

## Neue H-Phasen

(Kurze Mitteilung)

Von

**O. Beckmann, H. Boller und H. Nowotny**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 15. Mai 1968)

Im Anschluß an Untersuchungen über die Bildung von Komplexcarbiden vom Typ der H-Phasen<sup>1</sup> und der aufgefüllten  $\text{Re}_3\text{B}$ -Struktur<sup>2</sup> konnten weitere H-Phasen beobachtet und charakterisiert werden. Es zeigte sich, daß solche Komplexcarbide in den Systemen:  $\text{Nb}-\{\text{P, As, S}\}-\text{C}$  bestehen. Eine analoge Phase wurde dagegen im System  $\text{V}-\text{S}-\text{C}$  nicht festgestellt, doch findet man einen erheblichen Austausch  $\text{Ti}/\text{V}$  in der H-Phase  $\text{Ti}_2\text{SC}^3$ .

*Herstellung der Proben.* Pulverförmige Ansätze aus dem Komponentenmisch wurden in abgeschmolzenen Quarz-Röhrchen auf  $1150^\circ\text{C}$  erhitzt. Die phosphorhaltigen Proben wurden anschließend rund 48 Stdn. bei  $1000^\circ\text{C}$  gehalten und sodann abkühlen lassen. Die anfallenden Proben haben im gesinterten Zustand eine dunkle Farbe (As-haltige sind grau, P-haltige schwarz, S-haltige braunschwarz).

*Die Phasen  $\text{Nb}_2\text{PC}$  und  $\text{Nb}_2\text{SC}$ .* Im Bereich der formelmäßigen Zusammensetzung wurde in einer Reihe von Proben röntgenographisch das Linienmuster der H-Phase  $\text{Nb}_2\text{PC}$  erkannt. Der Ansatz der best-homogenen Probe entsprach der obigen Formel. Es zeigte sich, daß diese Phase oberhalb  $1150^\circ\text{C}$  merklich zu zerfallen beginnt. In heterogenen Proben ist die H-Phase mit  $\text{NbC}_{1-x}$  bzw.  $\text{NbP}$  vergesellschaftet. Man kann annehmen, daß  $\text{Nb}_2\text{PC}$  in einer peritektischen Reaktion unter Bildung von  $\text{NbC}_{1-x}$  zerfällt. Ein nennenswertes homogenes Gebiet kommt dieser H-Phase nicht zu. Die Gitterparameter gehen aus Tab. 1

<sup>1</sup> H. Boller und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 672 (1968).

<sup>2</sup> H. Boller und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 721 (1968).

<sup>3</sup> H. Kudielka und H. Rohde, Z. Kristallogr. **114**, 447 (1960).

Tabelle 1. Gitterparameter von H-Phasen

| Phase   | $a$<br>Å          | $c$<br>Å          | $c/a$             |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| Nb <sub>2</sub> PC                                      | 3,28 <sub>6</sub> | 11,5 <sub>6</sub> | 3,51 <sub>9</sub> |
| Nb <sub>2</sub> AsC                                     | 3,31 <sub>7</sub> | 11,9 <sub>0</sub> | 3,58 <sub>8</sub> |
| Nb <sub>2</sub> SC <sub>1-x</sub> ( $x \approx 0$ )     | 3,31              | 11,5 <sub>4</sub> | 3,48 <sub>2</sub> |
| Nb <sub>2</sub> SC <sub>1-x</sub> ( $x \approx 1/3$ )   | 3,28              | 11,5 <sub>0</sub> | 3,50 <sub>7</sub> |
| Nb <sub>2</sub> SC <sub>1-x</sub> ( $x \approx 1/6$ )   | 3,27 <sub>3</sub> | 11,4 <sub>7</sub> | 3,50 <sub>4</sub> |
| (Ti <sub>0,75</sub> V <sub>0,25</sub> ) <sub>2</sub> SC | 3,19 <sub>7</sub> | 11,1 <sub>1</sub> | 3,47 <sub>5</sub> |
| (Ti <sub>0,40</sub> V <sub>0,60</sub> ) <sub>2</sub> SC | 3,16 <sub>4</sub> | 10,8 <sub>6</sub> | 3,43 <sub>3</sub> |

hervor, die Auswertung einer Pulveraufnahme ist aus Tab. 2 ersichtlich. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten ist für einen Parameter  $z_{\text{Nb}} = 0,099$  sehr gut. Ein Kohlenstoffdefekt wurde dabei nicht berücksichtigt.

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme der H-Phasen Nb<sub>2</sub>PC und Nb<sub>2</sub>SC (CrK $\alpha$ -Strahlung)

| $(hkl)$          | Nb <sub>2</sub> PC                       |   | Nb <sub>2</sub> SC <sub>1-x</sub> ( $x \approx 1/3$ ) |                      |  |   |
|------------------|--|---|---|----------------------|--|---|
|                  | $10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{beob.}}$ | $10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | Int.* <sub>beob.</sub>                                | Int. <sub>ber.</sub> | $10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{beob.}}$ | $10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{ber.}}$ |
| (0002)           | 40,4                                     | 39,2                                    | sss   | 8,7                  | 40,4                                     | 39,8                                    |
| (0004)           | 159,0                                    | 157,0                                   | ss  | 11,1                 | 160,3                                    | 158,7                                   |
| (10 $\bar{1}$ 0) | 163,5                                    | 162,0                                   | s   | 29,1                 | 165,4                                    | 162,3                                   |
| (10 $\bar{1}$ 1) | 173,3                                    | 171,8                                   | s   | 23,5                 | 175,3                                    | 172,2                                   |
| (10 $\bar{1}$ 2) | —  | 201,2                                   | —   | 0,1                  | —  | 202,0                                   |
| (10 $\bar{1}$ 3) | 251,5                                    | 250,3                                   | sst   | 100,0                | 253,0                                    | 251,6                                   |
| (10 $\bar{1}$ 4) | 320,8                                    | 319,0                                   | s   | 9,4                  | 332,4                                    | 311,0                                   |
| (0006)           | 355,5                                    | 353,2                                   | s   | 9,1                  | 358,8                                    | 357,1                                   |
| (10 $\bar{1}$ 5) | —  | 407,3                                   | —   | 0,7                  | —  | 410,3                                   |
| (11 $\bar{2}$ 0) | 486,0                                    | 486,0                                   | m   | 29,6                 | 486,0                                    | 484,9                                   |
| (10 $\bar{1}$ 6) | 516,5                                    | 515,2                                   | ms  | 11,2                 | 519,2                                    | 519,4                                   |
| (11 $\bar{2}$ 2) | —  | 525,2                                   | ss  | 1,6                  | 527,9                                    | 526,6                                   |
| (0008)           | —  | 627,8                                   | —   | 1,3                  | —  | 634,9                                   |
| (11 $\bar{2}$ 4) | —  | 643,0                                   | —   | 12,2                 | —  | 645,6                                   |
| (20 $\bar{2}$ 0) | 644,5                                    | 648,0                                   | mst   | 5,1                  | 648,7                                    | 648,4                                   |
| (10 $\bar{1}$ 7) |  | 642,7                                   |   | 15,8                 |  | 649,2                                   |
| (20 $\bar{2}$ 1) |  | 657,8                                   |   | 657,8                |  | 4,7                                     |
| (20 $\bar{2}$ 2) | —  | 687,2                                   | —   | 0,1                  | —  | 678,9                                   |
| (20 $\bar{2}$ 3) | 736,3                                    | 736,3                                   | st  | 35,3                 | 737,8                                    | 738,5                                   |
| (10 $\bar{1}$ 8) | —  | 789,8                                   | —   | 1,2                  | —  | 797,2                                   |
| (20 $\bar{2}$ 4) | 805,1                                    | 805,4                                   | s   | 5,5                  | 807,8                                    | 807,9                                   |
| (11 $\bar{2}$ 6) | 838,7                                    | 839,2                                   | sst   | 43,3                 | 843,5                                    | 844,0                                   |
| (20 $\bar{2}$ 5) | —  | 893,3                                   | —   | 0,8                  | —  | 897,2                                   |
| (10 $\bar{1}$ 9) | 956,8                                    | 956,6                                   | sst   | 51,0                 | 965,0                                    | 965,8                                   |

\* Die Intensitätswerte sind für die beiden H-Phasen nahezu identisch.

Die analoge Phase  $\text{Nb}_2\text{SC}$  unterscheidet sich hinsichtlich des Röntgenogramms von  $\text{Nb}_2\text{PC}$  wegen des fast gleichen Streuvermögens praktisch nicht. Auch ist das  $c/a$ -Verhältnis annähernd dasselbe (Tab. 1). Es wurde daher die Auswertung für diese Phase mit in die Tab. 2 aufgenommen. Im Gegensatz zu  $\text{Nb}_2\text{PC}$  wird jedoch für das Sulfocarbide ein ausgedehnter homogener Bereich gefunden, der durch eine mehr oder weniger starke Kohlenstoffauffüllung der Nb-Oktäeder bedingt ist. Entsprechend dem höheren Auffüllungsgrad nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung ist auch das Zellvolumen bei  $\text{Nb}_2\text{SC}_{1-x}$  ( $x \approx 0$ ) am größten. Die H-Phase ist wieder mit  $\text{NbC}_{1-x}$  im Gleichgewicht, während das Subcarbide offensichtlich im Dreistoff unterdrückt wird.

Die Phase  $\text{Nb}_2\text{AsC}$ . Im Dreistoff Nb—As—C ließ sich die entsprechende H-Phase besonders leicht in homogener Form herstellen. Die Gitterparameter in Tab. 1 beziehen sich auf den formelmäßigen Ansatz. Die Auswertung einer Pulveraufnahme vermittelt Tab. 3. Der  $z$ -Parameter ergibt sich zu: 0,098.

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme der H-Phase  $\text{Nb}_2\text{AsC}$  (CrK $\alpha$ -Strahlung)

| $(hkl)$          | $10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{beob.}}$ | $10^3 \cdot \sin^2\theta_{\text{ber.}}$ | Int. <sub>beob.</sub> | Int. <sub>ber.</sub> |
|------------------|--|---|-----------------------|----------------------|
| (0002)           | —  | 37,0                                    | —                     | 0,0                  |
| (0004)           | 151,4                                    | 148,2                                   | ss                    | 2,5                  |
| (10 $\bar{1}$ 0) | 159,6                                    | 158,9                                   | m                     | 28,5                 |
| (10 $\bar{1}$ 1) | 169,3                                    | 168,2                                   | ss                    | 2,9                  |
| (10 $\bar{1}$ 2) | 197,7                                    | 195,9                                   | sss                   | 0,8                  |
| (10 $\bar{1}$ 3) | 243,2                                    | 242,2                                   | sst                   | 100,0                |
| (10 $\bar{1}$ 4) | 309,5                                    | 307,0                                   | ss                    | 2,7                  |
| (0006)           | 333,1                                    | 333,3                                   | ms                    | 10,5                 |
| (10 $\bar{1}$ 5) | 392,6                                    | 390,4                                   | ss                    | 3,0                  |
| (11 $\bar{2}$ 0) | 478,2                                    | 476,7                                   | mst                   | 28,1                 |
| (10 $\bar{1}$ 6) | 493,9                                    | 492,0                                   | m                     | 11,7                 |
| (11 $\bar{2}$ 2) | —  | 513,7                                   | —                     | 0,0                  |
| (0008)           | 593,7                                    | 592,6                                   | ss                    | 1,7                  |
| (10 $\bar{1}$ 7) | 612,5                                    | 612,6                                   | s                     | 4,4                  |
| (11 $\bar{2}$ 4) | 636,1                                    | 624,9                                   | s                     | 2,4                  |
| (20 $\bar{2}$ 0) |  | 635,6                                   |                       | 4,9                  |
| (20 $\bar{2}$ 1) | —  | 644,9                                   | —                     | 0,5                  |
| (20 $\bar{2}$ 2) | —  | 672,6                                   | —                     | 0,2                  |
| (20 $\bar{2}$ 3) | 718,3                                    | 718,9                                   | st                    | 33,2                 |
| (10 $\bar{1}$ 8) | 752,2                                    | 751,5                                   | ss                    | 1,8                  |
| (20 $\bar{2}$ 4) | 783,9                                    | 783,8                                   | ss                    | 1,3                  |
| (11 $\bar{2}$ 6) | 810,5                                    | 810,0                                   | sst                   | 41,1                 |
| (20 $\bar{2}$ 5) | 866,3                                    | 867,1                                   | ss                    | 3,0                  |
| (10 $\bar{1}$ 9) | 909,4                                    | 909,0                                   | sst                   | 35,3                 |
| (00010)          | 925,8                                    | 926,0                                   | ss                    | 2,9                  |
| (20 $\bar{2}$ 6) | 968,0                                    | 968,9                                   | st                    | 31,2                 |

Versuche, die analoge H-Phase im Dreistoff: V—S—C herzustellen, führten nicht zum Ziel. Es wurde deshalb der Austausch von Titan durch Vanadin in der H-Phase  $Ti_2SC$  verfolgt. Wie Tab. 1 erkennen läßt, ist eine derartige Substitution bis etwa 60% möglich. Man kann daraus auf ein fiktives „ $V_2SC$ “ extrapolieren, wofür sich ein Achsenverhältnis  $c/a$  von ca. 3,40 errechnet. Bei einem Vergleich der Vanadin- und Niob-haltigen H-Phasen hinsichtlich des charakteristischen Achsenverhältnisses  $c/a$  ordnen sich die neuen H-Phasen zwanglos in die früher beschriebene Regelmäßigkeit ein<sup>4</sup>, derzufolge stärker elektronegative B-Elemente einen kleineren Wert von  $c/a$  nach sich ziehen. Vor allem zeigt es sich, daß der B-Partner in diesen Komplexcarbiden tatsächlich irgendein Element aus den Gruppen 2B bis 6B sein kann.

<sup>4</sup> H. Boller und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **97**, 1053 (1966).