

Untersuchungen in den Systemen: Chrom—Bor—Kohlenstoff, Mangan—Bor—Kohlenstoff und Mangan—Germanium— Kohlenstoff

Von

G. Papesch, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee AG und Co. KG, Reutte, Tirol, Österreich

(Eingegangen am 3. Januar 1973)

*Investigations Within the Ternary Systems: Cr—B—C,
Mn—B—C and Mn—Ge—C*

A new monoboride phase CrB displaying a δ -MoB—CrB-type transposition (shift) structure has been detected in alloys which were prepared at relatively low temperatures. Furthermore a Cr-rich boride phase not yet characterized was observed. The mutual solubility of the respective Cr-carbides and borides is insignificant for 1000 °C. Under the same conditions a phase close to MnB has been found besides the known MnB (FeB-type). The new phase crystallizes with a structure similar to the CrB-type, however some additional clarification is needed. Carbon-boron substitution in $Mn_{23}C_6$ extends to almost $Mn_{23}B_3C_3$. Germanium and carbon stabilize γ -Mn solid solutions towards lower temperatures. Besides the ordering phenomenon there is an almost continuous transition between γ -Mn(Ge, C) solid solutions and the perovskite carbide Mn_3GeC_x . Indications for the existence of derivatives of the perovskite carbides were observed.

In Fortsetzung von Arbeiten über Komplexcarbide wurden die oben genannten Dreistoffe an Hand von jeweils etwa 100 bis 200 Proben untersucht.

Das System: Chrom—Bor—Kohlenstoff

Die in Übereinstimmung mit der Literatur gefundenen Chromcarbide $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 und Cr_3C_2 lösen unter den gewählten Bedingungen (1000 °C, abgeschreckt) praktisch keine Chromboride. Eine sehr geringe Löslichkeit scheint bei Cr_7C_3 zu bestehen, dessen Pulverdiagramm übrigens eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit jenem von Cr_2B (Mn_4B -Typ) aufweist.

Unter gleichen Herstellungsbedingungen beobachtet man ein Chromreiches Chromborid (X), das jedoch nicht der von *Epelbaum et al.*¹ bzw. *Borlera et al.*² angegebenen hexagonalen Phase entspricht. Ferner tritt wieder Cr_5B_3 auf, während Cr_2B mit Mn_4B -Typ nicht entsteht. Die Existenz der letztgenannten Phase ist aber völlig gesichert³; sie läßt sich unschwer durch Lichtbogenschmelzen oder Heißpressen erhalten. Dagegen wurde das tetragonale Cr_2B vermutlich nie einphasig beobachtet; dies trifft auch für die vorliegende Untersuchung zu. Wegen der nahen Beziehung in den Zellabmessungen von Cr_2B (mit Mn_4B -Typ) einerseits und „ Cr_2B “ mit CuAl_2 -Typ andererseits bestehen Zweifel, ob diese tetragonale Phase überhaupt existiert⁴. Einige Röntgeninterferenzen der neu festgestellten Kristallart koinzidieren mit Cr_2B -Linien (Mn_4B -Typ oder einem angenommenen CuAl_2 -Typ). Die Kohlenstofflöslichkeit (1000 °C, abgeschreckt) in den Chromboridphasen ist gering, im Falle von Cr_5B_3 röntgenographisch gerade noch merkbar.

Ein neues Chromborid. Neben dem bekannten CrB (CrB -Typ) konnte nunmehr ein weiteres „Monoborid“ aufgefunden werden, das mit einer Wechselstruktur (δ - MoB — CrB -Typ) auftritt, wie sie früher an WB beschrieben wurde⁵. Im Bereich zwischen 52 und 56 At% B findet man diese Phase in ziemlich homogener Form, ebenso im Dreistoff in Gegenwart von Graphit. Bei der gewählten Herstellungsart wurde nur in zwei Fällen neben dem Übergangstyp auch der reine CrB -Typ beobachtet. In nachstehender Tab. 1 ist eine Auswertung von CrB mit δ - MoB — CrB -Übergangstyp wiedergegeben, dem die tetragonale Zelle des δ - MoB -Typs zugrunde liegt.

Die Gitterparameter des Chrom-Monoborides mit δ - MoB -Struktur ergeben sich zu:

$$a = 2,94 \text{ \AA}$$

$$c = 15,72 \text{ \AA}, c/a = 5,34.$$

Die Interferenzen mit $l = \text{ungerade}$ sind diffus, das heißt die Wechselstruktur tritt mehr oder weniger immer in Erscheinung. Demnach handelt es sich um einen Übergangstyp zwischen der δ - MoB - und der CrB -Struktur. Die beiden Anordnungen können durch einen shift

gemäß $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$ in einfacher Weise ineinander übergeführt werden. Bezüg-

lich weiterer Details solcher shift-Strukturen sei auf die frühere Arbeit von *Boller et al.*⁵ verwiesen. Wie bei MoB und WB besitzt die Tiefemperaturform von CrB die größere Zelle (δ - MoB -Typ). Die Tatsache, daß selbst nach einer Glühdauer von rund 10 Stdn. bei 1000 °C noch keine völlige Gleichgewichtseinstellung des reinen δ - MoB -Typs erfolgt, macht verständlich, daß in bisherigen Untersuchungen des Cr — B -

Systems keinerlei Anhaltspunkte für das Bestehen einer Umwandlung von CrB gefunden wurden. Interessant sind die Proben, die beide Formen enthalten. Dabei erkennt man bereits, daß sich die beiden kurzen Achsen im CrB-Typ anzugleichen beginnen (pseudotetragonal). Die CrB-Phase mit δ -MoB-Typ bzw. Übergangsstruktur besitzt ein geringfügig kleineres Volumen als der CrB-Typ; auch ist die Zusammensetzung etwas Bor-reicher (52—55 At% B). Schließlich sei noch auf die

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von Chromborid (52 At% B); Cr-K α -Strahlung (δ -MoB—CrB-Übergangstyp)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	Int.gesch.	Int.ber.
(004)	85,5	84,9	ss	1,2
(101)	156,5	156,6	ss, d	13,3
(103)	199,1	199,2	m, d	80,7
(105)	285,5	284,0	ms, d	89,0
(112)	325,7	323,8	sst	95,2
(008)	340,5	339,8	s	24,2
(107)	411,5	411,5	ss, d	33,1
(116)	493,9	493,6	ms	23,1
(109)	—	581,3	—	0,8
(200)	604,9	605,3	m ⁺	41,6
(202)	—	626,5	—	0,0
(204)	688,7	690,2	sss	0,6
(211)	—	761,9	—	4,3
(0012)	763,5	764,0	ss	5,7
(1011)	—	792,8	—	15,3
(206)	—	796,3	—	0,0
(213)	803,7	804,4	s, d	38,4
(1110)	833,3	833,6	m ⁺	54,5
(215)	889,1	889,3	ms, d	96,6
(208)	944,7	945,1	st	100,0

d = diffus.

Tatsache verwiesen, daß beim Übergangstyp (δ -MoB—CrB) die B—B-Zickzack-Ketten als charakteristische Bauelemente weitgehend erhalten bleiben.

Von den Bor-reichen Boriden trat in den hier untersuchten Proben lediglich das Diborid auf, doch besteht keinerlei Zweifel über die Existenz von Cr₃B₄ und CrB₄. In Proben, die bei höherer Temperatur als bei 1000 °C hergestellt wurden, läßt sich unmittelbar die Phase Cr₃B₄ nachweisen. Ebenso wird CrB₄ nur bei höheren Temperaturen erhalten⁶. Gleiches dürfte auch von dem Komplexborid Cr₇BC₄ gelten⁷. Dieses Komplexborid konnte in den hier untersuchten Proben nicht gefunden werden.

In dem Dreistoff Cr—B—C werden folgende Phasenfelder beobachtet: Cr + Cr₂₃C₆ + X (neue Borid-Phase), ferner X + Cr₅B₃ + Cr₂₃C₆ und Cr₅B₃ + Cr₂₃C₆ + Cr₇C₃. Cr₇C₃ ist mit CrB (δ -MoB-Typ) im Gleichgewicht; außerdem ist CrB mit Cr₃C₂ und Graphit im Gleichgewicht.

Das System: Mangan—Bor—Kohlenstoff*

Die binären Mangancarbid-Phase sind nicht restlos aufgeklärt. Neben einer orthorhombischen Mn₇C₃-Phase wird noch eine hexagonale Form angeführt, der nach *Picon* und *Flahaut*⁸ jedoch die Formel Mn₆C₃ zukommen soll. Von *Bouchaud* und *Fruchart*⁹ wurde außerdem die früher als Mn₇C₂ bezeichnete Phase nunmehr als Mn₁₅C₄ formuliert.

Tabelle 2. Gitterparameter der Mn₂₃(C,B)₆-Mischphase

Phasen	Gitterparameter <i>a</i> , in Å	Zusammensetzung in At%		
		Mn	B	C
Mn ₂₃ C ₆	10,59	80	0	20
Mn ₂₃ (C,B) ₆	10,62	80	5	15
Mn ₂₃ (C,B) ₆	10,71	80	10	10
+ α -Mn				
Mn ₂₃ (C,B) ₆	10,640 ¹¹	(800 °C, abgeschreckt)		

Die bisher beobachteten Manganboride sind nach einer kürzlich erschienenen Zusammenfassung von *Lundström*⁴ kristallchemisch weitgehend charakterisiert. Wie weiter unten gezeigt wird, tritt jedoch ein neues Manganborid in unmittelbarer Nachbarschaft von MnB auf.

Nach *Markovskii* und *Besruk*¹⁰ sollen zwei Borocarbide, nämlich Mn₇BC₂ und Mn₈BC, existieren.

Die Phase Mn₂₃(C,B)₆. Proben (Wärmebehandlung wie im System: Cr—B—C) mit 80 At% Mn lassen bis zu einem C/B-Verhältnis von etwa 1 eine Mischphase Mn₂₃(C,B)₆ (τ -Phase) erkennen, was wohl wegen der höheren Abschrecktemperatur nicht ganz in Übereinstimmung mit dem Befund von *Stadelmaier* et al.¹¹ steht. Nach diesen Autoren soll allerdings Mn₂₃C₆ Kohlenstoffleerstellen besitzen. Die Gitterparameter dieser Phase, an drei typischen Legierungen gemessen (Tab. 2), zeigen eindeutig die Kohlenstoff—Bor-Substitution in der τ -Phase an. Mn₂₃(C,B)₆ entwickelt sich — im Gegensatz zu der intermediären τ -Phase Fe₂₃(C,B)₆¹² — aus Mn₂₃C₆, und es sieht nicht so aus, als ob dabei eine Kohlenstoff—

* In der Zwischenzeit wurde eine Arbeit von *M. L. Borlera* und *G. Pradelli*, *Accad. Lincei-Mem. Sc. Fisiche ecc. Ser. VIII.* **10**, 69 (1971) bekannt. Es besteht bezüglich der Kohlenstoff—Bor-Substitution in Mn₂₃C₆ und Mn₇C₃ weitgehende Übereinstimmung mit nachstehenden Befunden.

Bor-Ordnung stattfindet. In der normalen Zelle kann wegen der 24zähligen Punktlage für Kohlenstoff bzw. Bor nur statistische Verteilung auftreten. Für die Beobachtung einer Überstruktur ist die röntgenographische Aussagemöglichkeit allerdings sehr beschränkt. Es sei bemerkt, daß die russischen Autoren¹⁰ für Mn_8BC den Strukturtyp der τ -Phase angeben. Eine Auswertung der d -Werte führt aber auf einen Gitterparameter von 10,59 Å, der dem reinen Carbid $Mn_{23}C_6$ entspricht. Dagegen ist der hier gefundene maximale Parameter des Borocarbid merklich größer als der von *Stadelmaier et al.*¹¹ angegebene.

Die Phase $Mn_7(C,B)_3$. Der Kohlenstoff—Bor-Austausch begünstigt im Bereich von Mn_7C_3 die hexagonale Form. Die orthorhombische Phase wird demnach unterdrückt. Die Gitterparameter von $Mn_7(C_{0,7}B_{0,3})_3$ ergeben mit $a_{hex} = 13,98$, $c_{hex} = 4,52$ Å und $c/a = 0,323$ auch ein größeres Volumen als jenes für das entsprechende reine Mangancarbid. Ob die Zusammensetzung bei 7 : 3 oder 8 : 3 liegt, wurde nicht näher geprüft. Das Mn-Carbid mit Zementitstruktur wurde bei der gewählten Wärmebehandlung (1000 °C, abgeschreckt) nicht gefunden, wohl aber $Mn_{15}C_4$.

Die bereits bekannten Manganboride „ Mn_4B “ mit orthorhombischer Zelle, MnB mit FeB-Typ, Mn_3B_4 sowie MnB_4 konnten erneut bestätigt werden. Es gelang jedoch nicht Mn_2B (CuAl₂-Typ) nachzuweisen (Wärmebehandlung wie oben). Dasselbe gilt für das Diborid, das sich allerdings im Lichtbogen leicht herstellen läßt. Auffallend ist jedoch der Befund hinsichtlich der Phase „ Mn_4B “, die offensichtlich etwas Bor-reicher ist. Ein ausgeprägter Fall dieser Art ist die Kristallart Cr_2B , die ebenfalls „ Mn_4B “-Struktur besitzt; das heißt, daß alle oder die meisten der 16zähligen Bor-Plätze aufgefüllt sind. Überdies ergibt sich ein vollkommen gleiches Volumen für „ Mn_4B “ einerseits und $Mn_2B(C16)$ andererseits, was für etwa gleiches Mn/B-Verhältnis spricht. In diesem Zusammenhang sei auch auf eine Untersuchung von *Telegus* und *Kuz'ma* aufmerksam gemacht¹³, die einen lückenlosen Übergang zwischen Cr_2B und „ Mn_4B “ (Mn_4B -Typ) bei 800 °C festgestellt haben. Allerdings ist das gegenüber Cr_2B kleinere Zellvolumen von „ Mn_4B “ mit viel Borlücken wieder besser vereinbar.

Ein neues Manganborid: Bei der gewählten thermischen Behandlung trat neben MnB mit FeB-Typ in etwas Bor-reicheren Proben (51—55 At%) eine Phase auf, deren Pulverdiagramm unmittelbar auf einen CrB-Typ oder eine damit eng verwandte Struktur hinweist. Es gelang aber nicht, Einkristalle dieser Phase herzustellen. Pulveraufnahmen eines derartigen Manganborides lassen sich näherungsweise gemäß dem CrB-Typ indizieren ($a = 3,01_5$, $b = 7,68_0$, $c = 2,95_5$ Å).

Es sei aber nicht verschwiegen, daß einige schwache aber charakteristische Interferenzen nicht in obiges System mit CrB-Typ eingeordnet

werden können. Diese Linien lassen sich zwar dem FeB-Typ zuordnen, weisen aber nicht eine analoge Intensitätsfolge auf. Dazu kommt noch, daß der Intensitätsunterschied zwischen (200) und (002) gemäß dem CrB-Typ sehr ausgeprägt ist; ein solcher besteht allerdings auch bei der analogen Verbindung CrB mit CrB-Typ selbst, doch kann hier diese Diskrepanz durch einen Habituseffekt erklärt werden. Die neue Manganborid-Phase weist ferner einen geringen Homogenitätsbereich auf, der auch aus der Lage von (130) und (040) bzw. (131) und (040), näherungsweise nach dem CrB-Typ indiziert, erkennbar ist.

Schließlich ist die Übereinstimmung der Volumina der beiden Manganmonoboride, FeB-Typ einerseits und CrB-Typ-ähnlich andererseits, zu erwähnen. Die letztgenannte Form tritt sowohl mit „ Mn_4B “ wie auch mit Mn_3B_4 vergesellschaftet auf. Es ist möglich, daß die Umwandlung zwischen der stabilen FeB-Struktur und der CrB-Typ-ähnlichen durch shift¹⁴ über Zwischenstufen verläuft. In diesem Zusammenhang sei noch bemerkt, daß die kürzlich neu aufgefundenen Vanadinboride, z. B. V_5B_6 , zu einem Bauschema für eine Reihe von Boriden zwischen VB und VB_2 führen, welches die Strukturelemente von Monoboriden und Diboriden vereinigt¹⁵. Das Schema ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Achse (b) variiert, die dann ein Vielfaches der Abmessung der einfachen Strukturelemente darstellt.

Im Mangan-reichen Teil des Dreistoffs ist das wesentliche Zustandsfeld durch die Koexistenz von $Mn_{23}(B,C)_6$ + „ Mn_4B “ charakterisiert. Ferner existieren die Gleichgewichte „ Mn_4B “ + Bor-stabilisiertes Mn_7C_3 sowie die letztgenannte Kristallart + MnB (FeB-Typ). Mit Kohlenstoff ist sowohl MnB (mit FeB-Struktur) wie auch das neue Manganborid koexistent. Schließlich bestehen die Gleichgewichte Mn_3B_4 + Kohlenstoff (Graphit) sowie Mn_3B_4 + B_4C .

Mangan—Germanium—Kohlenstoff

Der Zweistoff Mangan—Germanium ist ausführlich und kürzlich erneut¹⁶ untersucht worden, vor allem auch hinsichtlich des Modifikationswechsels der Manganstrukturen. So finden *Zwicker* et al.¹⁷ in Mn—Ge-Proben Koexistenz von tetragonalem γ -Mn und kubischem γ -Mn. Der Transformationsmechanismus ist schwer durchschaubar, weil die Tetragonalität des γ -Mangans durch mechanische Spannungen, die beim Abkühlen entstehen, verursacht ist.

Die hier untersuchten, gesinterten Proben sind durchwegs bei 700 °C gegläht und sodann abgeschreckt worden. Bei dieser Temperatur besteht Übereinstimmung mit obigen Befunden bezüglich eines heterogenen Feldes α -Mn + β -Mn sowie auch hinsichtlich der Homogenitätsgrenze von β -Mn bei etwa 7 At% Ge ($a = 6,344 \text{ \AA}$). Ebenfalls in Einklang ist

das Ergebnis über das heterogene Gebiet β -Mn + tetragonales γ -Mn; allerdings scheint sich dieses Feld etwas weiter nach Ge-reicheren Proben (12—14 At% Ge) zu erstrecken. Von dieser Zusammensetzung an findet man dann bereits tetragonales γ -Mn und $\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$ vergesellschaftet. Der γ -Mn-Mischkristall in Gegenwart von β -Mn einerseits und $\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$ andererseits ist aber nicht in einfacher Weise ineinander überführbar. Zudem hängt die Art der Tetragonalität (Abweichen von der kubischen Symmetrie) offenbar stark von Wärmebehandlung und mechanischer Bearbeitung (Verreiben der Proben) ab. So gibt es abgeschreckte und

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von Mn—Ge (15 At% Ge, 700 °C, abgeschreckt), Cr-K-Str.

(hkl) $\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$	(hkl) γ -Mn	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{gem.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
β (0002)	β (111)	238,0	238,0	ss, K
(20 $\bar{2}$ 0)		248,5	246,4	m
(0002)	(111)	285,5	282,8; 284,4	sst, K
(20 $\bar{2}$ 1)		319,2	317,1	st
	(002)	370,6	369,7	m ⁻ , d
	(200)	384,1	383,2	m, d
(20 $\bar{2}$ 2)		529,7	529,2	s
(2240)		737,8	739,2	m
	(202)	753,0	752,9	m ⁺ , d
	(220)	766,4	766,4	m ⁻ , d
(20 $\bar{2}$ 3)		881,9	882,7	st

K = Koinzidenz, d = diffus.

dann stark gepulverte Proben mit 13 At% Ge, deren Pulverdiagramm man angenähert kubisch auswerten kann, weil die Linien (200) und (002) einerseits und (220) und (022) andererseits praktisch wie jeweils eine diffuse Interferenz aussehen, während (111) scharf ist. Der resultierende Gitterparameter ist dann $a = 3,72 \text{ \AA}$ in Übereinstimmung mit Zwicker et al. Weniger stark mechanisch bearbeitete Legierungen gleicher Zusammensetzungen spalten wie üblich tetragonal auf ($a = 3,76$; $c = 3,65 \text{ \AA}$). Gelegentlich sieht man bei solchen Proben (12—14 At% Ge) einen diffusen Untergrund zwischen (200) und (002) bzw. (220) und (022). Dagegen verhält sich das mit $\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$ koexistente γ -Mn ganz anders. Das Achsenverhältnis ist hier größer als 1, wie aus der Auswertung in Tab. 3 zu ersehen ist. Ähnlich wie vorher ($c/a < 1$) sind die Reflexe (200), (002), (220) und (022) gegenüber (111) merklich diffus. Es wäre

möglich, daß der verspannte Zustand mehr trigonale als tetragonale Symmetrie besitzt. Die Gitterparameter sind:

$$a = 3,70,$$

$$c = 3,75 \text{ \AA}$$

$$\text{und } c/a = 1,015.$$

Die Gitterparameter für $\text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$ ($a = 5,33$; $c = 4,31 \text{ \AA}$) stimmen wieder gut mit den Literaturwerten überein. Daneben lag eine Probe mit

Tabelle 4. Gitterparameter der γ -Mn-Mischphase bzw. Perowskitcarbid

Zusammensetzung		a , \AA	Befund	Konstituenten
At% Ge	At% C			
0	0	(3,71)*		
10	5	3,74	heterogen	$\gamma\text{-Mn} + \alpha\text{-Mn} + \text{Mn}_{23}\text{C}_6$
6	11	3,74	heterogen	$\gamma\text{-Mn} + \text{Mn}_{23}\text{C}_6$
11,5	10	3,75	heterogen	$\gamma\text{-Mn} + \text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$
20	6	3,79	heterogen	$\gamma\text{-Mn} + \text{Mn}_{3,25}\text{Ge}$
17	11	3,79	fast homogen	Perowskitcarbid
12	14	3,81	heterogen	Perowskitcarbid + Mn-Carbid
11,5	15 (900 °C)	3,83	fast homogen	Perowskitcarbid
15	15	3,82	heterogen	Perowskitcarbid + Mn-Carbid
5	25	3,84	heterogen	Perowskitcarbid + Mn_5C_2
10	20 (900 °C)	3,86	heterogen	Perowskitcarbid + Mn_7C_3
(20)	(20)	(3,87—3,88)	vermutlich heterogen	Perowskitcarbid ¹⁸

* Auf kubisch extrapoliert.

14 At% Ge vor, die offensichtlich neben dem tetragonalen γ -Mangan (mit $c/a < 1$) möglicherweise ein γ -Mangan mit $c/a > 1$ enthält. Das verschiedene Achsenverhältnis c/a ist unmittelbar an dem Intensitätsverhältnis (220)/(022) zu erkennen.

Es ist bemerkenswert, daß die Volumina der verschiedenen γ -Mn-Phasen bei Legierungen mit 14 At% Ge ($c/a < 1$, $a = 3,76$; $c = 3,64 \text{ \AA}$; quasikubisch und $c/a > 1$) mit $51,4 \text{ \AA}^3$ gleich groß sind.

Der γ -Mangan-Bereich. Der Bereich des kubischen γ -Mangans erstreckt sich durch Löslichkeit von Germanium einerseits und Kohlenstoff andererseits weit in den Dreistoff und geht offensichtlich leicht durch Ordnung in das Perowskitcarbid $\text{Mn}_3\text{GeC}^{18}$ über. Zugleich erfolgt mit der Aufnahme von Ge und C eine Stabilisierung der kubischen γ -Mn-Mischphase nach tieferen Temperaturen hin. Die nachstehend angeführten Parameter (Tab. 4) wurden in verschiedenen Proben gefunden; diese

repräsentieren nicht in jedem Falle einen Gleichgewichtszustand. Man sieht jedoch, daß der Parameter a (γ -Mn-Mischphase oder Perowskitcarbid) mit Ge und C bis zu dem von Hütter et al.¹⁸ angegebenen Wert ansteigt.

Mn_3GeC (aufgefüllter U_3Si -Typ). Diese Phase wird in einigen Legierungen wieder aufgefunden, allerdings treten nur in einem Fall die früher beobachteten Parameter auf¹⁹. In einer Reihe von Proben findet man ein etwas verändertes Achsenverhältnis, z. B. $c/a = 1,47$, und ein durchschnittlich kleineres Volumen der Elementarzelle. Darüber hinaus wird im gleichen Gebiet bei 700 °C, abgeschreckt, eine zum aufgefüllten U_3Si -Typ nahe verwandte Kristallart beobachtet, die sich im wesentlichen dadurch unterscheidet, daß im Pulverdiagramm einige zusätzliche (relativ schwache) Linien auftreten. Diese weisen auf analoge Zellabmessungen hin, jedoch ist die Raumzentrierung nicht mehr erfüllt. Dies ist an den Interferenzen (225) und (315) deutlich erkennbar. Die Gitterparameter variieren ebenfalls; das Achsenverhältnis c/a liegt zwischen dem früher gefundenen Wert von 1,50 einerseits und dem niedrigsten c/a -Wert von 1,47 für die Mn_3GeC -Phase (U_3Si -aufgefüllt) andererseits. Man kann annehmen, daß der weniger symmetrische Typ einer stärker geordneten Phase bei tiefen Temperaturen entspricht. Danach dürfte die Art der Verdrehung der Oktaeder $[\text{T}_6\text{C}]$ in Richtung der c -Achse bei der neuen Variante komplizierter sein als beim aufgefüllten U_3Si -Typ. Abweichungen vom Perowskitcarbidtyp sind auch von der Cr_3GeN -Struktur bekannt²⁰, bei der freie Parameter auch in der z -Richtung auftreten. Der reine aufgefüllte U_3Si -Typ wurde nur in Gegenwart von MnO festgestellt und besitzt ein merklich größeres Zellvolumen als die mit kleinerem c/a beobachteten aufgefüllten U_3Si -Varianten. Ein Ansatz mit 66 At% Mn, 19 At% Ge und 15 At% C zeigt eine Mn_3GeC_x -Phase mit einem Volumen von $V = 222 \text{ \AA}^3$ ($c/a = 1,49$), während das möglicherweise Sauerstoff-stabilisierte Mn_3GeC_x ein Zellvolumen von $V = 235 \text{ \AA}^3$ ($c/a = 1,50$) aufweist.

Im Dreistoff wird ferner bei etwa $\text{Mn}_{6,6}\text{Ge}_{2,4}\text{C}_{1,0}$ ein Komplexcarbid beobachtet, das sich von einer Hochtemperatur-Mn—Ge-Phase herleitet²¹. Ein weiteres Komplexcarbid, dessen Pulverdiagramm äußerst linienreich ist, konnte bis jetzt nicht näher charakterisiert werden.

Literatur

¹ V. A. Epelbaum, N. G. Sevast'yanov, M. A. Gurevich, B. F. Ormont und G. S. Zhdanov, J. Neorg. Khim. **8**, 1848 (1957).

² M. L. Borlera und G. Pradelli, La metallurgia italiana, n. 2, 61 (1971).

³ B. Aronsson, T. Lundström und St. Rundqvist, Borides, Silicides and Phosphides. London: Methuen. 1965.

⁴ T. Lundström, Arkiv Kemi **31**, 227 (1969).

- ⁵ *H. Boller, W. Rieger und H. Nowotny, Mh. Chem.* **95**, 1497 (1964).
- ⁶ *S. Andersson und T. Lundström, Acta Chem. Scand.* **22**, 3103 (1968).
- ⁷ *Y. D. Kondrashev, Kristallogr. [Russ.]* **11**, 559 (1966).
- ⁸ *M. Picon und J. Flahaut, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **245**, 62 (1957).
- ⁹ *J. P. Bouchaud und R. Fruchart, Bull. Soc. Chim. France* **1964**, 1579.
- ¹⁰ *L. Y. Markovskii und E. T. Besruk, J. Prikl. Khim.* **2**, 258 (1966).
- ¹¹ *H. H. Stadelmaier und J. B. Ballance, Z. Metallkde.* **58**, 449 (1967).
- ¹² *H. H. Stadelmaier und R. A. Gregg, Metall* **17**, 412 (1963).
- ¹³ *V. S. Telegus und Y. B. Kuz'ma, Wisnik L'wiv Derzh. Univ., Ser. Khim.* **1969**, Nr. 11, 21; *Chem. Abstr.* **74**, 46 567w.
- ¹⁴ *E. Parthé, Acta Cryst.* **20**, 572 (1966).
- ¹⁵ *K. E. Spear und P. W. Gilles, J. High Temp. Sci.* **1**, 86 (1969).
- ¹⁶ *M. Laridjani, M. Bigarre und A. Guinier, Mém. Sci. Rev. Métallurg.* **67**, 1675 (1970).
- ¹⁷ *U. Zwicker, Metallkde.* **42**, 246, 327 (1951).
- ¹⁸ *L. J. Hütter und H. H. Stadelmaier, Z. Metallkde.* **50**, 199 (1959).
- ¹⁹ *H. Boller, Mh. Chem.* **99**, 2444 (1968).
- ²⁰ *H. Boller, Mh. Chem.* **100**, 1471 (1969).
- ²¹ *E. Th. Henig und E. Wachtel, J. Less-Common Met.* **21**, 223 (1970).