

Die H-Phasen Ti_2TiC , Ti_2PbC , Nb_2InC , Nb_2SnC und Ta_2GaC

Von

W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

(Eingegangen am 7. Januar 1964)

Die Verbindungen Ti_2TiC , Ti_2PbC , Nb_2InC , Nb_2SnC und Ta_2GaC werden hergestellt. Die Bestimmung der Kristallstruktur zeigt Isotypie mit Cr_2AlC (H-Phase).

Nachstehend erfolgt eine Auswertung der röntgenographischen Daten weiterer H-Phasen, deren Existenz bereits in einer früheren Mitteilung¹ erwähnt wurde. Die Herstellungsbedingungen für die H-Phasen Ti_2TiC , Ti_2PbC , Nb_2InC , Nb_2SnC und Ta_2GaC gehen aus Tab. 1 hervor. Wie schon beschrieben, erfolgte das Sintern der feinteiligen Ansätze in geschlossenen Quarzröhrchen. Es sei noch hinzugefügt, daß eine homogene Phase Ta_2GaC nur erhalten werden konnte, wenn nach einer ersten Glühung des Ansatzes das sodann gepulverte Material kaltgepreßt und erneut geglüht wurde.

Die röntgenographische Prüfung der so hergestellten Proben ergab in jedem Falle das Vorhandensein der entsprechenden H-Phase.

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen für H-Phasen

Probe	Einwaage (g-Atom bzw. g-Mol)	Glühtemp. (°C)	Glühdauer (Std.)
Ti—Ti—C	1 TiC + 1 Ti + 1 Ti	850	600
Ti—Pb—C	1 TiC + 1 Ti + 1 Pb	850	600
Nb—In—C	1 NbC + 1 Nb + 1 In	850	900
Nb—Sn—C	1 Nb ₂ C + 1 Sn	850	900
Ta—Ga—C	1 TaC + 1 Ta + 1 Ga	850	900 + 700

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

Die Phasen Ti_2TiC und Ti_2PbC

Bei Pb-haltigen Ansätzen hat man im allgemeinen die mögliche Bildung von Pb-Silikat bei Verwendung von Quarzampullen zu beachten. Es zeigte sich jedoch, daß bei der Kombination Ti—Pb—C Blei genügend rasch vom Titan aufgenommen wird. Dadurch wird die Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Quarz so stark herabgesetzt, daß selbst nach 600 Std. Glühdauer kein merklicher Angriff erfolgt. Auf diese Weise lassen sich einwandfreie Ti—Pb—C-Proben ohne Heißpressen herstellen.

Tabelle 2. Gitterkonstanten und Röntgendichten (für die Idealzusammensetzung T_2MC) von H-Phasen

Phase	a (Å)	c (Å)	c/a	$\rho_{r\ddot{o}}$ (g/cm ³)
Ti_2InC	3,13 ₂	14,06	4,49 ₀	6,19
Ti_2TiC	3,15 ₈	13,98	4,42 ₆	8,59
Ti_2SnC	3,16 ₃ *	13,67*	4,32 ₈ *	6,35*
Ti_2PbC^{**}	3,20 ₉	13,81	4,30 ₂	8,49
Nb_2InC	3,17 ₂	14,37	4,53 ₀	8,29
Nb_2SnC	3,24 ₅	13,77	4,24 ₃	8,37
Ta_2GaC	3,10 ₄	13,57	4,37 ₁	13,01

* Diese Werte sind genauer als die früher angegebenen.

** Homogener Bereich; für Ti-reichere Probe (Ansatz gemäß 3:1:1) sind die Gitterkonstanten $a = 3,174$; $c = 13,98$ und $c/a = 4,40_5$.

Pulveraufnahmen der Proben von Ti_2TiC und Ti_2PbC (in *Markröhrchen*) lassen neben dem Muster der H-Phase nur äußerst geringe Mengen an TiC erkennen; von diesem Begleiter ist die (200)-Interferenz gerade noch sichtbar. Die Gitterkonstanten sind in Tab. 2 angeführt. Der Parameter z wurde für Ti_2PbC gesondert berechnet, weil bei diesem Beispiel ganz andere Streuverhältnisse vorliegen als bei früher ausgewerteten Aufnahmen von H-Phasen. Zudem tritt bei Ti_2TiC und Ti_2PbC insofern eine Besonderheit auf, als die Zellabmessungen auf relativ kurze Abstände für Ti—Ti und Pb—Pb führen. Bemerkenswert ist der geringe Unterschied in a und c für Ti_2TiC und Ti_2PbC einerseits und den Werten für die analogen Verbindungen Ti_2InC^2 und Ti_2SnC^3 andererseits, bei jeweils etwa gleichem c/a -Verhältnis. Diese Phasen wurden ebenfalls zur Gegenüberstellung in Tab. 2 aufgenommen. Da eine so starke Kontraktion von Ti- bzw. Pb-Atomen nicht ohneweiters zu begründen ist, sollte die Ausbildung einer Defektstruktur erwogen werden. Eine weitere Möglichkeit, diese kurzen Ti—Ti- und Pb—Pb-Abstände zu deuten, läge in einem partiellen Austausch von Blei und Titan. Diese Möglichkeiten können naturgemäß auch in Kombination auftreten, was eine

² W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 1201 (1963).

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

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von Ti_2PbC :
CuK α -Strahlung, keine Absorptionskorrektur

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ berechnet	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
(002)	13,0	12,4	205	mst
(004)	51,0	49,9	80	m
(100)	78,8	76,9	95	m
(101)	81,6	80,0	155	mst
(102)	90,9	89,3	58	s
(103)	106,5	104,9	435	sst
(006)	114,7	112,2	80	m
(104)	129,6	126,8	22	ss, diff.*
(105)	157,0	154,8	53	s+
(106)	191,5	190,1	66	m
(008)	210,1	199,5	9	sss
(107)	232,7	229,6	39	st
(110)		230,7	90	
(112)	245,5	243,1	33	s
(108)	278,8	276,4	5	ssss
(114)	283,8	280,6	39	s
(200)	312,7	307,6	11	s, diff.
(201)		310,7	21	
(0010)		311,6	5	
(202)	323,2	320,0	8	sss
(109)	332,4	329,4	68	mst
(203)	338,0	335,7	66	mst
(116)	346,3	342,9	79	mst+
(204)	360,3	357,5	5	sss
(205)	389,2	385,5	13	s, diff.
(1010)		388,5	7	
(206)	422,6	419,8	17	ss—s
(118)	433,0	430,2	15	ss—s
(0012)	451,2	448,7	10	ss
(1011)	454,7	453,9	9	ss
(207)	462,5	460,3	13	ss—s
.
.
.
.
.
(1016)	875,3	874,6	6	ss
(308)	892,1	891,6	18	s—
(2111)	915,5	915,4	26	s+
(2014)	919,3	918,4	6	ss**
(220)	923,4	922,9	43	m
(222)	935,4	935,3	22	s
(224)	972,8	972,8	48	m+
(1017)	977,6	977,5	24	s
(2112)	987,0	987,1	84	st

* Koinzidenz $TiC_{(200)}$.** Koinzidenz α_2 von $\{2111\}$.

gegenüber der idealen Zusammensetzung abweichende Formel nach sich zieht. Eine Auswertung der Pulveraufnahme von Ti_2PbC ist aus Tab. 3 ersichtlich. Eine Intensitätsbetrachtung ergab, daß die Linien $(10\bar{1}5)$ und $(10\bar{1}6)$, welche auf geringe Änderung des z -Parameters unempfindlich sind, deutlich verschieden sind. Da für diese Ebenen auch ein spezifischer Habitus einfluß nicht erwartet werden kann, muß das Streuvermögen auf den Pb-Positionen herabgesetzt oder jenes der Ti-Positionen hinaufgerückt werden. Die zuletzt genannte Maßnahme ist

Tabelle 4. Abstände Ti—C in H-Phasen und in TiC

Phase	Ti—C (Å)
Ti_2AlC	2,12
Ti_2InC	2,14
Ti_2GeC	2,10
Ti_2SnC	2,14
Ti_2PbC	2,16
TiC	2,16

andererseits mit dem vergleichsweise kleinen Zellvolumen nicht vereinbar. Beste Übereinstimmung für $(10\bar{1}5)$ und $(10\bar{1}6)$ findet man unter Annahme von $\Psi_{0,85 Pb}$. Damit lassen sich mit dem Parameter $z = 0,080$ sämtliche Interferenzen bezüglich beobachteten und berechneten Intensitäten gut in Einklang bringen. Mit Rücksicht auf die zu starke Verschiebung in der

Zusammensetzung bei Annahme einer reinen Pb-Defektstruktur wird einer Formulierung $(Ti_{1,97} Pb_{0,03})(Pb_{0,90} Ti_{0,03})C_{1-x}$ der Vorzug gegeben. Ähnliches gilt auch für die Phase Ti_2TiC . Damit werden die Abstände Ti—Ti und Pb—Pb zwanglos erklärt. Darüber hinaus kann man auch den hier etwas größeren Abstand Ti—C (vgl. Tab. 4) verstehen, da durch Substitution von Ti durch Pb die aus Atomen des Übergangsmetalls gebildeten Oktaeder vergrößert werden. Mit dem Austausch von Ti bzw. Pb gegen Titan wird ein Kohlenstoffdefekt Hand in Hand gehen.

Die Phasen Nb_2InC und Nb_2SnC

Die Bildung der H-Phase Nb_2InC ist bemerkenswert, weil Kombinationen im Zweistoff Nb—In besonders träge reagieren. Ferner sollte man erwarten, daß bei Ansätzen Nb—In—C die Reaktion: $NbC + Nb = Nb_2C$ die Beteiligung von Indium noch mehr zurückdrängt. Möglicherweise bildet nun Nb_2C dabei eine Zwischenstufe, indem Indium topochemisch mit diesem reagiert. Oktaederschichten von Niob, die von Kohlenstoff aufgefüllt sind, liegen in Nb_2C bereits vor. Es muß sich lediglich eine jeweils dicht gepackte Indiumschicht dazwischenschieben. Diese Auffassung wird unterstützt durch die Tatsache, daß sich die a -Achse von Nb_2C einerseits und jene von Nb_2AlC^3 oder Nb_2GaC^4 nur geringfügig unterscheiden. Ähnliches gilt auch für entsprechende H-Phasen mit

⁴ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 178 (1964).

Vanadium und Tantal. Die c -Achse setzt sich dann in grober Näherung aus: $2 c_{Nb_2C} + \frac{2}{3} a_{Metametal} \sqrt{2}$ zusammen*, was im Fall von Nb_2InC einen Wert von $14,4 \text{ \AA}$ ergibt und mit dem experimentellen vorzüglich übereinstimmt. Die Gitterkonstanten sind wieder aus Tab. 2 zu ersehen. Der z -Parameter wurde hier nicht ermittelt, doch wird dieser auf Grund der Ergebnisse an den bisher beobachteten H-Phasen bei $z = 0,086$ liegen.

Probenansätze aus NbC , Nb und Sn , die einer Heißpressung unterworfen wurden, zeigten nach etwa 30stdg. Glühen bei $850^\circ C$ lediglich Nb_2C und Zinn. Erst in der Folge tritt, wie oben angedeutet, die Umsetzung von $Nb_2C + Sn$ zu Nb_2SnC auf. Die Gitterkonstanten von Nb_2SnC findet man in Tab. 2. Bezüglich des z -Parameters gilt das gleiche wie bei der vorher genannten Phase. Nb_2SnC könnte im Hinblick auf die Supraleitung interessant sein, weil einerseits Nb -Stannide einen hohen Sprungpunkt aufweisen, andererseits auch NbC supraleitend ist.

Die Phase Ta_2GaC

In dieser H-Phase tritt eine ähnliche Erscheinung auf, wie sie bereits für Hf_2PbC beschrieben wurde⁵. Es wird nämlich im Pulverdiagramm für Reflexe mit großem l , insbesondere für $(10\bar{1}6)$, $(10\bar{1}9)$, (00012) und ähnliche, wieder ein diffuser Liniencharakter festgestellt. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der Ausbildung einer Transpositionsstruktur, was wahrscheinlicher ist als das Auftreten von „stacking faults“. Wegen der Zellabmessungen wird auf Tab. 2 verwiesen.

Es gelang auch nach extrem langer Glühoperation nicht, die analoge $Ta-In-C$ -Phase zu erhalten. Ähnliches scheint auch von $Ta-Sn-C$ -Kombinationen zu gelten, obwohl Ta_2C entsteht.

Dem US-Government wird für Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

* $a_{Metametal} \sqrt{2} = 4r$ ($r = \text{Atomradius}$)

⁵ *W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, J. Less Common Metals*, eingereicht.