

Zersetzung, wobei sich gelbgrüne bzw. gelblichweiße gemischte Fluorpraseodymate (III und IV) und Alkali-fluoroterbate (III und IV) bilden.

Es ist möglich, durch vorsichtige Reduktion mit Wasserstoff beide Wertigkeiten des Praseodyms in einer einzigen Probe sichtbar zu machen, und zwar wird die Probe dann an der Oberfläche grün und im Innern gelb. Versuche zeigten, daß die stabilisierten Praseodym (IV)- und Terbium (IV)-fluorokomplexe zur Herstellung von Heizleitern, Katalysatoren, keramischen Materialien und insbesondere anorganischen Pigmenten verwendet werden können. Die Pigmente sind temperaturbeständig, lichtecht und intensiv gelb gefärbt.

Phasen mit aufgefülltem Ti_2Ni -Typ

(Kurze Mitteilung)

Von

W. Jeitschko, H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

(Eingegangen am 4. Mai 1964)

Von *M. V. Nevitt*¹ wurde vor kurzem die Frage der Auffüllung der Ti_2Ni -Struktur mit Sauerstoff unter Bildung von Mischphasen oder ternären Verbindungen des Typs $T_4^I T_2^{II} O_x$ * ausführlich behandelt. In der Zwischenzeit haben *M. H. Mueller* und *H. W. Knott*² für Ti_4Ni_2O und Ti_4Cu_2O mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenbeugung die genauen Positionen der Metalloidatome ermittelt. Es zeigte sich, wie schon früher betont¹, daß die Metalloidpositionen der sogenannten η -Carbide, die in großer Zahl seit langem bekannt waren³, zumindest in den als damit isotyp angesehenen Oxiden dieser Formel nicht zutreffend sind. Ohne hier auf das Problem der Zusammensetzung bei den η -Carbiden einzugehen, wo die metallische Wirtzelle die Formel $T_4^I T_2^{II}$ oder $T_3^I T_3^{II}$ besitzen kann³, sei bemerkt, daß die erstgenannte Zusammensetzung nicht nur bei Carbiden und Oxiden, sondern, wie kürzlich gezeigt, auch bei Nitriden möglich ist⁴.

* T = Übergangsmetall, M = Metametal, X = Metalloid.

¹ *M. V. Nevitt*, in *P. A. Beck*, Electronic Structure and Alloy Chem. of the Transition Elements, Wiley, New York, London 1963.

² *M. H. Mueller* und *H. W. Knott*, Trans. Met. Soc. AIME **227**, 674 (1963).

³ Vgl. *W. B. Pearson*, Handb. Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon Press, 1958.

⁴ *W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. **95**, 156 (1964).

Nitride und Carbide, die im Zusammenhang mit systematischen Untersuchungen an Dreistoffen vom Typ $T-M-X$ aufgefunden wurden, sind dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des zweiten Übergangsmetalls Zink beteiligt ist. Es war deshalb naheliegend, die Metalloidatome (C, N) in Positionen anzunehmen, die wieder zu oktaedrischen $[T_6X]$ -Baupgruppen führen⁵.

Weitere metalloid-stabilisierte Phasen dieser Art wurden ferner in den Systemen $Zr-Ru$, $Nb-Co$ und $Nb-Ni$ in Gegenwart von Metalloiden (C, N, O) aufgefunden. Die Gitterparameter der neuen Phasen sind in Tab. 1 angeführt.

Tabelle 1. Gitterparameter von Phasen mit aufgefülltem Ti_2Ni -Typ ($E9_3$ -Typ)

Phase	Zusammensetzung des Ansatzes $T:M:C$	a [Å]	Bemerkung
Ti_2ZnC_x	3:1:1	11,56 ₄	wenig $E9_3$
	5:3:1	11,55 ₃	Hauptanteil $E9_3$
Ti_2ZnN_x	3:1:1	11,50 ₁	wenig $E9_3$
	5:3:1	11,49 ₆	Hauptanteil $E9_3$
Zr_2RuX_x	2:1: x	12,30	$X = (C, N, O)$
Zr_2ZnC_x	2:1:1	12,16 ₀	weitgehend homogen ($E9_3$), geringe Anteile an ZrC
	5:3:1	12,07 ₂	weniger $E9_3$ als oben sowie Anteile einer weiteren Phase (Zr—Zn)
Zr_2ZnN_x	2:1:1	12,13 ₁	weitgehend homogen ($E9_3$), geringe Anteile an ZrN
	5:3:1	12,07 ₅	weniger $E9_3$ als oben sowie Anteile einer weiteren Phase
Hf_2ZnC_x	2:1:1	12,04 ₄	weniger homogen als unten
	5:3:1	11,95 ₇	weitgehend homogen ($E9_3$), geringe Anteile an HfC
Hf_2ZbN_x	5:3:1	11,96 ₆	weitgehend $E9_3$; kein HfN, aber Anteile einer weiteren Phase
Nb_2CoX_x	2:1: x	11,64	$X = (C, N, O)$
Nb_2NiX_x	2:1: x	11,61	$X = (C, N, O)$
Nb_2ZnC_x	2:1:1	11,74 ₆	weitgehend $E9_3$, wenig an NbC
Nb_2ZnN_x	2:1:1	11,54 ₇	$E9_3 + Nb(N, O)$

Von der Unterstruktur abgesehen, sei bemerkt, daß die Linienintensitäten sehr empfindlich von Zusammensetzung und Atomgröße abhängen, so z. B. unterscheidet sich die Intensitätsabfolge bei den Interferenzen (622), (444) und (711) (551) bei Zr_2ZnN_x einerseits und Nb_2ZnC_x andererseits, obwohl die Streuverhältnisse der beteiligten Atome fast die gleichen sind, was auf Änderung in der Zusammensetzung hinweist.

⁵ H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermetallurgie **12**, 31 (1964).

Wie bei allen diesen Typen, welche durch Metalloidatome aufgefüllte metallische Wirtgitter darstellen, besitzt das Nitrid kleinere Zellabmessungen als das entsprechende Carbide. Nach den Befunden von *Mueller* und *Knott* an Ti_4Cu_2O befindet sich der Sauerstoff in der d)-Position, d. h. das Metalloid wird quasi-oktaedrisch von sechs Übergangsmetall-Atomen umgeben. Legt man den Parameter $x = 0,320$ für die f)-Lage zugrunde, so ergeben sich folgende Abstände $T-X$ (s. Tab. 2).

Tabelle 2. Abstände $T-X$ im aufgefüllten Ti_2Ni -Typ (in Å)

Ti—C in Ti_2ZnC_x	2,14
Ti—N in Ti_2ZnN_x	2,13
Zr—C in Zr_2ZnC_x	2,26
Zr—N in Zr_2ZnN_x	2,25
Hf—C in Hf_2ZnC_x	2,23
Hf—N in Hf_2ZnN_x	2,22
Nb—C in Nb_2ZnC_x	2,18
Nb—N in Nb_2ZnN_x	2,15

Auf Grund der Neubestimmung der Ti_4Cu_2O -Struktur² ergibt sich nunmehr folgender Sachverhalt. 16 Metalloidatome auf Punktlage d) sind oktaedrisch von den Übergangsmetallatomen umgeben, zeigen demnach dasselbe Bauprinzip entsprechend einer $[T_6X]$ -Baugruppe, wie die anderen Strukturen von Komplexcarbiden, -nitriden und -oxiden dieser Klasse⁵. Man sieht jedoch, daß zusätzlich 8 Metalloid-atome in Position a) Platz finden können und somit wiederum in einer oktaedrischen Lücke von Übergangsmetallatomen zu liegen kommen. Auf diese Weise schließen sich die $[T_6X]$ -Gruppen jeweils mit einer Fläche aneinander und bilden einen $\{T_8X_3\}$ -Verband von tetraedrischer Gestalt. Dieser komplexe Verband bildet für sich gemäß den Oktaederschwerpunkten ein diamant-artiges Gerüst. Damit ist das Prinzip der Oktaeder-Ver-netzung noch weiter ausgedehnt und schließt an jenes des aufgefüllten Mn_5Si_3 -Typs insofern an, als dort ebenfalls die Oktaeder über Flächen, im letztgenannten Falle allerdings nur zu isolierten $\{T_3X\}$ -Ketten zusammengeschlossen, auftreten. Ein Hinweis für diese räumliche Ver-netzung geht unmittelbar aus den gleichen Abständen der möglichen Lückenplätze von den drei benachbarten und gemeinsamen T -Atomen hervor. Das bedeutet, daß gelegentlich neben einer geordneten Lücken-position, teilweise Auffüllung wie z. B. bei Ti_4Cu_2O , auch eine völlige Auffüllung erfolgt. Insbesondere scheint dies bei Zr_2ZnN_x und Nb_2ZnC_x der Fall zu sein, wo der Metalloidgehalt x bei ungefähr $\frac{3}{4}$ liegen dürfte, d. h., daß auch die 8a)-Position weitgehend bis zur Idealzusammensetzung $T_8M_4X_3$ aufgefüllt wird.

Anmerkung bei der Korrektur: Die $E9_3$ -Phase Nb—Zn—N wurde neben jener von Nb—Zn—O auch von *H. H. Stadelmaier* (freundliche Mitteilung) aufgefunden.