

Phasen mit aufgefüllter β -Manganstruktur

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 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. März 1964)

Die Nitride V_3Zn_2N und V_3Ga_2N werden durch Sintern, Nb_3Al_2N durch Heißpressen und Homogenisieren hergestellt. Gitterkonstanten und Parameter dieser im aufgefüllten β -Mangantyp kristallisierenden Phasen werden bestimmt. Die beiden Teilgitter sind gekennzeichnet durch einen oktaederartigen Verband der Übergangsmetalle, wobei jeder Oktaeder ein oder nahezu ein Stickstoffatom aufnimmt, und durch das Gerüst der M -Atome. Die $M-M$ -Verkettung deutet auf eine sp^2 -Hybridisierung, entsprechend einem Winkel $M-M-M$ von $117^\circ 50'$. Die interatomaren Abstände in T_3M_2X -Phasen* von diesem Typ werden diskutiert und mit jenen der binären Carbide und Nitride verglichen.

In einer früheren Mitteilung¹ wurde über die Existenz neuer Komplexnitride berichtet, welche im aufgefüllten β -Mangan-Typ kristallisieren. Nachstehend werden ausführliche Daten und Überlegungen zu dieser Struktur gebracht. Mit Rücksicht auf die hier geordnete, metallische Wirtzelle ist eine genaue Bestimmung der freien Parameter erforderlich. Dabei zeigt sich, daß die Parameter von β -Mangan, die zunächst für die Phase Mo_3Al_2C zugrundegelegt wurden², nur eine Näherung darstellen.

Die Phasen V_3Zn_2N , V_3Ga_2N und Nb_3Al_2N . Die genannten Nitride wurden in den entsprechenden Dreistoffkombinationen aufgefunden, wobei die Probenherstellung in den $V-Zn-N$ - und $V-Ga-N$ -Systemen

* T = Übergangsmetall, M = Metametall, X = Nichtmetall.

¹ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 156 (1964).

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

durch Glühen der Ansätze in abgeschlossenen Quarzröhrchen (700 Stdn. bei 750—850°C) erfolgte. Dagegen wurden die Legierungen: Nb—Al—N durch Heißpressen erhalten, wobei als Ausgangsmaterial Pulver von Niob, NbN und Aluminium dienten. In diesem Falle führte Glühen eines derartigen Gemisches in abgeschlossenen Quarzröhrchen auch nach sehr langen Reaktionszeiten zu keinem nennenswerten Umsatz (lediglich Bildung der Aluminide).

Die Intensitätsberechnung der Pulver-Interferenzen von Nb_3Al_2N und den schon beschriebenen analogen Phasen Nb_3Al_2C , Ta_3Al_2C und Mo_3Al_2C läßt mit den vom β -Mangan übernommenen Parametern bereits eindeutig erkennen, daß die metallische Wirtzelle geordnet ist². Damit im Einklang steht auch die ungefähre Zusammensetzung der Phasen,

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Röntgengichten von β -Mn-Carbiden und -Nitriden der Formel T_3M_2X

T_3M_2X	a (Å)	$\rho_{r\ddot{o}}$ (g/cm ³)
V_3Zn_2N	6,60 ₆	6,85
V_3Ga_2N	6,62 ₀	7,01
Nb_3Al_2N	7,03 ₄	6,61
Nb_3Al_2C	7,07 ₂ —7,07 ₉ *	6,49
Ta_3Al_2C	7,03 ₈	11,59
Mo_3Al_2C	6,86 ₀ —6,86 ₆ *	7,24

* Kleiner Wert gilt für Al-reiche Grenze, großer für Al-arme Grenze.

gemäß T_3M_2X . Gitterkonstanten und Röntgengichten für die angeführten Phasen mit aufgefülltem β -Mangantyp gehen aus Tab. 1 hervor. Ähnlich wie bei Mo_3Al_2C oder Nb_3Al_2C ist auch bei den anderen Vertretern ein Homogenitätsbereich möglich. Das komplexe Niobnitrid besitzt wieder eine kleinere Gitterkonstante als das jeweilige Carbide, stimmt diesbezüglich mit den binären Übergangsmetallcarbiden und -nitriden oder auch z. B. mit den H-Phasen überein.

Zur Festlegung der jeweiligen Parameter eignen sich Intensitätsvergleiche bei V_3Zn_2N und Nb_3Al_2N , weil in diesen, insbesondere für Chromaufnahmen wegen der anomalen Dispersion von Vanadin, eine starke Variation des Streufaktors der beiden Metallkomponenten gegeben ist. Im einzelnen wurde der Parameter der 12zähligen Punktage mit $x_T = 0,205 \pm 0,001$ aus Nb_3Al_2N ermittelt, da hierbei das Streuvermögen von Aluminium wenig ins Gewicht fällt. Aus Interferenzen, bei welchen das Streuvermögen bevorzugt durch die Szählige Punktage bestimmt ist, ergab sich bereits bei Nb_3Al_2N ein vom β -Mangan-Parameter $x = 0,061$ verschiedener x_M -Wert von 0,08. In gleicher Weise zeigt eine genaue Intensitätsbetrachtung, daß für Mo_3Al_2C ebenfalls ein etwas größerer x_M -Wert als jener von Mangan vorliegen muß. In V_3Zn_2N

Tabelle 2. Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen von V_3Zn_2N und Nb_3Al_2N ; CrK_α -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet		$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet		Intensität beobachtet		Intensität berechnet	
	V_3Zn_2N	Nb_3Al_2N	V_3Zn_2N	Nb_3Al_2N	V_3Zn_2N	Nb_3Al_2N	V_3Zn_2N	Nb_3Al_2N
(110)	60,7	53,9	60,1	53,0	m	m-	28,0	15,8
(111)	91,0	80,7	90,2	79,6	ss	m	4,5	19,9
(210)	151,4	133,9	150,3	132,6	ssss	m	0,9	19,8
(211)	182,0	160,5	180,4	159,1	s	ss ⁺	13,4	7,9
(220)	241,9	213,8	240,5	212,2	sss	ss-	1,3	5,1
(221)	271,4	240,1	270,6	238,7	sst	sst	100,0	100,0
(310)	301,9	266,7	300,7	265,2	st	st	59,2	58,0
(311)	332,3	292,5	330,7	291,7	m	m	21,0	20,8
(222)	362,1	319,8	360,8	318,2	sss	sss	2,1	2,8
(320)	391,9	345,9	390,9	344,7	ss	sss	4,3	3,6
(321)	422,3	372,6	420,9	371,3	mst	sss ⁺	28,8	4,2
(400)	482,9	—	481,1	424,3	sss-	—	3,7	0,7
(410)	513,0	452,0	511,1	450,8	s ⁺	sss	9,5	3,3
(322)							2,5	0,3
(411)	542,4	478,4	541,2	477,3	sss	m	1,1	11,9
(330)							0,0	1,4
(331)	572,2	—	571,3	503,9	ss	—	7,1	0,8
(420)	602,7	531,6	601,3	530,4	ss	m	4,2	14,0
(421)	632,1	557,8	631,4	556,9	sss	ss	2,1	5,2
(332)	662,2	584,5	661,5	583,4	sss	s	2,2	10,5
(422)	—	637,5	721,6	636,5	—	ss	0,1	3,7
(430)	—	664,1	751,7	663,0	—	s	0,5	10,6
(431)	782,3	690,4	781,7	689,5	st	st	57,6	32,5
(510)							2,8	1,9
(333)	812,2	717,1	811,8	716,0	mst	s	2,9	3,4
(511)							27,1	8,8
(432)	872,3	769,7	871,9	769,0	sst	sst	41,4	25,3
(520)							59,5	21,8
(521)	902,2	796,0	902,0	795,6	s	m	7,0	15,1
(440)	—	*	962,1	848,6	—	ssss	0,2	1,5
(441)	875,7	—	875,1	—	—	—	0,6	1,2
(522)							14,3	
(433)	901,8	—	901,6	—	m	—	0,1	60,7
(530)							34,2	
(531)	928,3	—	928,2	—	sst	—	—	65,0
(442)	954,7	—	954,7	—	st	—	—	—
(610)	981,2	—	981,2	—	sst	—	—	—

* Linie nicht genau vermeßbar.

läßt sich wiederum x_M mit $0,078 \pm 0,002$ relativ genau ermitteln. Im wesentlichen liegt die Abweichung gegenüber den β -Mangan-Parametern daher im x_M -Wert. In Tab. 2 sind die damit berechneten Intensitäten den beobachteten gegenübergestellt. Die beobachtete Intensitätsfolge von V_3Ga_2N entspricht jener von V_3Zn_2N .

Das Teilgitter der Übergangsmetall-Atome mit den oktaedrisch umgebenen Metalloidatomen ist in Abb. 1 dargestellt. Man sieht, daß jede oktaederartige Baugruppe $[T_6X]$ über deren Ecken mit den nächsten sechs $[T_6X]$ -Gruppen räumlich verknüpft ist. Eine Verknüpfung über Oktaederecken findet sich auch beim Perowskit-Carbid oder -Nitrid vor, doch ist bei diesen die Anordnung einfacher, die $[T_6X]$ -Baugruppe im übrigen ein regulärer Oktaeder.

Das Teilgitter der M -Atome füllt den Raum zwischen dem $\{T_3X\}$ -Verband (1 T -Atom ist jeweils zwei oktaeder-artigen Gruppen gemeinsam).

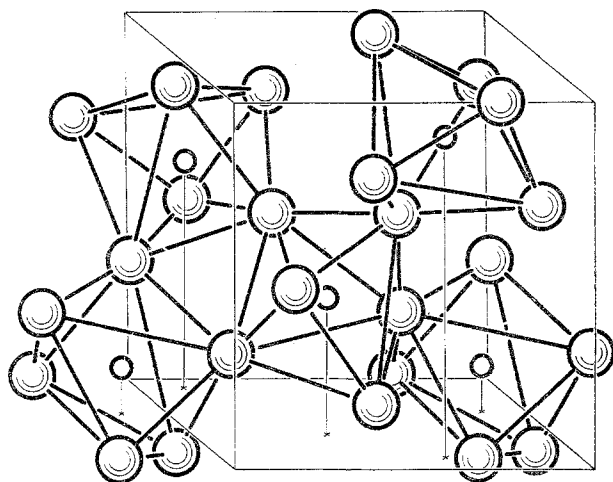


Abb. 1. $[T_6X]$ -Oktaeder-artige Baugruppen im $\{T_3X\}$ -Verband als Teilgitter der Struktur von β -Mn-Carbid und -Nitriden T_3M_2X .

Wie schon von der Struktur des β -Mangans bekannt, treten merklich verschiedene, insbesondere sehr kleine Mn—Mn-Abstände auf. Dies gilt auch für den aufgefüllten, geordneten β -Mangantyp. Wie Tab. 3 zeigt, entsprechen diesen kleinen Atomabständen jene für das Metametal-Teilgitter.

Das Metametal-Teilgitter (gelegentlich auch ein Übergangsmetall der 7a- und 8a-Gruppe*), welches das komplexe Teilgitter des Oktaederverbandes durchdringt, ist durch die enge Nachbarschaft von 3 gleichartigen Atomen ausgezeichnet. Die Al-Atome (oder Zn, Ga) bilden demnach ein räumliches Netzwerk ähnlich wie das Silicium-Teilgitter in

* Bei aufgefüllten β -Manganstrukturen mit zwei Übergangsmetallen ist jedoch bisher kein sicheres Beispiel bekannt, bei dem die beiden Atomsorten geordnet sind. Für die analoge Phase W_3Re_2C nehmen *Ju. B. Kusma, W. I. Lach, W. Ja. Markiw, B. I. Stadnik* und *E. I. Gladyshevski*, Akad. Nauk USSR, Poroschk. Metallurgia **4**, 40 (1963) allerdings für die Wirtzelle eine Ordnung an.

Tabelle 3. Interatomare Abstände in β -Mangan-Carbiden und -Nitriden im Vergleich zur Summe der Atomradien (nach *Goldschmidt*) bzw. im Vergleich zum Abstand $T-X$ in TX -Phasen vom NaCl-Typ

Die verwendeten Parameter sind: $x_T = 0,205$ und $x_M = 0,078$; in der letzten Spalte sind auch noch die entsprechenden Werte für β -Mn ($x_{II} = 0,206$ und $x_I = 0,061$) angeführt. Abstände in Å

	(Zahl der Nachbarn)	V ₃ Zn ₂ N	V ₃ Ga ₂ N	Nb ₃ Al ₂ N	Nb ₃ Al ₂ C	Ta ₃ Al ₂ C	Mo ₃ Al ₂ C	β -Mn
$T-T$	(2)	2,75	2,76	2,92	2,94	2,92	2,86	2,62
	(4)	2,79	2,79	2,97	2,99	2,97	2,89	2,66
	mittel	2,78	2,78	2,96	2,97	2,96	2,88	2,65
	$2 r_T$ (12)	2,72	2,72	2,94	2,94	2,92	2,80	2,62
$T-M$	(2)	2,64	2,65	2,82	2,83	2,82	2,74	2,54
	(2)	2,81	2,82	2,99	3,01	3,00	2,92	2,68
	(2)	2,83	2,84	3,01	3,03	3,01	2,94	2,68
	mittel	2,76	2,77	2,94	2,96	2,94	2,87	2,63
	$r_T + r_M$	2,73	2,75	2,90	2,90	2,89	2,83	2,62
$M-M$	(3)	2,42	2,42	2,57	2,59	2,58	2,51	2,37
	$2 r_M$ (12)	2,74	2,78	2,86	2,86	2,86	2,86	2,62
$M-T$	(3)	2,64	2,65	2,82	2,83	2,82	2,74	2,54
	(3)	2,81	2,82	2,99	3,01	3,00	2,92	2,68
	(3)	2,83	2,84	3,01	3,03	3,01	2,94	2,68
	mittel	2,76	2,77	2,94	2,96	2,94	2,87	2,63
	$r_M + r_T$	2,73	2,75	2,90	2,90	2,89	2,83	2,62
$T-X$	(6)	2,06	2,07	2,20	2,21	2,20	2,14	—
	$T-X$ in	VN:	VN:	NbN:*	NbC:	TaC:	MoC:°	—
		2,08	2,08	2,19	2,23	2,23	2,14	

* $NbN_{0,9}O_{0,1}$; ein reines NbN, sofern stabil, sollte daher einen etwas größeren Abstand Nb—N haben.

° Siehe *E. Rudy, F. Benesovsky und L. Toth, Z. Metallkde.* **54**, 345 (1963); α -MoC_{1-x} besitzt einen merklichen Kohlenstoffdefekt; für eine stöchiometrische Zusammensetzung müßte ebenfalls ein größerer Abstand (Mo—C) zugrundegelegt werden.

α -ThSi₂. Bezüglich der unmittelbaren Umgebung eines Al-Atoms im Al-Teilgitter liegt auch der Vergleich mit den Bor-Teilgittern gemäß einer sp²-Hybridisierung nahe, indem die Winkel Al—Al—Al von 120° wenig abweichen (117°50'). Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß bei β -Mangan selbst, wie auch bei Kombinationen mit zwei Übergangsmetallen, das eben besprochene Teilgitter die extrem kurzen Abstände aufweist, wird eine positive Ladung des gesamten Teilgitters nahegelegt. Dem Oktaederverband käme dann eine negative Ladung zu. Es sei noch aufmerksam gemacht, daß ein Al-Atom außerdem noch drei T -Atome

in relativ kurzem Abstand umgeben, wodurch wiederum ein sehr stark verzerrter Oktaeder entsteht. Die übrigen 6 T -Atome, die zusammen mit den oben genannten sechs Atomen ($3 M + 3 T$) den, wie es gelegentlich

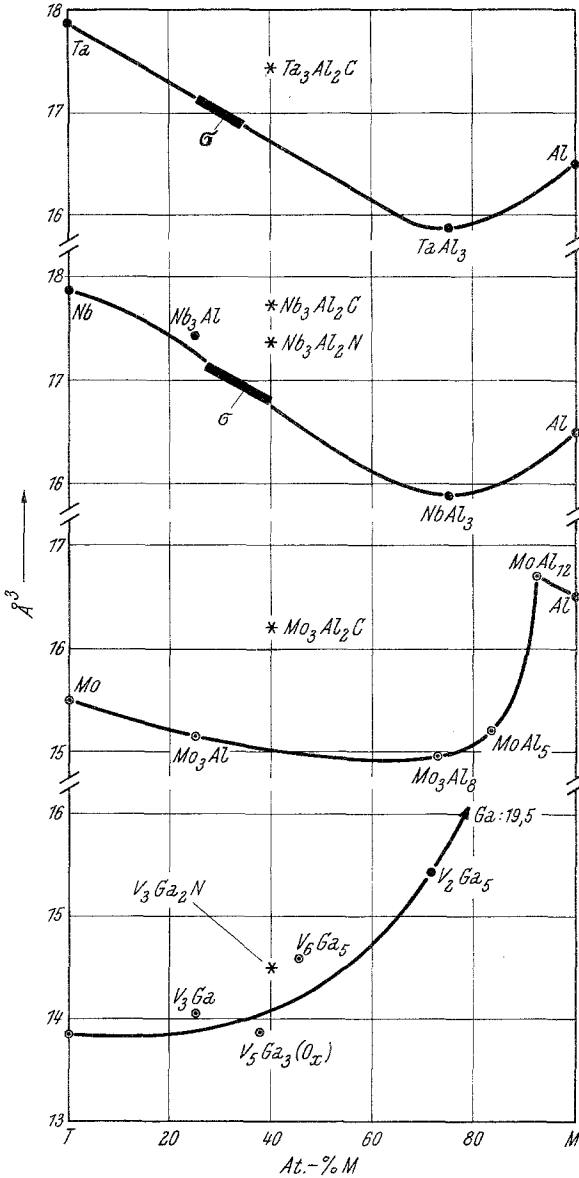


Abb. 2. Atomvolumina in den binären Systemen: V—Al, Nb—Al, Ta—Al und Mo—Al durch Kurvenzug (anstelle gebrochener Linie) dargestellt. Das mit Stern * angegebene Volum bezieht sich auf eine fiktive binäre Phase T_3M_2 , welche gleiche Größe der Elementarzelle wie der aufgefüllte Typ T_3M_2X besitzt

heißt, charakteristischen Polyeder bilden, liegen merklich weiter ab.

Obwohl sich an diesen Überlegungen praktisch nichts ändert, sei bemerkt, daß die freien Parameter bei den verschiedenen Vertretern in ausgefülltem β -Mangantyp nicht vollkommen übereinstimmen müssen.

Die $T-X$ -Abstände sind ähnlich wie bei den H-Phasen in erster Näherung wieder etwa gleich jenen in den entsprechenden binären Monocarbiden oder -nitriden, und weisen ebenfalls wie dort die Tendenz auf, sich etwas zu verkürzen. Wenn man die bei NbN(O) und MoC_{1-x} vorliegenden Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung berücksichtigt, ist die Neigung zur Verringerung der $T-X$ -Abstände im aufgefüllten β -Mangantyp recht allgemein. Sicherlich spielt dabei der Auffüllungsgrad mit eine Rolle, doch dürfte dieser bei den hier besprochenen Vertretern von 1 wenig abweichen. Der Auffüllungsgrad sollte auch, wie schon bemerkt, mit dem Ordnungsgrad zusammenhängen, weil alle Befunde dafür sprechen, daß keine $M-X$ -, sondern nur $T-X$ -Bindungen bestehen.

Da eine unmittelbare Vergleichsphase in dem jeweiligen binären System: $T-M$ fehlt, wurde in Abb. 2 der Gang des mittleren Atomvolumens in Abhängigkeit von der Konzentration an M aufgetragen. Man erkennt aus dem Seilkurven-artigen Verlauf, daß das Volumen der jeweiligen geordneten β -Mangan-Wirtzelle merklich höher liegt, als der binären Zusammensetzung „ T_3M_2 “ auf dieser Kurve entspricht. Die anomalen hohen Werte, wie z. B. bei MoAl_{12} , können unmittelbar mit der Käfigstruktur in Verbindung gebracht werden*. Der Polyederaufbau bedingt hierbei eine erhebliche Sperrigkeit der Struktur.

Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß sogenannte binäre β -Manganphasen praktisch in die Volumkurve fallen, z. B. bei Cu—Si oder Ag—Al. Das ist ein Hinweis dafür, daß bei diesen β -Mn-Phasen keine oder nur sehr wenig Metalloidatome beteiligt sind. Interessant ist auch die Tatsache, daß jeweils eine Komponente der binären β -Mn-Phasen Metametallo oder Silicium ist. Auch fällt die relativ hohe Löslichkeit von β -Mangan für Zn, Al, Ga, In, Ge und Sn auf. Die Frage, ob dabei stets statistische Verteilung bei diesen genannten β -Mangan-Phasen vorliegt und ob diese völlig metalloidfrei sind, ist noch offen.

Dem US-Government danken wir für Unterstützung dieser Arbeit.

* Nach J. W. H. Clare, J. Inst. Met. 28, 232 (1961) liegt die Zusammensetzung mehr bei MoAl_{13} .