

Strukturchemische und magnetochemische Untersuchungen an Komplexcarbiden

Von

E. Reiffenstein, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

(Eingegangen am 13. Mai 1966)

Mit 5 Abbildungen

Der Metall—Metall-Austausch in Komplexcarbiden wird röntgenographisch und magnetochemisch untersucht. Das β -Mn-Carbid $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ ist bis $\text{MoCr}_2\text{Al}_2\text{C}$ homogen, die Mischphase weist auf antiferromagnetisches Verhalten hin. Im η -Carbid $\text{Nb}_3(\text{Cr}, \text{Al})_3\text{C}$ besetzen die Cr-Atome zuerst die 16 d) und erst dann die 32 e) Lage. Geringe Cr/Al-Substitution führt zu spontaner Magnetisierung (Temperatur des flüssigen Stickstoffs) in den η -Phasen $\text{Nb}_3(\text{Cr}, \text{Al})_3\text{C}$ und $\text{Ta}_3(\text{Cr}, \text{Al})_3\text{C}$. Chrom ist der Träger des Magnetismus, während sich der Oktaederverband $\{\text{Nb}_6\text{C}\}$ oder $\{\text{Ta}_6\text{C}\}$ ähnlich wie in den einfachen Carbiden verhält.

Complex carbides have been examined with respect to metal—metal substitution by means of X-ray and magnetic measurements. The solid solution $\text{Mo}_{3-1}\text{Cr}_{0-2}\text{Al}_2\text{C}$ having β -Mn-carbide type exhibits antiferromagnetic behavior. Within the η -carbide of formula $\text{Nb}_3(\text{Cr}, \text{Al})_3\text{C}$ the Cr-atoms are filling the 16 d) position first, followed by a filling of the 32 e) position. Minor Cr/Al-substitution leads to spontaneous magnetization (at the temperature of liquid nitrogen) for the η -carbide phases $\text{Nb}_3(\text{Cr}, \text{Al})_3\text{C}$ and $\text{Ta}_3(\text{Cr}, \text{Al})_3\text{C}$. This is due to the presence of chromium atoms while the octahedral framework $\{\text{Nb}_6\text{C}\}$ or $\{\text{Ta}_6\text{C}\}$ behaves similar as is the case in binary carbides.

Mit den vor kurzem aufgefundenen Komplexcarbiden¹ erhebt sich die Frage, in welcher Weise die Ordnung der Metallpositionen durch weitere T -Partner beeinflusst wird. Da die Möglichkeit verschiedener

¹ E. Reiffenstein, H. Nowotny und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **96**, 1543 (1965).

Anordnungen mit der Anzahl der Metallkomponenten rasch wächst, wurde neben der strukturehemischen Betrachtung versucht, das magnetochemische Verhalten zur Aufklärung mit heranzuziehen.

β-Mn-Carbid-Phasen. Eine derartige Prüfung erfolgte bei der $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ -Phase, in welcher sich Molybdän durch Vanadin, Chrom und Mangan, wie die Änderung des Gitterparameters in Abb. 1 zeigt, zum Teil in erheblicher Menge ersetzen läßt (Glühtemp. 1200°C). Da insbeson-

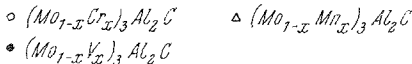
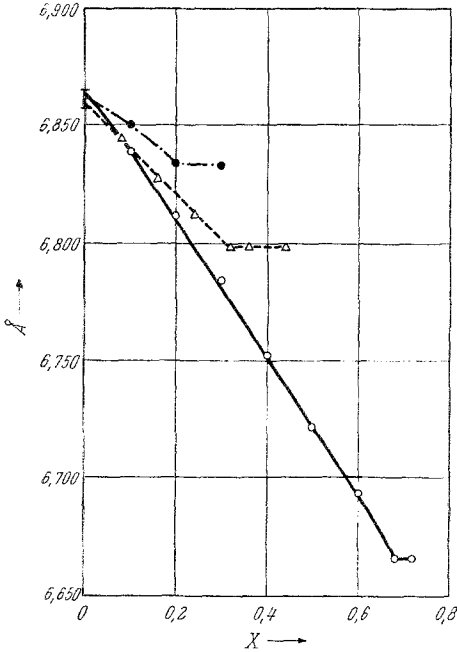


Abb. 1

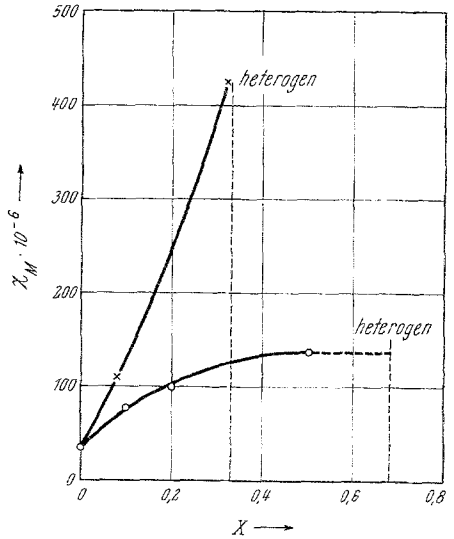


Abb. 2

Abb. 1. Verlauf der Gitterparameter für $(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}_2\text{C}$, $(\text{Mo}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2\text{C}$ und $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{Al}_2\text{C}$. $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ besitzt einen schmalen Homogenitätsbereich in Richtung Mo—Al-Austausch

Abb. 2. Suszeptibilität (Formelgewicht) der Mischphasen $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{Al}_2\text{C}$ und $(\text{Mo}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2\text{C}$

dere Chrom bis zu zwei Drittel Molybdän zu ersetzen vermag, kann für ein angenommenes „ $\text{Cr}_3\text{Al}_2\text{C}$ “ ein Gitterparameter von: $a = 6,575 \text{ \AA}$ extrapoliert werden. Die Parameteränderung von $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ durch Vanadin, Chrom und Mangan folgt dem zu erwartenden Radienverhältnis. Da $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ einen im Gitterparameter erkennbaren Mo/Al-Austausch aufweist, erfolgt die Mischphasenbildung mit Vanadin, Chrom und Mangan nicht genau beim gleichen Mo/Al-Verhältnis. Aus Abb. 1 kann man schließen, daß zumindest bei Mangan eine Substitution auf der Al-reichen Seite stattfindet. Dagegen gelang es nicht, Molybdän durch Niob auszutauschen, obwohl ein analoges β -Mn-Carbid

Nb_3Al_2C besteht; das heißt, diese isotypen Phasen sind bei obigen Bedingungen praktisch nicht mischbar.

Magnetochemische Messungen wurden bisher nur an β -Mn-Phasen, also Nichtmetall-frei, durchgeführt; allerdings ist dabei die eventuelle

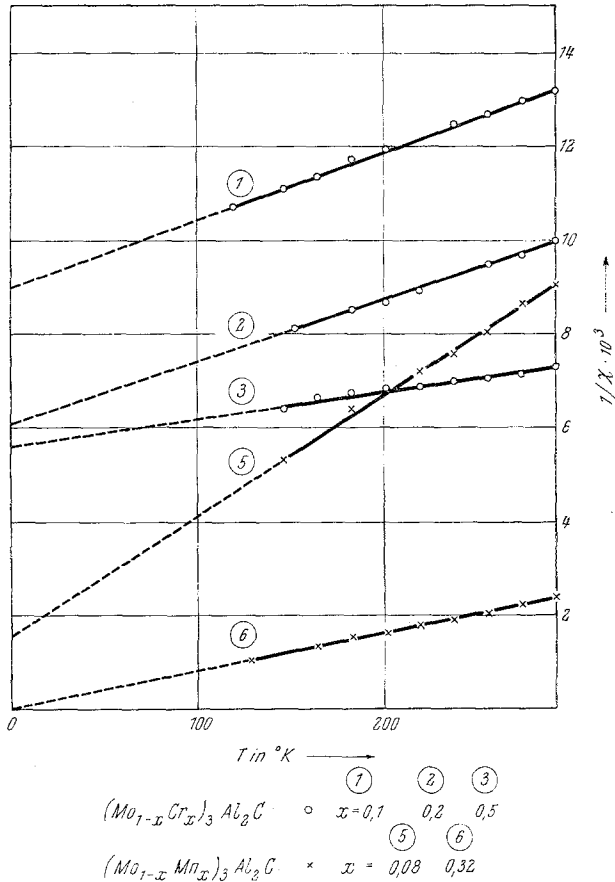


Abb. 3. Suszeptibilität von β -Mn-Carbiden in Abhängigkeit von der Temperatur ($1/\chi - T$)

Anwesenheit von Nichtmetallatomen nicht untersucht worden². Die β -Mn-Phase Ag_3Al erweist sich als anomal diamagnetisch³. Wie Tab. 1 erkennen läßt, ist Mo_3Al_2C relativ schwach paramagnetisch und besitzt im Temperaturbereich von -150 bis $+20^\circ C$ eine temperaturunabhängige Suszeptibilität. Vergleichsweise sind die χ -Werte der Phasen Mo_3Al

² W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. 95, 1212 (1964).

³ H. Nowotny und H. Bittner, Mh. Chem. 81, 887 (1950).

und Mo_2C sowie für Molybdän-Metall (Raumtemperatur) mit aufgenommen. Der gegenüber Molybdän-Metall schwache Paramagnetismus von Mo_3Al und Mo_2C ist im obigen Bereich ebenfalls temperaturunabhängig. Substitution der Mo-Atome durch Chrom und Mangan wirkt sich in ganz verschiedener Weise aus, indem bei Chrom die χ -Werte nur mäßig ansteigen, während Mo/Mn-Austausch einen sehr kräftigen Paramagnetismus hervorruft (Abb. 2). Es sei bemerkt (s. w. u.), daß die Suszeptibilität von $(\text{Mo}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})_3\text{Al}_2\text{C}$ von jener der H -Phase Cr_2AlC nur wenig verschieden ist (Abb. 2). In Abb. 3 ist die Temperaturabhängigkeit der $1/\chi$ -Werte verschieden zusammengesetzter Mischphasen $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{Al}_2\text{C}$ und $(\text{Mo}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2\text{C}$ wiedergegeben. Man erkennt daraus die allgemeine Tendenz, wonach bei geringer Molybdän-Substitution eine erhebliche Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist, die mit zunehmendem Einbau von Chrom- bzw. Mangan-Atomen immer schwächer wird. Nach den gemessenen Werten kann man schließen, daß das Curie—Weiss-Gesetz gut erfüllt ist. Das Chrom-haltige β -Mn-Carbid scheint im ganzen Homogenitätsbereich demnach antiferromagnetisch zu sein.

H-Phasen. Eine Substitution des T -Metalls wurde in der H -Phase Nb_2AlC beobachtet, in welcher sich Niob durch Zirkonium bis zu einem Verhältnis Nb/Zr $\approx 1,5$ austauschen läßt. Die Gitterparameter wachsen dabei auf: $a = 3,19_4$; $c = 14,3_6 \text{ \AA}$ ($c/a = 4,47$) an. Der fiktiven H -Phase „ Zr_2AlC “ würden dann die Parameter: $a = 3,25_5$; $c = 14,5_7 \text{ \AA}$ und $c/a = 4,47$ entsprechen. Im allgemeinen ließen sich bisher keine Anzeichen für vollkommene Mischreihen zwischen den H -Phasen selbst feststellen. Die Suszeptibilitäten einiger H -Phasen gehen ebenfalls aus Tab. 1 hervor.

Wie daraus ersichtlich, sind die H -Phasen ebenfalls nur schwach paramagnetisch; die Suszeptibilität der hier angeführten Komplexcarbide ist weitgehend temperaturunabhängig (Bereich wie oben).

η -Carbide. Zum Unterschied von den vorher genannten Komplexcarbiden erfolgt bei den η -Carbiden eine merkliche Substitution des jeweils kleineren T -Atoms mit dem B -Element Aluminium¹. Eine Intensitätsrechnung an $\text{Nb}_3(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_3\text{C}$ führt zu folgender Aufteilung der Atompositionen:

$\text{Nb}_3\text{CrAl}_2\text{C}$	$\text{Nb}_3\text{Cr}_2\text{AlC}$
48 Nb in 48 f) (0,195)	48 Nb in 48 f) (0,195)
16 Cr in 16 d)	16 Cr in 16 d)
32 Al in 32 e) (— 0,175)	16 Cr + 16 Al in 32 e) (— 0,175)
16 C in 16 c)	16 C in 16 c)

Wie Tab. 2 beweist, erhält man damit vorzügliche Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten. Daneben wurden auch andere Besetzungsmöglichkeiten gerechnet (z. B. Vertauschung von

Tabelle 1. Magnetische Suszeptibilitäten von Carbiden und den beteiligten Übergangsmetallen (20° C)

Metall bzw. Verbindung	Typ	$10^6 \cdot \chi$ (Formelgewicht)	$10^6 \cdot \chi$ (g-Atom)
Mo	W	—	+ 90 ⁴
Mo ₃ Al ₂ C	β -Mn-Carbid	+ 35	—
Mo ₃ Al	Cr ₃ Si	+ 50	—
Mo ₂ C	ζ -Fe ₂ N	+ 22	—
Nb	W	—	+ 205 ⁴
Nb ₃ Al ₂ C	β -Mn-Carbid	+ 24	—
Nb ₂ AlC	H-Phase	+ 4	—
NbC _{1-x}	NaCl-Defekt	— 5 bis + 18 ⁵ *	—
Ti	Mg	—	+ 153 ⁴
Ti ₃ AlC	Perowskit-Carbid	+ 114	—
Ti ₂ AlC	H-Phase	+ 53	—
TiC _{1-x}	NaCl-Defekt	+ 125 bis + 2 ⁵ *	—
V	W	—	+ 254 ⁴
V ₂ AlC	H-Phase	+ 86	—
VC _{1-x}	NaCl-Defekt	+ 118 bis + 35 ⁵ *	—
Cr	W	—	+ 182 ⁴
Cr ₂ AlC	H-Phase	+ 140	—

* Abhängig vom C-Defekt

Tabelle 2. Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme des γ -Carbids Nb₃(Cr_xAl_{1-x})₃C für $x = 2/3$ und $1/3$; Cr-K α -Strahlung

Index	Nb ₃ Cr ₂ AlC		Nb ₃ CrAl ₂ C	
	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.
(111)	ss	7	s ⁺	16
(220)	ss	5	s	8
(311)	—	1	—	1
(222)	—	0	—	2
(400)	m	27	m	29
(331)	m ⁺	41	m ⁺	43
(422)	st	53	st	49
(511) (333)	sst	100	sst	100
(440)	m ⁺	37	m ⁺	35
(531)	—	0	—	0
(442)	ss	2	ss	2
(620)	sss	1	ss	2
(533)	—	0	—	0
(622)	ss	2	ss	2
(444)	—	0	—	0
(711) (551)	m ⁺	33	m	27

⁴ G. Foëx, Const. Sélectionées Dia- et Paramagnétisme; Tables de Constantes U. I. C. C. A.⁵ H. Bittner und H. Goretzki, Mh. Chem. 93, 1000 (1962).

Chrom und Aluminium), die jedoch weniger befriedigen. Danach erfolgt die Cr/Al-Substitution in der Weise, daß zuerst stets 16 d) aufgefüllt wird und erst dann Chrom in die 32)er Lage eintritt.

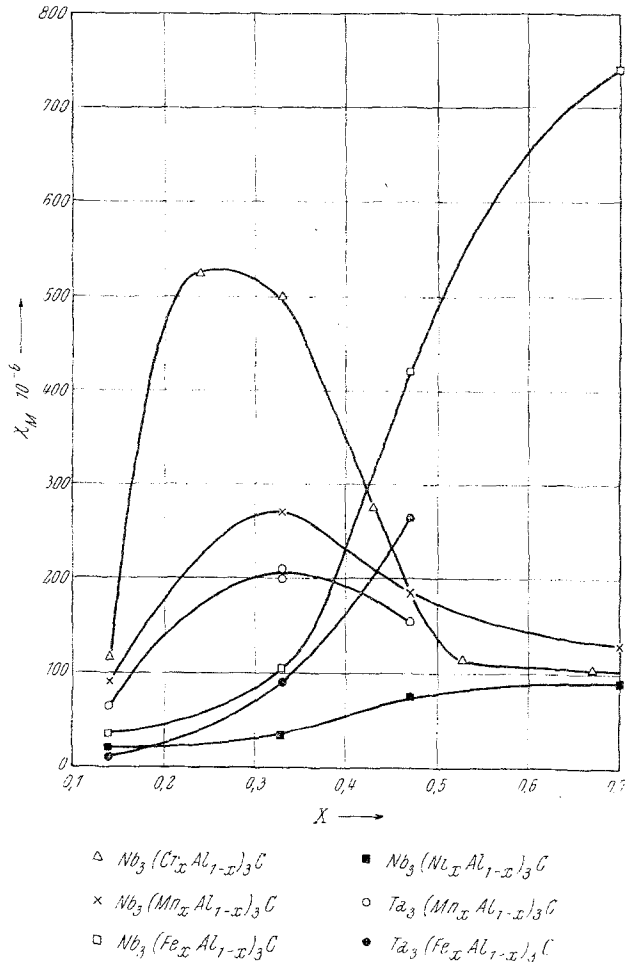


Abb. 4. Suszeptibilität (Formelgewicht) von η -Carbiden

Einen Überblick über die gemessenen Suszeptibilitäten von quaternären η -Carbiden bei 20° C gibt Abb. 4, in welcher die χ -Werte gegen den Anteil an substituiertem Aluminium aufgetragen sind. Die Chrom und Mangan enthaltenden η -Carbide zeichnen sich durch ein Maximum der Suszeptibilität im Bereich von $x = 1/4$ bis $1/3$, das heißt in der Nähe der Auf-füllung der 16 d)-Lage durch Chrom oder Mangan, aus. Während sich der Einbau von Nickel kaum bemerkbar macht, steigt die Suszepti-

bilität mit weiterem Al/Fe-Austausch sehr stark an. Im Vergleich zu den H-Phasen oder β -Mn-Carbiden liegt insbesondere bei $\text{Nb}_3(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_3\text{C}$

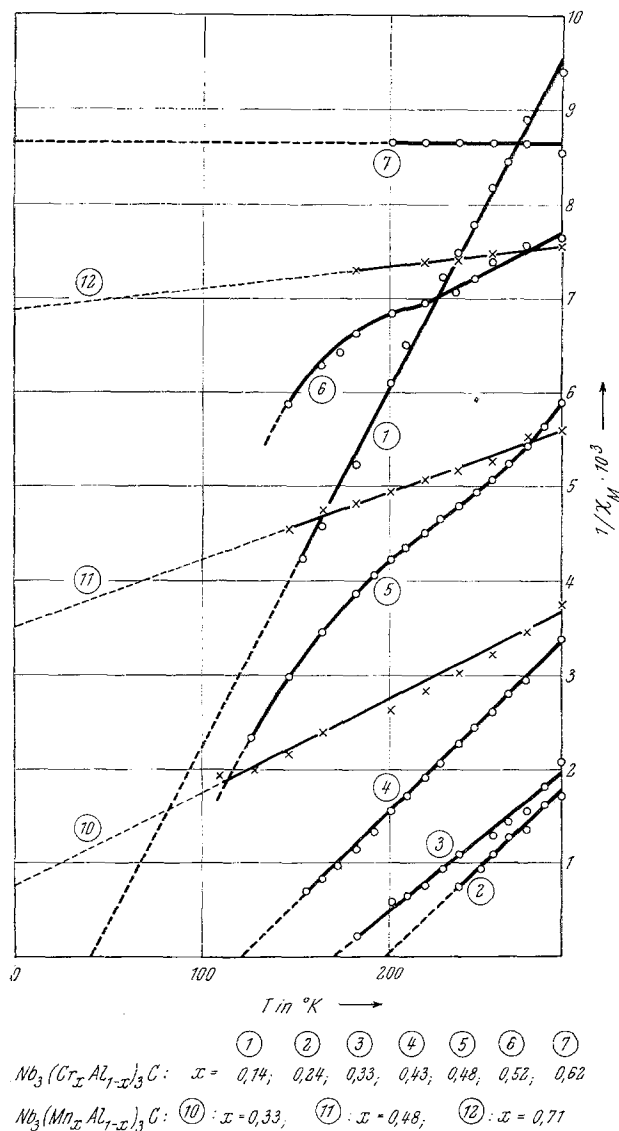


Abb. 5. Suszeptibilität von η -Carbiden in Abhängigkeit von der Temperatur ($1/\chi - T$)

für $x \approx 1/4$ ein kräftiger Paramagnetismus vor. Bemerkenswerterweise schließt sich dieser aber bei noch stärkerer Substitution etwa an die χ -Werte der vorher angeführten Komplexcarbide an. Die Messung der

Temperaturabhängigkeit von χ führt bei $\text{Nb}_3(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_3\text{C}$ und $\text{Nb}_3(\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x})_3\text{C}$ zu interessanten Ergebnissen, die in Abb. 5 dargestellt sind. Man sieht, daß bei geringem Austausch Al/Cr das *Curie—Weiss*-Gesetz erfüllt ist und zu einem positiven Θ (*Curie*-Temperatur) führt. Tatsächlich zeigen Legierungen für $x = 0,24$ und $0,33$ bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs spontane Magnetisierung. Dazu sei bemerkt, daß auch das analoge η -Carbid $\text{Ta}_3(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_3\text{C}$ mit $x \approx 0,3$ diese Eigenschaft besitzt. Andererseits gehören die Legierungen mit sehr kleinem Austausch $x = 0,14$ sowie jene mit $x = 0,43$ noch dem *Curie—Weiss*-Gesetz, ergeben aber bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs keinen Hinweis für spontane Magnetisierung. Es ist anzunehmen, daß dies jedoch bei tieferen Temperaturen der Fall ist.

In dem Maße als nun weitere Aluminium-Atome durch Chrom substituiert, also neben der vollen Besetzung der 16 d)-Lage auch die 32 e)-Plätze mit aufgefüllt werden, ist im hier zugänglichen Temperaturbereich erstens keine spontane Magnetisierung beobachtbar und zweitens eine deutliche Abweichung vom *Curie—Weiss*-Gesetz festzustellen ($x = 0,48$ und $0,52$). Schließlich wird bei $x = 0,62$ ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus festgestellt.

Ein ähnliches Verhalten tritt bei den η -Carbiden mit Mangan insofern auf, als auch hier das *Curie—Weiss*-Gesetz für einige typische Proben erfüllt ist, und bei geringem Al/Mn-Austausch eine relativ starke Abhängigkeit von $1/\chi$ mit T auftritt. Dagegen bewirkt hohe Substitution Al/Mn wieder fast temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Das Anwachsen von negativen Θ weist auf immer stärkere antiferromagnetische Kopplung. Aus dem Verlauf der Abhängigkeit $1/\chi—T$ werden für die Mischphase $\text{Nb}_3(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_3\text{C}$ folgende magnetische Momente errechnet, wobei als Träger die Chrom-Atome allein angesehen werden (Tab. 3).

Tabelle 3. Abhängigkeit der paramagnetischen Momente vom Cr/Al-Verhältnis in $\text{Nb}_3(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_3\text{C}$

x	μ_{eff} (Bohr-Magneton)
0,14	5,1
0,24	6,2
0,33	4,8
0,43	2,8
0,48	2,5
0,52	2,4
0,62	0,0

Danach kommt dem höchsten paramagnetischen Moment ein Zustand zu, bei dem die 16 d)-Lage weitgehend mit Chrom-Atomen besetzt ist.

Dem sollte ein Teilband mit fünf 3 *d*-Elektronen (parallele Spins) entsprechen. Das berechnete Moment liefert für diesen Fall

$$\mu = 2 \mu_B \sqrt{S(S+1)} = 5,91 \mu_B.$$

Dieser Auffüllungsgrad ist dann durch insgesamt 80 *d*-Elektronen je Elementarzelle bestimmt, so daß bei einer Kopplung durch weitere 80 *d*-Elektronen das Moment verschwinden sollte. Dies tritt allerdings bereits bei $x = 0,62$ (150 *d*-Elektronen) ein, was eine zunehmende Wechselwirkung zwischen den *d*-Elektronen von Chrom mit den *p*-Elektronen von Aluminium andeutet. Auf diese Weise wird der magnetische Charakter nicht durch den Oktaederverband $\{\text{Nb}_6\text{C}\}$ mit bestimmt. Tatsächlich ist der Beitrag der *d*-Elektronen der Übergangselemente in diesen Oktaederstrukturen, wie z. B. für die Monocarbide schon in Tab. 1 gezeigt wurde, mäßig. Dies rechtfertigt nicht nur die gemachte Annahme, wonach in erster Linie das Chrom in dem γ -Carbid $\text{Nb}_3(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_3\text{C}$ für den Magnetismus verantwortlich ist, sondern bedeutet eine Bestätigung von früher geäußerten Ansichten, wonach die *d*-Elektronen in den *TC*-Phasen und verwandten Carbiden eine starke Kopplung eingehen.

Herrn Dr. *H. Bittner* danken wir für wertvolle Diskussionen und Anregungen, dem US-Government für teilweise Unterstützung dieser Arbeit.