

Die Kristallstruktur von Ti_3GeC_2

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Wolfsgruber, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol

(Eingegangen am 28. Juli 1967)

Vor kurzem wurde über die Kristallstruktur eines neuen Komplexcarbides der Formel Ti_3SiC_2 berichtet¹, in welchem die charakteristische oktaedrische Baugruppe $[\text{Ti}_6\text{C}]$ auftritt. Ein analoges Carbid konnte nunmehr auch im Dreistoffsystem: Ti—Ge—C beobachtet werden, in dem bereits früher die H-Phase Ti_2GeC als verwandtes Komplexcarbidge beschrieben wurde².

Die Herstellung der Proben erfolgte durch Heißpressen und nachträgliches Glühen im Hochvakuum bei 1200°C (20 Stdn.).

In etwa zehn Proben, die im Bereich von 40 bis 45 At% Ti, 20—30 At% Ge und 20—30 At% C angesetzt waren, konnte eine ternäre Phase festgestellt werden, deren Röntgenogramm unmittelbar auf Isotypie mit Ti_3SiC_2 hinweist. Indizierung gelingt mit einer hexagonalen Zelle und den Gitterparametern: $a = 3,077$ und $c = 17,76 \text{ \AA}$; $c/a = 5,770$, die nur um wenig größer als jene von Ti_3SiC_2 sind.

Diese ternäre Kristallart war weitgehend homogen in einer Probe des Ansatzes: 43 At% Ti, 28 At% Ge und 29 At% C. In anderen Fällen war die ternäre Phase mit TiC , $\text{TiC} + \text{Ge}$, mit Ti_5Ge_3 sowie auch mit der H-Phase vergesellschaftet. Die noch unbekannt binären Ti—Ge-Phasen im Gebiete um 50 At% traten nicht in Erscheinung, ebensowenig wie „ TiGe_2 “, das offensichtlich bei einem niedrigeren Ge-Gehalt existent ist, als einem Digermanid entsprechen sollte. Der Strukturrechnung in Tab. 1, welche den Ti_3SiC_2 -Typ vollkommen bestätigt, wurde eine Zusammensetzung Ti_3GeC_2 zugrunde gelegt, obwohl obige Probe offensicht-

¹ W. Jeitschko und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 329 (1967).

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

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von Ti_3GeC_2 und Intensitätsberechnung; Cu— $K\alpha$

| (hkl) | $\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem. | $\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber. | Int., gesch. | Int., ber. |
|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|---------------|
| (100) | 835 | 837 | st | { 114 |
| (101) | | 856 | | { 164 |
| (104) | 1136 | 1138 | ssst | 1000 |
| (008) | 1215 | 1206 | mst | 161 |
| (105) | 1308 | 1308 | st | 236 |
| (106) | 1513 | 1515 | sss | 48 |
| (108) | 2035 | 2043 | mst | 131 |
| (109) | 2357 | 2363 | ms | 87 |
| (110) | 2500 | 2510 | sst | 258 |
| (200) | 3356 | 3348 | ss | { 14 |
| (201) | | 3366 | | { 17 |
| (203) | 3538 | 3517 | mst | { 3 |
| (10, 12) | | 3550 | | { 98 |
| (204) | 3639 | 3649 | st | 136 |
| (00, 14) | 3706 | 3693 | st ⁺ | { 4 |
| (118) | | 3717 | | { 144 |
| (10, 13) | 4012 | 4021 | ss | { 16 |
| (206) | | 4026 | | { 11 |
| (11, 10) | 4391 | 4395 | ss | 45 |
| (00, 16) | 4845 | 4823 | sss | { 10 |
| (209) | | 4874 | | { 23 |
| (20, 11) | 5649 | 5627 | sss | { 0,1 |
| (10, 16) | | 5660 | | { 34 |
| (210) | 5861 | 5858 | sss | { 13 |
| (211) | | 5877 | | { 14 |
| (213) | 6050 | 6028 | s (d) | { 3 |
| (20, 12) | | 6061 | | { 47 |
| (214) | 6165 | 6160 | st | 136 |
| (215) | 6335 | 6329 | sss | 35 |
| (20, 14) | 7050 | 7040 | s | { 18 |
| (218) | | 7064 | | { 47 |
| (11, 16) | 7347 | 7334 | mst (d) | { 49 |
| (219) | | 7384 | | { 38 |
| (300) | 7525 | 7532 | ms | { 67 |
| (00, 20) | | 7536 | | { 8 |
| (20, 16) | 8160 | 8171 | sss | 37 |
| (10, 20) | 8372 | 8373 | ms | 40 |
| (21, 12) | 8565 | 8571 | mst | 119 |
| (308) | 8740 | 8738 | m | 100 |
| (21, 13) | 9035 | 9042 | sss | 30 |

d = diffus.

lich etwas Ge-reicher angesetzt war. Es ist allerdings möglich, daß beim Heißpressen etwas flüssiges Ge ausgequetscht wird und daher nicht abregiert. Eine andere Möglichkeit der Deutung besteht in der Annahme

einer partiellen Ti/Ge-Substitution. Ein Austausch von Übergangsmetall und Metametal bzw. *B*-Element ist z. B. auch bei der H-Phase (Ti—Pb—C) bekannt. Der teilweise Ersatz von Ti durch Ge würde dann wieder einen geringeren Kohlenstoffgehalt nach sich ziehen, weil lediglich die Lücken der Übergangsmetalloctaeder aufgefüllt werden. Aus den Intensitäten der Pulveraufnahme ist ein derartiger Austausch jedoch nicht zu begründen, obwohl man sicher annehmen kann, daß die Atomparameter z_{Ti} und z_{C} bei Ti_3SiC_2 und Ti_3GeC_2 praktisch gleich sind. Es sei noch bemerkt, daß auch bei Ti_3SiC_2 ein um zwei Einheiten kleineres Streuvermögen aus der Fourier-Synthese hervorgeht, was ebenfalls auf Austausch in der Ti-Position oder unvollständige Besetzung hinweist. Ti_3GeC_2 wird geometrisch bzw. topochemisch und formelmäßig aus Ti_2GeC (H-Phase) + TiC gebildet. Dies ist auch unmittelbar aus der Volumbilanz erkennbar.

Dem US-Government wird für teilweise Unterstützung dieser Arbeit gedankt.