

Die Kristallstruktur von Ti_3InC , Ti_3InN , Ti_3TiC und Ti_3TiN

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 17. Februar 1964)

Die ternären Phasen Ti_3InC , Ti_3InN , Ti_3TiC und Ti_3TiN werden aus TiC (TiN) und den metallischen Komponenten hergestellt. Diese Verbindungen sind mit den Perowskit-Carbiden (-Nitriden) isotyp.

Ein neues Perowskit-Carbid, nämlich Ti_3AlC , wurde kürzlich beschrieben¹. In der Folge haben wir nach weiteren: T—M—X-Phasen mit Perowskit-Typ gesucht. Von Ansätzen gemäß T_3MX in den Systemen: {Ti, Zr, Hf, V, Nb, Cr} — {Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb} — {C, N} konnten bisher mit Sicherheit nur bei Kombinationen mit Titan derartige Perowskit-Carbide bzw. -Nitride beobachtet werden.

Die Probenherstellung erfolgte durch Sintern in abgeschlossenen Quarzröhrchen (600 Stdn. bei 750°C). Die Ausgangsstoffe waren: Pulver von Monocarbid, Mononitrid, Titan und Indium sowie Feilspäne von Thallium. Die Ansätze lagen bei einem atomaren T—M—X-Verhältnis von jeweils 3:1:1 und 5:3:1. Die röntgenographische Untersuchung der so hergestellten Legierungen ergab für den Ti-reichen Ansatz bei Ti—In—C, Ti—In—N und Ti—Tl—C ein Gemenge von Perowskit-Carbid (-Nitrid) und H-Phase. Bei der Kombination Ti—Tl—N war dagegen in der Hauptsache das Perowskit-Nitrid neben Spuren TiN und weiteren sehr geringen Mengen an anderen nicht identifizierten Phasen zu erkennen.

Bei Proben gemäß Ansatz 5:3:1 bildet sich bei den Systemen: Ti—In—C {N} wieder bevorzugt die stabile H-Phase; dagegen findet man bei: Ti—Tl—C {N} die Perowskit-Phase als Hauptanteil neben freiem Thallium.

¹ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **95**, 319 (1964).

Die Auswertung von Pulveraufnahmen der Phasen: Ti_3InC , Ti_3InN , Ti_3TiC und Ti_3TiN führt zu den in Tab. 1 angegebenen Gitterparametern:

Tabelle 1. Gitterparameter und röntgenographische Dichte von Ti_3InC , Ti_3InN , Ti_3TiC und Ti_3TiN

	a (Å)	ρ (g/cm ³) berechnet
Ti_3InC	4,199	6,06
Ti_3InN	4,190	6,15
Ti_3TiC	4,20 ₉	8,02
Ti_3TiN	4,191	8,16

Tabelle 2. Auswertung einer Pulver-Aufnahme von Ti_3TiN (Perowskit-Typ); $CuK\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \delta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \delta$ berechnet	Intensität beobachtet	Intensität berechnet
(100)	34,3	33,8	st	86
(110)	68,2	67,7	sst	110
(111)	102,1	101,5	sst ⁺	144
(200)	136,0	135,3	st	80
(210)	169,6	169,2	m	45
(211)	204,2	203,0	m	45
(220)	271,4	270,6	st	55
(300)}				
(221)}	305,4	304,5	s	22
(310)	338,7	338,3	ss	19
(311)	373,1	372,2	st	56
(222)	406,6	406,0	ss	18
(320)	440,3	439,8	sss	10
(321)	474,6	473,6	s	24
(400)	541,8	541,3	sss	9
(410)}				
(322)}	575,3	575,1	ss	16
(411)}				
(330)}	609,6	609,0	ss-	14
(331)	643,0	642,8	m	31
(420)	676,9	676,6	m	35
(421)	711,0	710,5	ss	16
(332)	744,5	744,3	sss	10
(422)	812,3	812,0	m	43
(500)}				
(430)}	845,9	845,8	sss	13
(431)}				
(510)}	879,9	879,6	m	45
(333)}				
(511)}	913,6	913,5	st	76
(432)}				
(520)}	981,1	981,1	sst	94

Als Beweis für die Struktur wird Tab. 2 angeführt, aus welcher die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten für Ti_3TiN hervorgeht.

Wie auch bei anderen Perowskit-Carbiden bzw. -Nitriden sind die Gitterparameter von der Natur des Metametalls nicht sehr stark beeinflusst. Allerdings sei bemerkt, daß Abweichungen von der Idealformel T_3MX möglich sind. Einerseits dürfte wie bei vielen Phasen dieses Typs ein Metalloidunterschub gemäß T_3MX_{1-x} vorliegen, andererseits kann ähnlich wie bei manchen H-Phasen [z. B. in den Systemen $Ti-Tl(Pb)-C$] auch ein teilweiser Austausch M/Ti erfolgen, so daß die Zusammensetzung in obigem Falle etwas Titan-reicher ist. Ähnlich wie bei den einfachen Carbiden und analogen Nitriden sowie bei den H-Phasen weisen Ti_3InC und Ti_3TiC wieder einen größeren Gitterparameter als die entsprechenden Nitride auf.

Vermutliche analoge Phasen konnten auch bei $Ce-In-C$, $Ce-Tl-C$, $Ce-Sn-C$ und $Ce-Pb-C$ gefaßt werden. Diese liegen wieder auf der Cer-reichen Seite des jeweiligen Dreistoffs und lassen röntgenographisch das Muster des Wirtgitters Cu_3Au eindeutig erkennen. Es ist allerdings noch nicht geprüft, ob und wieviel Kohlenstoff bei diesen Phasen beteiligt ist; doch ist von den Perowskit-Carbiden bekannt, daß diese auch aus der binären Phase T_3M durch sukzessive Aufnahme von Metalloidatomen entstehen können. Im übrigen existiert eine Phase Ce_3Al mit Cu_3Au -Typ².

Das US-Government hat diese Arbeit unterstützt, wofür wir unseren Dank sagen.

² A. Iandelli, in: The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic compounds, Vol. I. Chemical Publishing Co., New York 1960.