

Phasen mit Cu_3Au -, bzw. aufgefülltem Cu_3Au -Typ (Perowskit-Carbide)

Von

W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. April 1964)

Durch Sintern der Komponenten in abgeschlossenen Quarzröhrchen werden die Phasen Ce_3In , Ce_3Tl , Ce_3Sn und Ce_3Pb hergestellt. Diese kristallisieren im Cu_3Au -Typ. Derartige Phasen nehmen Kohlenstoff auf unter Bildung von Perowskit-Carbiden. Die Gitterparameter der binären Phasen sowie von Y_3TlC_x , Ce_3InC_x , Ce_3TlC_x , Ce_3SnC_x und Ce_3PbC_x werden ermittelt. Nb_3In , mit β -Wolfram-Typ, läßt sich ohne Druckanwendung auf ähnliche Weise durch Langzeit-Glühen herstellen. Der Gitterparameter dieser Phase ist: $a = 5,277 \text{ \AA}$.

Im Anschluß an die früher beschriebenen Perowskit-Carbide mit Titan als Übergangsmetall wurde bereits auf die Existenz analoger Ce-haltiger Phasen aufmerksam gemacht¹.

Herstellung der Proben

Feilspäne von Yttrium, Cer, Thallium und Blei sowie Pulver von Indium, Zinn und Kohlenstoff (Ruß) wurden in Ansätzen $T:M = 3:1$ und $T:M:C = 2:1:1$ in abgeschlossenen Ampullen (Quarz) zwischen 600 und 850°C (500 — 1000 Stdn.) geglüht*. Es konnte gelegentlich eine starke Reaktionswärme beobachtet werden, in welchem Falle der Probenansatz teilweise aufschmilzt. Im allgemeinen erwiesen sich die so hergestellten Legierungen als gut gesintert und ließen sich von der vollkommen intakt gebliebenen Quarzwand leicht ablösen. Die binären Kombinationen wurden 500 Stdn. bei 600°C , die kohlenstoffhaltigen 150 Stdn. bei 850° und anschließend rd. 1000 Stdn. bei 600°C geglüht. Sämtliche Proben hatten metallisches Aus-

* T = Übergangsmetall, M = Metametall.

¹ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 436 (1964).

sehen und wurden für Pulveraufnahmen (in *Markröhrchen*) unter inerter Flüssigkeit zerkleinert. Insbesondere bei den ternären Legierungen muß jede Berührung mit Luft vermieden werden.

Da von den Perowskit-Carbiden und -Nitriden bekannt ist, daß sich manche aus der binären Wirt-Phase, also aus dem Cu₃Au-Typ, entwickeln, war ein Vergleich der kohlenstoffhaltigen Proben mit der unmittelbaren Nachbarschaft im Zweistoff *T—M* zweckmäßig. Aus Pulveraufnahmen ergab sich außer bei Y—Tl, Y—Pb und Y—Pb—C das Vorliegen einer kubisch dichten Packung bezüglich der Metallatome.

Die Phase Y₃TlC_x. Pulveraufnahmen der Proben gemäß „Y₃Tl“, „Y₃Pb“ und bei Y—Pb—C weisen auf eine Struktur hin, die sich von der hexagonal dichten Packung (vermutlich geordnet) herleitet. Dagegen wurde in der Legierung Y—Tl—C eine kubisch dichte Packung vorgefunden, die einen Gitterparameter von $a = 4,889 \text{ \AA}$ besitzt (Tab. 1). Die Überstrukturlinien für gemischte (*hkl*) lassen unmittelbar auf das Bestehen eines Cu₃Au-Typs für das metallische Wirtgitter schließen. Der Kohlenstoff fällt dabei bezüglich der Streuung nicht ins Gewicht. Es darf nicht verschwiegen werden, daß bei Y₃TlC die Linien mit gemischten Indizes etwas schwächer in Erscheinung treten, als für vollkommene Ordnung zu erwarten wäre. Demnach kann entweder ein Teil Y und Tl statistisch verteilt sein oder eine Verschiebung zu einer Tl-reicheren Zusammensetzung vorliegen. Ein teilweiser Y—Tl-Austausch ist dann auch in diesem Falle anzunehmen. Damit zwangsläufig verbunden dürfte ein Kohlenstoffdefekt sein. Obwohl diese Probe nicht völlig homogen war, sei bemerkt, daß der Kohlenstoff weitgehend zur Reaktion gelangte. Die Begleiterphase entsprach im wesentlichen der hexagonalen Packung „Y₃Tl“.

Die Phasen Ce₃{In, Tl, Sn, Pb}C_x und Ce₃{In, Tl, Sn, Pb}. Ohne zu prüfen, ob hier jeweils die kohlenstoff-haltige Phase kontinuierlich aus der binären *T—M*-Phase entsteht, zeigt Tab. 1 die charakteristischen Unterschiede in den Zellabmessungen im kohlenstoff-freien und kohlenstoff-haltigen Zustand. Die kohlenstoff-haltige Phase hat jeweils einen merklich größeren Gitterparameter, der durch den Einbau der C-Atome in den Ce-Oktaeder zustandekommt. Wegen der nicht genügend verschiedenen Streufaktoren läßt sich bei diesen Phasen von den Überstrukturlinien nur die (321)-Interferenz beobachten.

Vergleichsweise ist die Gitterkonstante von Ce₃TlC_x noch etwas größer als jene von Y₃TlC_x, wenn man sich auf den Parameterunterschied von CeTl (3,893 Å) und YTl (3,751 Å) bezieht². Bemerkenswert ist die Tatsache, wie wenig Ce₃Al (4,980 Å)³, Ce₃In und Ce₃Tl in den Zellab-

² G. Bruzzone und A. F. Ruggiero, Rend. Accad. Lincei **33**, 312 (1962).

³ A. Iandelli, Physical Chem. of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds **1**, Chem. Publ. Co., New York, 1960.

messungen verschieden sind; auch ist auffällig, daß Ce_3Sn und Ce_3Pb jeweils kleiner als die vorher genannten Phasen sind. Ähnliches ist bereits bei AB-Phasen vom CsCl-Typ bekannt; diese Tendenz verstärkt sich offensichtlich in Richtung auf Phasen mit größerem Anteil an Seltenem Erdmetall. Die Ursache hierfür könnte allerdings teilweise in einer Verschiebung der Zusammensetzung liegen. Umgekehrt verhalten sich die Cu_3Au -Typen, wie $CeIn_3$, $CeTl_3$ und $CePb_3$, so, wie man es aus den metallischen Radien erwartet. Die Vergrößerung der Zelle durch Einbau

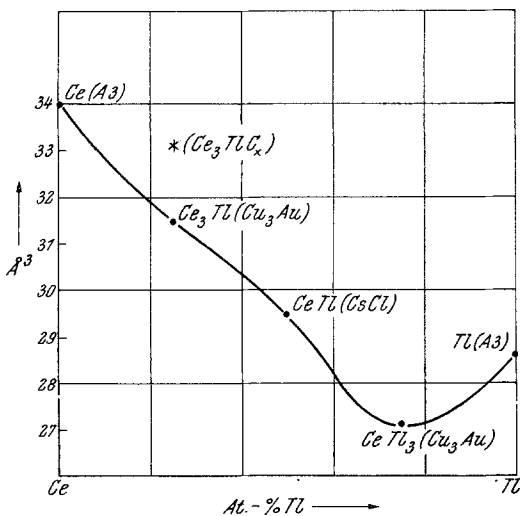


Abb. 1. Atomvolumen der bis jetzt im System: Ce—Tl bekannten Phasen (durch Kurvenzug verbunden)

Tabelle 1. Gitterparameter (in Å) von Phasen mit Cu_3Au - bzw. aufgefülltem Cu_3Au -Typ

Y_3TlC_x	4,88 ₉
Ce_3In	5,02 ₃
Ce_3InC_x	5,10 ₃
Ce_3Tl	5,01 ₁
Ce_3TlC_x	5,09 ₆
Ce_3Sn	4,92 ₉
Ce_3SnC_x	5,10 ₁
Ce_3Pb	4,96 ₄
Ce_3PbC_x	5,11 ₂

von Kohlenstoff wird insbesondere durch Vergleich der Atomvolumina sichtbar. Als Beispiel hierfür ist in Abb. 1 das Atomvolumen für Ce—Tl als glatte Kurve (nicht als gebrochene Linie) aufgetragen. Während die Strukturen von Ce, Ce_3Tl , $CeTl_3$ und Tl durchwegs dichte Packungen darstellen (K. Z. = 12), besitzt $CeTl$ mit CsCl-Typ eine gegenüber diesen

geringere Koordinationszahl (8), was offensichtlich die Ursache dafür ist, daß CeTi ein relativ großes Atomvolumen zeigt. Die kohlenstoff-haltige Phase Ce_3TlC_x besitzt naturgemäß ein wesentlich größeres scheinbares (bezogen auf das metallische Wirtgitter) Atomvolumen.

Bemerkung zum System: Niob—Indium

Nb_3In . Nb — In -Ansätze im Verhältnis von 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 wurden nach derselben Methode, in Quarzampullen eingeschlossen, 500 Stdn. bei 850°C und danach 500 Stdn. bei 750°C gegläht. In allen Proben wurde neben freiem Indium die Phase Nb_3In mit β -Wolfram-Typ einwandfrei nachgewiesen. Selbst in der Probe gemäß Ansatz $\text{Nb}:\text{In} = 3:1$ waren noch geringe Mengen an freiem Indium vorhanden, was darauf schließen läßt, daß die β -W-Phase etwas Nb -reicher ist als Nb_3In . Der Befund über die Bildung dieser Phase steht in Gegensatz zu den Literaturangaben, wonach Nb_3In nur unter hohen Drücken und bei entsprechend hohen Temperaturen entstehen soll⁴. Der Gitterparameter weicht mit $a = 5,277 \text{ \AA}$ nicht erheblich von der durch Hochdruck hergestellten Nb_3In -Phase ab.

⁴ *M. D. Banus, T. B. Reed, H. C. Gatos, M. C. Lavine und J. A. Kafalas, J. Physic. Chem. Solids* **23**, 971 (1962).