

Verbindungen vom Typ $T_5M_3X^*$

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 14. Mai 1964)

Legierungen mit Ansatz $T:M:X = 5:3:1$ werden durch Sintern hergestellt, um die Verbreitung des aufgefüllten Mn_5Si_3 -Typs zu ermitteln. Von etwa 80 bisher daraufhin noch nicht geprüften Dreistoffen werden lediglich die D_{8h} -Phasen $Nb_5Ga_3C_x$, $Nb_5Ga_3N_x$, $Nb_5Ge_3C_x$, $Nb_5Ge_3N_x$, $Ta_5Ga_3C_x$, $Ta_5Ga_3N_x$, $Ta_5Ge_3C_x$, $Ta_5Ge_3N_x$ und $Mo_5Ge_3C_x$ gefunden bzw. bestätigt.

Innerhalb einer weitgehend geschlossenen Klasse von Komplexcarbiden und -nitriden, über welche eine ausführliche Darstellung bereits vorliegt¹, wurde die Verbreitung der T_5M_3X -Phasen mit aufgefülltem Mn_5Si_3 -Typ systematisch untersucht. Diese Phase wird besonders häufig bei Kombinationen mit Silicium als M -Partner angetroffen; es war daher erwünscht, einen Überblick zu erhalten, wie weit auch andere M -Partner befähigt sind, diese Struktur in Gegenwart von Kohlenstoff und Stickstoff aufzurichten. Das Problem ist, wie früher schon bemerkt², auch insofern interessant, als eine Entscheidung, ob Mn_5Si_3 -Phasen als binäre Verbindungen (ohne Nichtmetall) überhaupt existieren, noch ansteht. Ohne Zweifel ist die besagte Phase in den entsprechenden Dreistoffen (also mit C oder N) leichter zu fassen als in T - M -Systemen.

Aus diesem Grunde wurden folgende Kombinationen bei Ansätzen $T:M:X = 5:3:1$ untersucht:

* T = Übergangsmetall, M = Ga, Ge, X = Kohlenstoff, Stickstoff.

¹ H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky, Planseeber. f. Pulvermet. **12**, 31 (1964).

² Vgl. H. Nowotny in: P. A. Beck, Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transitions Elements, J. Wiley and Sons, New York, London (1963).

Ti-(Zn, Cd, Al, In, Tl, As, Sb)-C, N; Zr-(Zn, Cd, In, Tl, As, Bi)-C, N;
 Hf-(Zn, Cd, In, Tl, As, Sb, Bi)-C, N; V-(Zn, Al, Sn, As, Sb)-C, N;
 Nb-(Al, Ga, In, Ge, Sn, Tl, As, Sb)-C, N; Ta-(Al, Ga, Ge, Sn)-C, N;
 Cr-(Al, Ga, As)-C; Mo-(Ga, In, Ge, Sn)-C; Mn-(Al, Ga)-C.

Die Herstellung dieser Proben geschah durch Glühen (1000 Stdn.) der entsprechenden Mischungen der Komponenten (meist Pulver) sowie von T -Carbid bzw. T -Nitrid in abgeschlossenen Quarzampullen. Die Glüh­temperatur betrug bei As-haltigen Ansätzen 600°C , bei Zn- oder Cd-haltigen 750°C und bei allen übrigen 850°C . Der Angriff auf die Quarzröhrchen war, wie meist beobachtet, sehr gering, in der Hauptsache nur bei T -Metallen der 4a-Gruppe bemerkbar. Es bildet sich dabei eine sehr dünne Schicht, die von der Probe leicht entfernbar ist. Gelegentlich tritt jedoch stärkere Reaktion mit SiO_2 oder SiO (beim Einschmelzen gebildet) auf, wodurch z. B. bei Ansätzen im System Ta—Al—N Silicium in die gesinterte Probe eingebracht wird. Die früher erwähnte T 2-Phase „ $\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{N}_x$ “ kommt auf diese Weise zustande³. Es entsteht $\text{Ta}_5(\text{Si}, \text{Al})_3\text{N}_x$ mit vermutlich sehr geringem Stickstoffgehalt. Die Gitterparameter mit: $a = 6,57_2$, $c = 11,92 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,81_3$ stimmen mit jenem Al-reichen Mischkristall $\text{Ta}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ weitgehend überein, der im Dreistoff: Ta—Al—Si beobachtet wurde⁴. Diese Phase entspricht somit mehr einem Silicid als einem Komplexnitrid.

Ternäre Carbide und Nitride mit aufgefüllter Mn_5Si_3 -Struktur

Einige der hier untersuchten Phasen vom Typ $T_5M_3(X)$ sind in der Literatur bereits beschrieben^{5, 6, 7} bzw. schon früher gefunden worden⁸. Allerdings wurde im allgemeinen keine systematische Untersuchung bezüglich der Art und Menge der Metalloid-Komponente (Stabilisator) durchgeführt.

In nachstehender Tab. 1 sind die Gitterkonstanten der Stickstoff- und Kohlenstoff-haltigen $\text{T}_5(\text{Ga}, \text{Ge})_3(\text{C}, \text{N})_x$ gegenübergestellt.

Erstmals ausgewertet sind die Daten von $\text{Mo}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ (Tab. 2) sowie jene von Nitriden. Die stabilisierten D 8_3 -Phasen weisen in der Regel einen ausgedehnten, homogenen Bereich auf, weshalb die in

³ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **95**, 156 (1964).

⁴ H. Nowotny, Ch. Brukl und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **92**, 116 (1961).

⁵ E. Parthé und J. T. Norton, *Acta crystallogr.* [Kopenhagen] **11**, 14 (1958).

⁶ K. Schubert, K. Frank, R. Gohle, A. Maldonado, H. G. Meissner, A. Raman und W. Rossteutscher, *Naturwissensch.* **50**, 41 (1963).

⁷ H. Nowotny, A. W. Searcy und J. E. Orr, *J. Physic. Chem.* **60**, 677 (1956).

⁸ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **94**, 844 (1963).

Tab. 1 angegebenen Gitterkonstanten nicht repräsentativ sind. In der Hauptsache stehen die mit den angeführten Parametern charakterisierten Phasen mit dem Monocarbide im Gleichgewicht. Eine Änderung der Zellkonstanten erfolgt nicht nur durch die Menge an eingebautem Nichtmetall, sondern auch durch T/M -Austausch. Trotzdem herrscht die Tendenz vor,

Tabelle 1. Gitterkonstanten und Röntgengichte von $T_5(\text{Ga, Ge})_3(\text{C, N})_x$ -Phasen

Phase	Gitterkonstante in Å			Literatur
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	
$\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$	7,72	5,27	0,682	8
$\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{N}_x$	7,69 ₆	5,31 ₀	0,689 ₉	diese Arbeit
$\text{Nb}_5\text{Ga}_3(\text{O})$	7,73 ₅	5,26	0,68 ₀	6
$\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$	7,62 ₈	5,39	0,707	diese Arbeit
$\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$	7,66—7,71 ₈	5,25—5,37 ₀	0,685—0,695 ₈	7
$\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{N}_x$	7,60 ₀	5,37	0,707	diese Arbeit
$\text{Ta}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$	7,66 ₁	5,28 ₀	0,689 ₂	8
$\text{Ta}_5\text{Ga}_3\text{N}_x$	7,64 ₆	5,27 ₄	0,689 ₇	diese Arbeit
$\text{Ta}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$	7,58 ₆	5,21 ₇	0,687 ₇	8
$\text{Ta}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$	7,58 ₁	5,23 ₅	0,690	5
$\text{Ta}_5\text{Ge}_3\text{N}_x$	7,58 ₁	5,15	0,679	diese Arbeit
$\text{Mo}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$	7,36 ₉	5,04 ₇	0,685 ₀	diese Arbeit

daß die Nitride jeweils kleinere Zellvolumina aufweisen als die entsprechenden Carbide, was in Anbetracht der vergleichbaren Ansätze nicht überraschend ist. Lediglich bei $\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$ und $\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{N}_x$ war das Nitrid sicher Niob-reicher. Eine analoge Regelmäßigkeit wurde bereits früher bei den H-Phasen sowie beim aufgefüllten β -Mangantyp beobachtet und entspricht dem Verhalten der binären Übergangsmetallcarbide bzw. -nitride.

Obwohl der homogene Bereich der einzelnen D 8₈-Phasen nicht genau bekannt ist, dürfte eine starke Änderung des Verhältnisses T/M durch Einführung eines Nichtmetall in obigen Beispielen nicht erfolgt sein. Die Unterschiede in den Gitterkonstanten sind daher weniger eine Folge eines höheren M -Gehaltes als viel mehr durch Natur und Menge des Nichtmetalls bedingt.

In diesem Zusammenhang muß allerdings auf die Parameter von $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ und $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{N}_x$ aufmerksam gemacht werden, die sich durch einen großen c/a -Wert $\left(0,707 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ auszeichnen. Auf dieses besondere Achsenverhältnis ist bereits früher eingegangen worden, weil mit diesem Wert die Strukturverwandtschaft zwischen D 8₈-Typ und T 1 bzw.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von $Mo_5Ge_3C_x$
CrK α -Strahlung ($x_{Mo} = 0,238$, $x_{Ge} = 0,598^9$)

hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
(100)	32,2	—	0,8	—
(110)	96,6	—	0,6	—
(200)	128,9	—	1,5	—
(111)	148,2	—	0,5	—
(002)	206,0	206,8	6,4	s
(210)	225,5	226,5	16,2	m
(102)	238,3	239,8	7,7	s
(211)	277,0	278,0	47,3	ssst
(300)	290,0	290,8	16,4	m
(112)	302,7	303,3	32,4	st
(202)	334,9	335,9	2,4	sss
(220)	386,6	—	0,7	—
(310)	418,8	419,9	1,5	sss
(212)	431,6	—	0,4	—
(221)	438,1	439,0	2,9	ss
(311)	470,3	471,1	3,7	s—ss
(302)	496,0	—	0,2	—
(400)	515,5	516,6	1,3	ss—sss
(113)	560,2	—	0,1	—
(222)	592,6	592,8	9,8	m—s
(320)	612,1	—	0,3	—
(312)	624,9	625,4	1,1	ssss
(321)	663,6	664,2	5,7	s
(410)	676,6	677,2	9,0	m—s
(213)	689,1	690,3	18,6	st
(402)	721,5	722,1	11,8	m
(411)	728,1	—	0,0	—
(500)	805,4	805,9	5,2	s
(322)	818,2 _l	822,9	3,7 _l	m diff.
(004)	824,2 _l	—	10,8 _l	—
(223)	850,2	850,8	3,0	ss
(104)	856,4	—	0,1	—
(330)	869,9	—	0,2	—
(313)	882,4 _l	—	4,7 _l	—
(412)	882,6	882,6	3,7 _l	s
(420)	902,1	902,1	12,9	m
(114)	920,8	—	0,2	—
(331)	921,4	921,7	21,4	st
(204)	953,0 _l	—	1,1 _l	—
(421)	953,6 _l	953,6	4,3 _l	ss

T 2 zum Ausdruck kommt⁹. Der Wert $c/a = \frac{1}{\sqrt{2}}$ bedeutet demnach eine Erhöhung der symmetrieverhältnisse; man erkennt dies be-

⁹ E. Parthé, B. Lux und H. Nowotny, Mh. Chem. **86**, 859 (1955).

sonders deutlich an der Koinzidenz der $(30\bar{3}0)$ - und $(11\bar{2}2)$ -Interferenz. Unter den verschiedenen Ansätzen befinden sich aber auch solche, wo der c/a -Wert etwas kleiner als $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ist. Daher ist anzunehmen, daß es sich nur um zufällige Koinzidenzen handelt.

Versuche, die entsprechenden Phasen in den übrigen Systemen, die oben angeführt sind, zu synthetisieren, verliefen trotz Variation der Herstellungsbedingungen negativ. Allerdings wurden keine *typischen* Druckreaktionen ausgeführt.

Dem US-Government danken wir für Unterstützung.