m
(008)	558,5	559,1	51	sss
(110)	581,3	582,6	94	m
(112)	619,8	617,5	11	ss, diffus
(107)		622,3	9,1	
(114)	721,2	722,4	24	ss
(108)	—	753,3	3,0	—
(200)	776,1	776,8	17	ss—sss
(201)	785,2	785,5	16	ss—sss
(202)	811,7	811,7	12	sss
(203)	855,2	855,4	160	st
(0010)	—	873,6	2,1	—
(116)	896,8	897,1	220	st
(109)	901,7	901,8	200	st
(204)	—	916,6	3,1	—

diesem Parameter ergeben sich die kürzesten interatomaren Abstände wie folgt (Å):

V_2GeC : $V-C = 2,03$; $V-Ge = 2,65$; $V-V = 2,73$ (3); $Ge-Ge = 3,00$;

Cr_2GaC : $Cr-C = 1,99$; $Cr-Ga = 2,66$; $Cr-Cr = 2,73$ (3); $Ga-Ga = 2,89$;

Cr_2GeC : $Cr-C = 1,99$; $Cr-Ge = 2,63$; $Cr-Cr = 2,67$ (3); $Ge-Ge = 2,95$.

In einer Arbeit von *J. A. Perri*⁵ wurde bei Untersuchungen von $Cr-Ge-C$ -Proben eine kohlenstoffhaltige Phase in einem Ansatz gemäß $Cr_5Ge_3C_x$ beobachtet. Das von diesem Autor ausgewertete Pulverdiagramm wurde mit einer tetragonalen Zelle versuchsweise indiziert. Tatsächlich handelt es sich dabei um eine H-Phase, die dem oben angegebenen Cr_2GeC vollkommen entspricht. Die umgerechneten $\sin^2 \vartheta$ -Werte nach *Perri* wurden vergleichsweise in Tab. 4 aufgenommen. Man erkennt un-

⁵ *J. A. Perri*, Dissertat. Polytechnic Instit. Brooklyn, 1958.

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von Cr_2GaC ; $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
(002)	33,4	33,0	14	ss
(004)	132,9	132,0	12	ss
(100)	211,4	210,1	96	m
(101)	219,1	218,3	15	ss
(102)	244,3	243,1	20	s
(103)	285,4	284,4	475	sst
(006)	298,6	297,1	85	m
(104)	—	342,1	0,03	—
(105)	417,5	416,4	12	ss
(106)	508,6	507,2	81	m
(008)	527,9	528,1	3,8	sss
(107)	615,2	614,4	2,9	sss
(110)	631,4	630,2	130	m
(112)	665,0	663,2	4,0	sss
(108)	—	738,2	1,2	—
(114)	763,0	762,2	10	ss
(0010)	—	825,2	0,1	—
(200)	840,4	840,3	30	s
(201)	849,5	848,5	6,9	s K
(202)	873,5	873,3	8,0	ss
(109)	878,4	878,5	260	st
(203)	914,7	914,6	310	st
(116)	927,0	927,3	400	st
(204)	—	972,3	0,4	—

mittelbar, daß in der Aufnahme von *Perri* nur die Reflexe der hexagonalen Unterzelle aufscheinen ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).

Die Phasen $\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$, $\text{Ta}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$ und $\text{Ta}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ ($D\ 8_8$ -Typ)

In den Systemen: Nb—Ga—C, Ta—Ga—C und Ta—Ge—C konnte bisher keine H-Phase beobachtet werden; dagegen tritt die weit verbreitete metalloiddstabilisierte Mn_5Si_3 -Struktur⁶ auf. Der Kohlenstoffgehalt in der ternären Phase lag bei etwa 5—10 At% C. Auf eine detaillierte Wiedergabe der Pulverdiagramme, aus denen der Mn_5Si_3 -Typ hervorgeht, wird hier verzichtet. Die röntgenographische Auswertung liefert die folgenden Gitterparameter (in Å).

$$\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{C}_x: a = 7,72; c = 5,27 \text{ und } c/a = 0,682$$

$$\text{Ta}_5\text{Ga}_3\text{C}_x: a = 7,66_1; c = 5,28_0 \text{ und } c/a = 0,689_2$$

$$\text{Ta}_5\text{Ge}_3\text{C}_x: a = 7,58_6; c = 5,21_7 \text{ und } c/a = 0,687_7$$

⁶ Siehe *H. Nowotny* in *P. A. Beck: Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*, J. Wiley and Sons. New York, London 1963.

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von Cr_2GeC ; $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta^*$ beob. von Perri	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
(002)	36,2	35,9	—	16	ss
(004)	144,2	143,7	—	13	ss
(100)	200,6	200,5	202,0	105	m
(101)	209,5	209,5	—	19	ss
(102)	237,1	236,4	—	23	s
(103)	281,7	281,3	284,6	490	sst
(006)	324,4	323,4	323,7	76	m
(104)	—	344,2	—	0,1	—
(105)	424,4	425,1	—	13	ss
(106)	524,1	523,9	524,6	80	m
(008)	575,6	574,8	—	3,9	sss
(110)	602,8	601,5	602,8	134	mst
(112)	640,5	637,4	—	5,3	ss-sss diffus
(107)		640,6	—	3,5	
(114)	745,5	745,2	—	11	ss-sss
(108)	—	775,2	—	1,7	—
(200)	802,3	802,0	—	29	s
(201)	810,5	811,0	—	7,2	sss
(202)	838,2	837,9	—	8,2	sss
(203)	883,4	882,8	883,4	270	st
(0010)	—	898,2	—	3,1	—
(116)	926,2	924,9	927,5	410	sst diffus
(109)		928,0		350	
(204)	—	945,7	—	0,5	—

* Umgerechnet von $\text{CuK}\alpha$ - auf $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung.

Es sei bemerkt, daß vor kurzem eine Phase $\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{O}_x$ mit gleicher Struktur und fast gleichen Gitterkonstanten gefunden wurde⁷. Die Rolle von Metalloiden in derartigen Phasen ist bereits früher ausführlich diskutiert worden⁶. Im Zusammenhang mit der Regelmäßigkeit³ über das Auftreten von kohlenstoffstabilisierten Phasen kann nunmehr sinngemäß der $\text{D } 8_3$ -Typ (mit Kohlenstoff) elektronisch in die Klasse von quasiaumzentrierten Typen ($\text{VEK} \approx 3/2$) zusammen mit β -Mn (aufgefüllt) eingeordnet werden, insofern als der $\text{D } 8_3$ -Typ von der aufgefüllten NiAs-Struktur herzuleiten ist⁶. Das heißt, mit der relativen Zunahme an Übergangsmetall wird die Folge durchlaufen: $\text{M}_3\text{Me}_2\text{C}$ (β -Mn, aufgefüllt), $\text{M}_5\text{Me}_3\text{C}_x$ ($\text{D } 8_3$ aufgefüllt bzw. substituiert) und dann, wie früher, $\text{M}_4\text{Me}_2\text{C}_2$ (H-Phase) sowie $\text{M}_6\text{Me}_2\text{C}_2$ (Perowskit-Phase).

In den Legierungen der übrigen Systeme konnte unter den gewählten Herstellungsbedingungen bisher keine H-Phase beobachtet werden. Allerdings scheinen bei Ti—Ge—C und Ti—Ga—C H-Phasen zu existieren.

⁷ K. Schubert, K. Frank, R. Gohle, A. Maldonado, H. G. Meissner, A. Raman und W. Rossteutscher, Naturwiss. 50, 41 (1963).

Die *Silicid—Carbid-Systeme von V und Cr* sind ausführlich bei *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*⁸ beschrieben. In diesen Dreistoffen dominiert die kohlenstoffstabilisierte D 8₈-Phase, die offensichtlich, wie schon oben gezeigt, mit der H-Phase in Konkurrenz tritt. Dieser Sachverhalt wird bestätigt. Die hergestellten Proben lassen auf das Bestehen von Gleichgewichten: $VSi_2 + V_5Si_3$ (T 1) + $V_5Si_3C_x$ (D 8₈) sowie $V_5Si_3C_x$ (D 8₈) + $V_2C + VC_{1-x}$ schließen. Ähnlich wird auch bei Cr—Si—C das Bestehen der D 8₈-Phase $Cr_5Si_3C_x$ bestätigt, doch sind die Gleichgewichte mit den binären Verbindungen noch offen.

Im System: *Mn—Si—C* ist die binäre D 8₈-Phase Mn_5Si_3 seit langem bekannt, dagegen sind über den Einfluß von Kohlenstoff im entsprechenden Dreistoff keinerlei Angaben zu finden. Eine C-haltige Mn_5Si_3 -Phase hat die Parameter: $a = 6,91_5 \text{ \AA}$; $c = 4,82_3 \text{ \AA}$; $c/a = 0,6974$; diese Gitterparameter sind größer als für reines Mn_5Si_3 angegeben⁹. Eine H-Phase wurde bei den Ansätzen (s. o.) nicht beobachtet, jedoch scheint die D 8₈-Phase Kohlenstoff aufzunehmen. Ebenso wenig wurde auch bei: *Re—Si—C* eine H-Phase gefunden, dagegen tritt bei einem Ansatz 45 At% Re, 40 At% Si und 15 At% C eine weitgehend homogene Phase auf, deren Natur noch nicht identifiziert werden konnte.

Im Dreistoff: *Fe—Si—C* ließ sich ebenfalls keine H-Phase nachweisen, jedoch wieder der schon bekannte D 8₈-Typ.

Die Systeme: Ti—Ga—C und Ti—Ge—C

Obwohl diese Dreistoffe noch nicht genügend ausführlich studiert wurden, ist das Bestehen einer H-Phase Ti_2GeC weitgehend gesichert.

Beim *Zr—Ge—C*-System ist neben dem D 8₈-Typ möglicherweise auch noch die H-Phase beständig.

Das System: *V—Ge—C* ist durch das gleichzeitige Auftreten der H- und D 8₈-Phase gekennzeichnet. Diese beiden Phasen stehen mit Germanium im Gleichgewicht.

Im System: *Nb—Ge—C* ist die D 8₈-Phase mit $NbGe_2$, T 1-Typ und NbC im Gleichgewicht; ähnlich findet man bei: *Ta—Ge—C* ein Gleichgewicht zwischen der D 8₈-Phase und TaC.

Das System: *Cr—Ge—C* ist wieder ähnlich wie jenes von V—Ge—C. Die H-Phase ist mit der D 8₈-Phase und Germanium im Gleichgewicht.

⁸ *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*: Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1963.

⁹ *W. B. Pearson*, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys; London, New York, Paris, Los Angeles. Pergamon Press 1958.

Die Systeme: Mo(W)—Ge—C

Im untersuchten Bereich tritt im Falle von: Mo—Ge—C die schon bekannte D 8₈-Phase, aber keine H-Phase auf. Dagegen beobachtet man röntgenographisch in einer Legierung gemäß 52At% Mo, 22 At% Ge und 26 At% C neben geringen Mengen an Mo₂Ge₃ eine ternäre Kristallart mit einem relativ komplexen Linienmuster. In der Zusammensetzung dürfte diese ternäre Phase reicher an Übergangsmetall sein als die H-Phase. Das W—Ge—C-System ist dagegen durch das Fehlen sowohl von W-Germaniden als von ternären Phasen gekennzeichnet.

Die Systeme: Mn(Fe)—Ge—C

Im Ansatz entsprechend der Zusammensetzung „Mn₂GeC“ lag keine H-Phase vor, sondern, neben reinem Ge und C, Mn₅Ge₃ (D 8₈-Typ) und — in geringer Menge — eine nicht identifizierbare Phase.

Im Fe—Ge—C-System läßt sich ebensowenig eine H-Phase nachweisen. Es tritt neben α -Fe und FeGe₂ der aufgefüllte NiAs-Typ Fe_{1+x}Ge auf, der offensichtlich Kohlenstoff einbaut. Die Gitterparameter sind: $a = 4,03_2 \text{ \AA}$; $c = 5,02_4 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,246 \text{ \AA}$ gegenüber 4,017 und 5,005 \AA für Fe_{1,7}Ge⁹.

Diese Arbeit wurde durch das US-Government unterstützt.