

Kristallchemie von Komplexcarbiden und verwandten Verbindungen

Von Hans Nowotny^[*]

Zahlreiche Metallcarbide lassen sich aufgrund von strukturellen Merkmalen unter einheitlichem Aspekt betrachten, vor allem was die Art der Verknüpfung oktaedrischer sowie gelegentlich trigonal-prismatischer $[M_6C]$ -Gruppen ($M = \text{Übergangselement}$) betrifft. Dazu gehören insbesondere Carbide mit Perowskit-Struktur ($M_3M'C$; $M' = \text{ein von } M \text{ verschiedenes Übergangs- oder ein Hauptgruppen(A)-Element}$) und Derivate davon, β -Mn-Carbide ($M_3M'_2C$), α -Carbide, Carbide vom V_3AsC - und Cr_3AlC -Typ mit ihren Derivaten, η -Carbide ($M_3M'_3C$) sowie Carbide, welche die Struktur des gefüllten Mn_5Si_3 -Gitters besitzen. Die hohe Stabilität dieser Komplexcarbide geht auf die starke $M-C$ -Bindung und auf zusätzliche $M-M'$ -Bindung zwischen den Metallatomen zurück, die ein geordnetes Wirtsgitter aufbauen. Neben dem Prinzip der Auffüllung von Gitterlücken (durch isolierte C-Atome; Einlagerungs-carbide) trifft man auch auf Substitution von A-Elementen durch Kohlenstoff. So kommen beispielsweise in Borocarbiden erweiterte Strukturelemente vor.

1. Einleitung

Dieser Beitrag befaßt sich hauptsächlich mit struktur-chemischen Aspekten einiger metallischer Carbide, die in ternären Systemen mit zwei Übergangsmetallen und Kohlenstoff oder Übergangsmetall-Hauptgruppen(A)-Element-Kohlenstoff auftreten. Die Bezeichnung „Komplexcarbid“ ist willkürlich für ein Doppelcarbid oder ein höheres intermediäres Carbid eingeführt. Neben einer solchen der bloßen Klassifikation bestehen noch andere, besonders strukturchemische Überlegungen, Komplexcarbide von pseudoternären oder pseudoquaternären Verbindungen zu unterscheiden, Verbindungen also, die sich aus binären Carbiden oder Nitriden herleiten wie z. B. die Mischphasen $(Ti, V)C_{1-x}$ oder $(Zr, Ta)(C, N)$. Das zuletzt genannte Carbonitrid kommt z. B. als Bestandteil in Superlegierungen auf Kobaltbasis vor. In diesem Zusammenhang seien auch die Verbindungen $(Mo, Re)C$ sowie $(W, Re)C$ mit NaCl-Struktur betrachtet^[1], von denen es sehr wahrscheinlich aber nicht gesichert ist, daß Rhenium lediglich die Hochtemperatur-Phasen MoC_{1-x} und WC_{1-x} (mit NaCl-Defektstruktur) nach wesentlich tieferen Temperaturen hin stabilisiert. Nichtsdestoweniger kann damit eine zusätzliche Ordnung in diesen Mischphasen verbunden sein. So wurde teilweise Metall-Ordnung („short-range order“) in Mischcarbiden durch Analyse der diffusen Röntgen-Streuung festgestellt^[2] Mischphasen wie $(Hf, Ta)C$ oder $(Nb, Mo)C_{1-x}$ zeigen Diskontinuitäten im elektronischen Zustand^[3], und Cluster-Bildung wird angezeigt durch die Mischungslücken, welche bei tiefen Temperaturen in kubischen Mischcarbiden wie $TiC-HfC$ oder $VC-TaC$ beobachtet wurden^[4]. Außerdem darf angenommen werden, daß gelegentlich eine Ordnung der Kohlenstoffatome oder Lückenplätze eintritt, wie dies von einer Reihe von Subcarbiden^[5], Carbohydriden etc. bekannt ist. Einem

anderen besonderen Fall begegnet man in der Chrom-Eisen-Substitution im Zementit Fe_3C ; die Chromatome besetzen dabei nur die achtzählige Punktlage, was zu einer Teilordnung der Metallatome im Gitter führt^[6]. Etwas ähnliches scheint auch bei $Cr_{21}W_2C_6$ innerhalb der Mischphase $(Cr, W)_{23}C_6$ vorzuliegen; dies kann im Hinblick auf die Ordnung der Metallatome in vielen analogen Boriden, z. B. $Ni_{21}Hf_2B_6$, gefolgert werden^[7]. Ferner gibt es vielkomponentige Metallcarbide wie etwa $Nb_3(Ni, Fe, Cr)_3C$, eine Dispersionsphase in rostfreien Stählen, die offenbar aus dem η -Carbid^[8] Nb_3Ni_3C entsteht, aber auch Phasen wie $Nb_3Cr_{1-x}Al_{2-x}C$, von der gezeigt wurde, daß sie nur als quaternäre Verbindung existiert^[8].

Relativ wenige echte quaternäre (und höhere) Carbide sind bisher charakterisiert worden. Eine Anzahl von Metallcarbiden, welche einem intermediären Carbid entsprechen, entwickelt sich aus binären oder ternären intermetallischen Verbindungen durch Aufnahme von Kohlenstoff, z. B. $Nd_3InC_{0.7}$ bzw. $(Cr, W, F)_{18}C^{[9]}$. Ein interessanter Fall ist auch die vollkommene Mischbarkeit zwischen Re-Metall und W_2C , die von *Kuz'ma et al.*^[10] beobachtet und von *Fackelman et al.*^[11] bestätigt werden konnte.

2. Die Kohlenstoffpositionen in den Carbiden

Die eindeutige Bestimmung der Kohlenstoffpositionen in Metallcarbiden gelingt gewöhnlich durch Neutronenbeugung, obwohl auch eine Differenz-Fourier-Synthese zum gleichen Ziele führen kann, wie von *Cromer et al.*^[12] an $UMoC_2$ und von *Jeitschko et al.*^[13] an Ti_3SiC_2 gezeigt wurde. Für das Perowskit-Carbid Ti_3AlC läßt sich die Kohlenstoffposition aus Röntgen-Pulveraufnahmen ein-

[*] Sogenannte η -Carbide, zuerst von *A. Westgren* und *G. Phragmén*, Jernkontorets Ann. III, 525 (1927), als Bestandteile von Schnelldrehschlägen entdeckt, haben die allgemeine Formel $M_{2-x}M_{4-x}C$ oder $(M, M')_6C$, gelegentlich mit einem Kohlenstoffdefizit. Sie sind durch eine kubische Zelle mit Gitterparametern nahe 11 Å charakterisiert.

[*] Prof. Dr. H. Nowotny
Institut für Physikalische Chemie der Universität
A-1090 Wien IX, Währingerstraße 42 (Österreich)

germaßen sicherstellen^[14], jedoch ist es wünschenswert, andere Perowskit-Carbide – insbesondere solche, die schwere Metallatome enthalten – mit Neutronenbeugung zu überprüfen. Das gilt auch für die β -Mn-Carbide und α -Carbide^[1]. Die genaue Lage der Kohlenstoffatome für H-Phasen^[**], wie Cr_2AlC oder V_2PC ^[15], konnte hingegen röntgenographisch eindeutig ermittelt werden. Außerdem wurde die Lage des Kohlenstoffs durch Neutronenbeugung an der H-Phase Nb_2SnC bestätigt^[16]. Auf gleiche Weise wurden auch die Kohlenstofflagen in $\text{Mo}_{0.5}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ ^[17] (teilweise gefüllte Mn_5Si_3 -Struktur) sowie in dem η -Carbid $\text{W}_6\text{Fe}_6\text{C}$ ^[18] zweifelsfrei festgelegt.

Carbide, insbesondere jene der Übergangsmetalle, gehören in einem weiteren Sinne zu den Einlagerungsverbindungen, wie sie von Hägg^[19] und später von Goldschmidt^[9] definiert worden sind. Der letztgenannte Autor hat im Hinblick auf die Größe der eingelagerten Atome in einem metallischen Wirtsgitter bereits den formalen Charakter der geometrischen Bedingungen betont und einen weiteren Begriff, nämlich „inverse“ Einlagerungstypen, vorgeschlagen. Dementsprechend wird z. B. MoS_2 als inverse Einlagerungsverbindung angesehen, wobei die Metallatome in die hexagonal dicht gepackte Struktur der Schwefelatome eingelagert sind. Da nur wenig über effektive Größe und Zustand der eingelagerten Atome in einer metallischen Verbindung bekannt ist, sind verschiedenartige Vorstellungen als Leitlinie möglich.

Es ist zu erwarten, daß bereits ein unterschiedliches atomares Verhältnis Metall : Nichtmetall erhebliche strukturelle Verschiedenheit nach sich zieht. So liegen im metallreichen Borid Ni_3B ^[20] (mit Zementit-Struktur) isolierte (eingelagerte) Boratome vor, während im bor-reichen Borid YB_{66} ^[21] die Metallatome in ein Borgerüst eingelagert sind. Einige Beispiele von Komplexcarbiden werden im folgenden angeführt: Zum einen metall-reiche Carbide, die das übliche Einlagerungskonzept offenbaren (Abschnitt 3), und zum anderen Metallcarbide, die durch eine Substitution zwischen Nichtmetallatomen und Kohlenstoffatomen gekennzeichnet sind (Abschnitt 4). Ausgedehnte Bauelemente treten bei Borocarbiden in Erscheinung (Abschnitt 5).

Schließlich sei bemerkt, daß sehr geringe Anteile an Nichtmetallen wie N, O und H gelegentlich besondere Metallcarbid-Formen zu stabilisieren vermögen, die in Abwesenheit dieser Verunreinigungen entweder nicht bestehen oder nicht ohne weiteres synthetisiert werden können.

3. Aus $[\text{M}_6\text{C}]$ -Gruppen aufgebaute Komplexcarbide

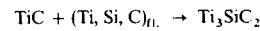
Die ausgeprägte Neigung zur Ordnung der Kohlenstoffatome, wie sie insbesondere bei den Subcarbiden oder auch

[*] „ β -Mn-Carbide“ weisen eine Anordnung von Metallatomen auf, diejenigen der Manganatome in β -Mn (20 Atome pro Elementarzelle) entspricht. Intermetallische Verbindungen mit β -Mn-Struktur werden π -Phasen genannt. – Die Bezeichnung „ α -Carbide“ leitet sich vom entsprechenden W-Co-C-System ab, das den sogenannten zementierten Carbiden (Hartmetallen) zugrundeliegt; es wurde erstmalig von P. Rautala und J. T. Norton, Plansee Proc. 1952, 303 untersucht.

[**] „H-Phase“ steht für hexagonale Carbide oder Nitride der allgemeinen Formel M_2XC bzw. M_2XN (M = Übergangselement, X = Hauptgruppen(A)-Metametall).

anderen Metallcarbiden wie z. B. V_8C_7 zum Ausdruck kommt, stützt nicht die Auffassung, daß das Kohlenstoffatom aufgrund seiner geringen Ausdehnung wie ein neutrales Teilchen die Lücken des Wirtsgitters füllt. Eine geeignete Beschreibung geht daher von Bauelementen aus, vorzugsweise oktaedrischen und trigonal-prismatischen Gruppen $[\text{M}_6\text{C}]$. Die gleichen Strukturelemente werden nun auch bei einer großen Klasse von Komplexcarbiden und teilweise bei analogen Übergangsmetallnitriden, einigen Oxiden sowie Boriden angetroffen.

Über repräsentative Verbindungen und deren strukturchemische Daten ist kürzlich zusammenfassend berichtet worden^[22, 23]. Weitere Komplexcarbide wurden seither aufgefunden, doch läßt eine systematische Erfassung noch immer Lücken hinsichtlich möglicher Metallcarbide und -nitride erkennen. Wegen der hohen Stabilität mancher binärer Übergangsmetallcarbide bilden sich die Komplexcarbide meistens erst bei relativ tiefen Temperaturen. Tatsächlich entstehen die Komplexcarbide im allgemeinen durch peritektische Reaktionen, z. B.:



Die Vielfalt der Komplexcarbide kann man aus der Art der Verknüpfung der Bauelemente erklären. Einige typische Merkmale treten jedoch stets hervor^[24]:

1. Die $[\text{M}_6\text{C}]$ -Gruppen können über Ecken, Kanten oder Flächen verknüpft sein.
2. Die Übergangsmetall-Oktaeder können teilweise oder vollständig aufgefüllt sein.
3. Ein geordnetes Wirtsgitter der Metallatome tritt jeweils auf und existiert gelegentlich als binäre Verbindung.
4. Die M-C -Abstände sind gegenüber denen der binären Carbide stets kürzer.
5. Es gibt kaum Hinweise auf eine merkliche Bindung zwischen dem A-Element und Kohlenstoff.

Diese Merkmale gelten für Perowskit-Carbide^[1], β -Mn-Carbide, α -Carbide und η -Carbide – unabhängig davon, ob das zweite beteiligte Metall ein weiteres Übergangsmetall oder ein Metametall (A-Element) ist. H-Phasen sowie Phasen vom teilweise aufgefüllten Mn_5Si_3 - und Re_3B -Typ wurden bisher nur mit einem zusätzlichen A-Element beobachtet. Wie zu erwarten, ist die Zahl der Verbindungen mit einer komplizierteren Architektur geringer als jene der Verbindungen mit einfachen Gittern.

3.1. Perowskit-Carbide und verwandte Verbindungen ($\text{M}_3\text{M}'\text{C}$)

Mehr als achtzig derartige Carbide wurden bis jetzt aufgefunden; der Perowskit-Typ verkörpert die regelmäßigkeitste Anordnung unter den Komplexcarbiden. Ein beträchtlicher Teil davon enthält Übergangsmetalle der IIIB- oder VIIIB-Gruppe wie etwa Sc_3AlC ^[25] bzw. $\text{Fe}_3\text{GeC}_{0.45}$ ^[26]. Die M-Komponente kann jedoch auch aus der IVB- oder

– [*] Die Kristallstruktur der sogenannten Perowskit-Carbide ($\text{M}_3\text{M}'\text{C}$) entspricht einem Antigitter des Perowskits (CaTiO_3).

VII B-Gruppe kommen, wie die Existenz von Ti_3AlC bzw. Mn_3ZnC beweist. Die VIB-Gruppe scheint mehr oder weniger deutlich in $(Cr,Pt)_3PtC_x^{[27]}$ auf, während M-Komponenten aus der VB-Gruppe bisher nur bei Perowskit-Nitriden und Oxiden beobachtet wurden. Das Cr-Pt-Carbide leitet offensichtlich zu einem anderen Zweig von Perowskit-Carbiden über, nämlich zu Vertretern wie VRu_3C oder $ThRu_3C_{1-x}$ ($x = 0, 0.1$), die von Holleck^[28] jüngst entdeckt wurden.

Das ebenfalls erst vor kurzem beschriebene Perowskit-Carbide Fe_3CuC , das als Bestandteil von kupferhaltigem Gußeisen nachgewiesen werden konnte^[29], paßt in die Reihe analoger Komplexcarbide $Fe_3\{Cu, Zn, Ga, Ge\}C$; nichtsdestoweniger erscheint die Existenz von Fe_3CuC im Hinblick auf die geringe Affinität zwischen Fe und Cu einerseits sowie Cu und C andererseits bemerkenswert.

Perowskit-Carbide von Elementen der Lanthanreihe (mit Ausnahme von Yb), die Al, In, Tl, Sn und Pb enthalten, zeigen eine Regelmäßigkeit, die durch Proportionalität der Gitterparameter mit dem Radius des dreiwertigen Lanthanoid-Ions zum Ausdruck kommt^[30]. Dies ist in Einklang mit dem Verhalten der entsprechenden Silicide und Germanide^[31]. Galliumhaltige Perowskit-Carbide mit den Elementen der Lanthanreihe lassen diese Regelmäßigkeit nicht erkennen, weil eine teilweise Substitution der Metallatome, z. B. $Nd_3(Nd, Ga)C_{0.2-0.8}$, wirksam wird. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß die sogenannte Perowskit-Bedingung für ionische Verbindungen auf Carbide angewendet werden kann. Wie Stadelmaier^[23] bereits festgestellt hat, gibt es derzeit noch keine zufriedenstellenden Modelle, um die Stabilität und Häufigkeit der Perowskit-Carbide zu erklären.

Mit Rücksicht auf das hohe Verhältnis Gesamtmetall : Kohlenstoff darf das Konzept der Einlagerungsverbindungen nach wie vor als ein erster Erklärungsversuch angesehen werden. Wird das Radien-Kriterium r_C/r_M auf ca. 0.65 ausgedehnt, so lassen sich alle Perowskit-Carbide erfassen. Das vorliegende Problem steht in engem Zusammenhang mit der Kohlenstofflöslichkeit in γ -Eisen (Austenit), wo jedoch das Verhältnis Metall : Kohlenstoff ($Fe_3FeC_{0.4}$) zweifellos höher ist. Die Substitution des Eckenatoms (M') durch ein größeres (z. B. in Fe_3CuC) begünstigt offensichtlich die Bedingungen für den Eintritt des Kohlenstoffatoms in die oktaedrische Lücke. Auf diese Weise wird die Größe der beiden beteiligten Metallatome (M und M') adjustiert, das heißt, daß deren relative Ausdehnung oder Kontraktion für die Stabilität verantwortlich wird, wie dies Rosen und Sprang^[25] vorgeschlagen haben. Starke Kontraktionen – um die günstigste Packung zu ermöglichen – werden für A-Elemente wie etwa Magnesium festgestellt, während kleine Atome der Übergangsmetalle wie etwa Eisen ihren mittleren Radius vergrößern; andererseits verkleinern sich große Übergangsmetallatome, z. B. die der Elemente der Lanthanreihe, wegen der Gegenwart von A-Elementen und der damit einhergehenden merklichen Differenz in der Elektronegativität. Die Ordnung der Metallatome (M_3M') im Wirtsgitter (Cu_3Au -Typ) stellt zweifellos einen zusätzlich stabilisierenden Faktor neben der starken $M-C$ -Bindung innerhalb der oktaedrischen Gruppe $[M_6C]$ dar. Aus den vorliegenden Daten, ein-

schließlich dem Ergebnis magnetischer Messungen an Perowskit-Nitriden, läßt sich noch keine schlüssige Aussage über die Rolle der Elektronenkonzentration oder über die Art des Elektronentransfers machen. Messungen des Streufaktors am Stickstoff in der Reihe $Mn_3MnN - Mn_3GaN$ deuten auf die Existenz ungeladener Stickstoffatome hin. Die häufig gemachte Annahme über eine Donor-Rolle der Nichtmetallatome wird somit keineswegs unterstützt^[32].

3.1.1. Carbide vom aufgefüllten U_3Si -Typ

Mn_3GeC_{1-x} , das als Perowskit-Carbide beschrieben wird^[33], kommt – wie Boller fand^[34] – auch in einer leicht modifizierten Struktur vor. Abbildung 1 zeigt den engen Zusammenhang zwischen diesen Anordnungen auf. Der Unterschied besteht in einer geringfügigen wechselweisen Verdrehung der über Ecken verknüpften $[M_6C]$ -Oktaeder entlang der c-Achse, was eine Vergrößerung der Zelle des U_3Si -Typs entsprechend $c' = 2c$ (Perowskit) und $a' = a\sqrt{2}$ (Perowskit) bewirkt. Die kurzen $Mn-C$ -Abstände (1.94 und 2.02 Å) sind wiederum ein charakteristischer Hinweis auf die starke Wechselwirkung innerhalb der $[M_6C]$ -Gruppe. Sehr wahrscheinlich ist die Auffüllung mit Kohlenstoff unvollständig, da das entsprechende Nitrid ein etwas größeres Zellvolumen besitzt. Gewöhnlich sind aber die Komplexcarbide (ähnlich wie die binären Carbide der Übergangselemente) voluminöser als die analogen Komplexnitride (bzw. als die entsprechenden Nitride).

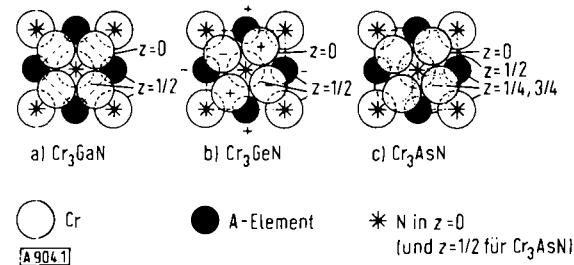


Abb. 1. Kristallstrukturen von a) Perowskit-Nitrid-Carbids, b) Cr_3GeN -Typ und c) aufgefülltem U_3Si -Typ, gesehen in [001]-Richtung (c-Achse).

Ein weiterer Perowskit-Abkömmling wurde später an Cr_3GeN beobachtet^[35], doch fehlt bis jetzt ein entsprechendes Carbide. Die Deformation des $[M_6N]$ -Oktaeders erzeugt eine Ähnlichkeit mit der Koordination des weißen Zinns. In der oben angeführten Reihe (Abb. 1a–1c) ändert sich die Koordinationszahl der A-Elemente (Ga, Ge, As) schrittweise von 12 über 10 nach 8.

3.2. β -Mn-Carbide ($M_3M'_2C$)

Vom Standpunkt der Einlagerungslegierungen aus gehört diese Klasse von Komplexcarbiden vom aufgefüllten β -Mn-Typ zu den sogenannten π -Phasen nach Goldschmidt^[9]. Das Teilgitter $\{M_3C\}$ besteht in einer Verkettung nicht ganz regulärer Oktaeder $[M_6C]$ über Ecken wie im Falle der Perowskit-Carbide. Abweichungen bezüglich der Kohlenstoff-Auffüllung und auch hinsichtlich der Ordnung des Wirtsgitters ($M_3M'_2$) treten wieder gelegentlich auf. Die Komponenten M stammen hauptsächlich aus den Grup-

pen VB und VIB, während für die M'-Komponente eine beträchtliche Vielfalt (VII B bis III A) beobachtet wird, wenn man die β -Mn-Nitride mit einschließt. Wie Tabelle 1 zeigt, können sowohl M als auch M' teilweise ausgetauscht werden, z. B. $(\text{Mo}, \text{Cr})_3\text{Al}_2\text{C}$ bzw. $\text{Nb}_3(\text{Au}, \text{Ga})_2\text{C}$, obwohl das letztgenannte Carbid eine quaternäre Verbindung zu sein scheint. Als Bestandteil hochlegierter Stähle^[36] verhält sich das β -Mn-Carbid manganartig. So bildet sich aus der γ -Phase im System Fe-Cr-W-C mit α -Mn-Struktur bei hohen Temperaturen das β -Mn-Carbid. Die gleiche Art von Transformation hat *Ettmayer*^[37] auch im System Co-Cr-W-C gefunden. Eine Erklärung für die Stabilität der β -Mn-Carbide steht noch aus; das gilt übrigens auch für β -Mangan selbst. Da die Lücken des Metallgitters auf eine vierzählige Lage ohne Freiheitsgrad fallen, scheint ein Auffüllen mit einem kleinen Nichtmetallatom eine Stabilisierung zu begünstigen, weil regelmäßige M—C-Bindungen entstehen. Es ist interessant festzustellen, daß $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ mit RbAg_4J_5 näherungsweise antityp ist. Die Rb-Ionen

Tabelle 1. Komplexcarbide mit β -Mn-Struktur.

Phase	Bemerkung
$\text{Nb}_3(\text{Au}, \text{Ga})_2\text{C}$	Kohlenstoffgehalt nicht bestimmt
$\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$	
$\text{Ta}_3\text{Al}_2\text{C}$	
$\text{Mo}_3\text{Re}_2\text{C}$	
$\text{W}_3\text{Re}_2\text{C}$	geordnetes Wirtsgitter wahrscheinlich
$\text{W}-\text{Fe}-\text{C}$	Metallatome statistisch verteilt [39]
$\text{W}-\text{Mn}-\text{Fe}-\text{C}$	möglicherweise von $\text{W}-\text{Fe}-\text{C}$ hergeleitet
$\text{Cr}_3\text{W}_3\text{Fe}_10\text{C}$	teilweise gefüllt [38]
$\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$	homogener Bereich (Mo-Al)
$\text{MoCr}_2\text{Al}_2\text{C}$	
$(\text{Mo}, \text{V})_3\text{Al}_2\text{C}$	Mischphasen, die aus $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ entstehen
$(\text{Mo}, \text{Mn})_3\text{Al}_2\text{C}$	

nehmen die Kohlenstoffplätze ein, während das metallische Wirtsgitter (Mo_3Al_2) die gleiche Anordnung wie die J-Ionen aufweist. Die kleinen Ag-Ionen sind über 72 Lagen statistisch verteilt und können somit mit den freien Elektronen im Komplexcarbid verglichen werden.

3.3. α -Carbide und -Boride

Nach dem Strukturvorschlag von *Schönberg*^[40] sind die $[\text{M}_6\text{C}]$ -Oktaeder in einem α -Carbid so (über Ecken) verketten, daß auch trigonale Metallprismen auftreten. Obgleich eine Anzahl solcher α -Carbide aufgefunden wurde, ist der Kohlenstoffgehalt und damit der Auffüllungsgrad noch immer unsicher. Außer der Auffüllung der Metall-Oktaeder könnten Kohlenstoffatome auch von den trigonalen Metall-Prismen aufgenommen werden, wodurch sich aber relativ große Metall-Kohlenstoff-Abstände ergäben. Es hat sich im Laufe der Untersuchungen über die Komplexcarbide herausgestellt, daß Aluminium eine günstige M'-Komponente in Drei- und Mehrstoffsystemen ist (Tabelle 2). Die Gitterparameter der Al-haltigen ternären Carbide sind nun im allgemeinen größer als die der Al-freien, weshalb es naheliegt, die Besetzung einer weiteren kristallographischen Lage durch Aluminium anzunehmen. Auf diese Weise werden Metall-Ikosaeder gebildet, welche die Ähnlichkeit des Wirtsgitters der α -Carbide mit der

Anordnung von $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$ oder $\text{Mn}_3\text{Al}_9\text{Si}$ ^[41] unmittelbar zum Ausdruck bringen: Außer gleicher Raumgruppe und gleichen Punktlagen findet man auch die Atomparameter für die entsprechenden Metallatome nahezu gleich. Ein charakteristisches Merkmal ist das Achsenverhältnis $c/a \approx 1$. Das Bestehen des Komplexcarbides Mo-Cu-Al-C weist auf einen geringen Auffüllungsgrad durch Kohlenstoff hin, da lediglich starke Mo—C-Bindungen vorliegen sollten. Nichtsdestoweniger kann die Auffüllung (oder teilweise Füllung) des trigonalen Metall-Prismas durch Kohlenstoffatome als erster Schritt in Richtung auf eine Mischung von oktaedrischen und trigonal-prismatischen $[\text{M}_6\text{C}]$ -Strukturelementen angesehen werden.

Vor kurzem wurden auch α -Boride, und zwar in den Systemen Hf-Mo(W)-B, aufgefunden^[42]. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, ist das Achsenverhältnis c/a wiederum nahe bei 1, und die Atomparameter für die Metallatome sind nur wenig verschieden. Eine ternäre Phase in den genannten Systemen wurde erstmals von *Harmon*^[43] erwähnt und als Φ -Phase im Bereich von 50 At-% Hf, 20 At-% Mo(W) und 30 At-% B bezeichnet. Eine ausführliche Untersuchung bestätigte die Existenz der ternären Boride, doch wurde deren Zusammensetzung bor-ärmer gefunden und eine Formel $\text{Hf}_x\text{Mo}_4\text{B}$ angenommen. Im Falle eines α -Borides kann man ein Auffüllen der Metall-Oktaeder wegen der für Bor zu kleinen Lücke ausschließen. Hingegen bestehen für die Auffüllung der trigonalen-prismatischen Lücken geometrisch günstige Bedingungen. Zusätzlich ist wie bei den Al-haltigen α -Carbiden eine weitere Besetzung mit Boratomen möglich, welche zur Komplettierung des Metall-Ikosaeders führt; mit anderen Worten: diese Boratome verhalten sich metallisch, was auch von anderen B-haltigen intermetallischen Verbindungen wie z. B. CeCo_3B_2 (CaCu_5 -Typ) bekannt ist.

Tabelle 2. α (Kappa)-Carbide und -Boride.

Phase	c/a	Phase	c/a	Phase	c/a
$\text{W}-\text{Mn}-\text{C}$	1.000	$\text{Mo}-\text{Mn}-\text{Al}-\text{C}$	0.999	$\text{Hf}_x\text{Mo}_4\text{B}$	0.991
$\text{W}_{0.10}\text{Co}_3\text{C}_4$	1.000	$\text{Mo}-\text{Fe}-\text{Al}-\text{C}$	1.000	$(\text{Hf}, \text{W})_{13}\text{B}$	0.988
$\text{W}_{1.1}\text{Ni}_3\text{C}_6$	1.000	$\text{Mo}-\text{Ni}-\text{Al}-\text{C}$	0.995		
$\text{W}-\text{Mn}-\text{Al}-\text{C}$	0.986	$\text{Mo}_{12}\text{Cu}_3\text{Al}_1\text{C}_6$	0.989		

3.4. Carbide mit V_3AsC -Struktur (aufgefüllter Re_3B -Typ)

Eine gut erfüllte Regel besagt, daß ein größeres Radienverhältnis Nichtmetall: Metall die oktaedrische Umgebung zugunsten der trigonal-prismatischen verändert. In gewissem Sinne bedeutet dies eine Fortsetzung des in Abschnitt 3.3. erwähnten Bauprinzips; so gibt es Komplexcarbide, welche beide Bauelemente vereinigen^[44, 45]. Die nun folgenden Komplexcarbide können aber in der gleichen Weise behandelt werden wie die vorangegangenen, weil lediglich die oktaedrischen Lücken mit Kohlenstoff (Stickstoff) aufgefüllt werden. Das geordnete Wirtsgitter entspricht dem Re_3B -Typ (oder Anti-PuBr₃-Struktur), in dem nunmehr die Boratome die Lücken der trigonalen Metallprismen füllen (Abb. 2). Auch hier besteht kein merklicher Unterschied zwischen einem zweiten teilneh-

menden Übergangselement und dem A-Element. In Übereinstimmung mit dem größeren Radienverhältnis Nichtmetall: Übergangsmetall besetzen die größeren Nichtmetallatome oder aber die Atome der A-Elemente die Lücke

3.4.1. Die Verbindung V_4P_2C

Das ternäre System V-P-C ist durch das Auftreten mehrerer Komplexcarbide ausgezeichnet: V_5P_3C (aufgefüllter Mn_5Si_3 -Typ), V_3PC (s. Abschnitt 3.4), V_2PC (H-Phase) und

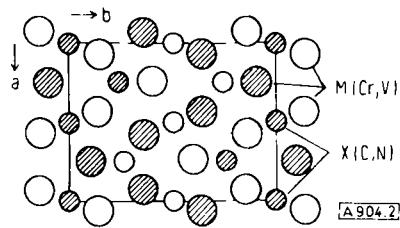


Abb. 2. Kristallstruktur des aufgefüllten Re_3B -Typs. Die kleinen Nichtmetallatome X füllen das $[M_6]$ -Oktaeder.

des trigonalen Prismas. So kann V_3PC topochemisch aus den Strukturelementen V_2C (Oktaeder) und VP(trigonales Prisma) aufgebaut werden. Umgekehrt kann man für VCr_2C_2 eine Metallordnung annehmen, in welcher die Vanadiumatome vorzugsweise Oktaeder und die kleineren Chromatome die trigonal-prismatischen Gruppen bilden.

Tabelle 3. Gitterparameter von Komplexcarbiden und -nitriden mit aufgefüllter Re_3B -Struktur.

Phase	a [Å]	b [Å]	c [Å]
V_3GaN	2.950	10.30	7.931
V_3GeN	3.01	10.30	7.793
V_3GeC	3.047	10.14	7.884
V_3PN	3.101	9.840	7.419
V_3PC	3.119	9.758	7.531
V_3AsN	3.130	10.18	7.590
V_3AsC	3.128	10.14	7.699
VCr_2C_2	2.870	9.30	6.99
$Cr_3(B,C)C$	2.870	9.260	6.982
Cr_3GeC	2.899	10.339	7.724
$Cr_3C(C,N)$	2.843	9.255	6.952
Cr_3PN	3.047	9.833	7.224
Cr_3PC	3.054	9.704	7.299
$Cr_3As(C,N)$ [a]	3.057	10.21	7.470

[a] Früher als Carbid beschrieben.

Tatsächlich nimmt VCr_2C_2 eine vollkommene Zwischenstellung ein. (V, Cr)_{1-x} stellt dabei den oktaedrischen und Cr_3C_2 den trigonal-prismatischen Anteil dar.

Im Gegensatz zu VCr_2C_2 besitzt VTa_2C_2 nach Rudj^[46] eine Struktur, in welcher die Metallschichten eine Folge $(hhc)_3$ ^[4] aufweisen. In den Komplexcarbiden Cr_7BC_4 oder $Cr_3(B,C)Cl$ ^[47] und $Cr_3C_{1.4}N_{0.6}$ ^[48] besetzen die Kohlenstoffatome zumindest teilweise beide Lückensorten. Man darf annehmen, daß sich das kleinere Stickstoffatom wieder in den oktaedrischen Lücken befindet. Tabelle 3 zeigt Komplexcarbide und -nitride vom aufgefüllten Re_3B -Typ. Das Verhältnis a/\sqrt{bc} wächst mit der A-Gruppennummer, was auf schwächere Wechselwirkung zwischen den Atomen der A-Gruppe hinweist, wenn diese elektronegativer werden. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die H-Phasen beobachtet (vgl. Abschnitt 3.5).

[*] h symbolisiert eine Schichtsequenz hexagonal dichtester Kugelpackung 1212...; c eine solche kubisch dichtesten Kugelpackung 123123...; so besteht $(hhc)_3$ aus neun Schichten wechselnder Anordnung.

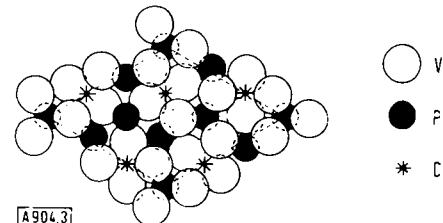


Abb. 3. Kristallstruktur von V_4P_2C , gesehen in Richtung der c-Achse.

V_4P_2C , das erst kürzlich von Boller charakterisiert wurde^[49]. Diese Verbindung V_4P_2C (Abb. 3) vereinigt ebenfalls oktaedrische und trigonal-prismatische Strukturmöglichkeiten, wobei die Prismen parallel und senkrecht zur c-Achse orientiert sind. Wie bei V_3PC füllen die Phosphoratome die Prismen, Kohlenstoffatome die Oktaeder. Darüber hinaus scheint ein irregulärer, innenzentrierter Metall-Würfel auf, ein bekanntes Bauelement in Boriden, Siliciden und Phosphiden^[50].

3.5. Komplexcarbide vom Cr_2AlC -Typ (H-Phasen) und verwandte Strukturen

Beinahe siebzig H-Phasen (meist Carbide) sind bisher beschrieben worden (vgl. Tabelle 4).

Die Kristallstruktur der H-Phasen verhält sich zu jener der Perowskit-Carbide wie die hexagonal dichte Packung zur kubisch dichten Packung. Allerdings gibt es keine binäre Verbindung, welche dem metallischen Wirtsgitter (M_2M') entspricht, mit einer hexagonal dicht gepackten Sequenz $M_1M_{II}M'_1M_{II}M_1M'_{II}$ und einer Überstruktur gemäß $c' = 3c$. Tabelle 4, im wesentlichen der Dissertation von Jeitsch-

Tabelle 4. Komplexcarbide (H-Phasen).

Verbindung	c/3a	Verbindung	c/3a
Sc_2InC		V_2AlC	1.500
Ti_2CdC	1.550	V_2GaC	1.457
Ti_2AlC	1.490	V_2GeC	1.361
Ti_2GaC	1.448	V_2PC	1.182
Ti_2InC	1.400	V_2AsC	1.218
Ti_2TiC	1.476	Nb_2AlC	1.486
Ti_2GeC	1.400	$Nb_{1.2}Zr_{0.8}AlC$	1.497
Ti_2SnC	1.444	Nb_2GaC	1.443
Ti_2PbC	1.434	Nb_2InC	1.510
Ti_2SC	1.162	Nb_2SnC	1.414
Zr_2InC	1.486	Nb_2PC	1.172
Zr_2TiC	1.467	Nb_2AsC	1.196
Zr_2SnC	1.454	Nb_2SC	1.166
Zr_2PbC	1.445	$Nb_2SC_{0.4}$	1.168
Zr_2SC	1.190	Ta_2AlC	1.500
Hf_2InC	1.487	Ta_2GaC	1.458
Hf_2TiC	1.469	Cr_2AlC	1.495
Hf_2SnC	1.448	Cr_2GaC	1.458
Hf_2PbC	1.437	Cr_2GeC	1.365
Hf_2SC	1.190	Mo_2GaC	1.457
$Ti_{0.8}V_{1.2}SC$	1.142		

ko^[51] entnommen, zeigt deutlich die Abhängigkeit des Verhältnisses c/3a von der Natur der M'-Komponente. Demnach kann man von einem mehr metallischen Zweig mit hohem c/3a-Verhältnis und einem weniger metallischen (ionischen) Zweig mit niedrigem c/3a-Verhältnis sprechen, wie aus der Betrachtung der Reihe V₂GaC (1.45₇) → V₂GeC (1.36₁) → V₂AsC (1.21₈) → Ti₂SC (1.16₂) hervorgeht.

Kudielka^[52], der mit Ti₂SC, einem Stahlbestandteil, die erste H-Phase entdeckte, ist der Meinung, daß die analoge Phase Hf₂SC wahrscheinlich eine quaternäre Fe-haltige Verbindung sei. Abweichungen von der Zusammensetzung M₂M'C sind relativ selten, jedoch kommt unvollständige Besetzung der über Kanten verknüpften Übergangsmetall-Oktäeder vor.

Die H-Phase Ti₂PbC weicht hinsichtlich des idealen Verhältnisses M/M' = 2 etwas ab, indem hier ein Ti/Pb-Austausch entsprechend einem Bleidefekt festgestellt wird. Ta₂GaC hingegen zeigt Gitterstörungen nach Art von „stacking faults“ (Fehlordnung der Metallschichten), die auf abgeleitete Strukturtypen (siehe die folgenden Abschnitte) hinweisen.

Die Sechsschichtenstruktur (hhh)₂ der H-Phasen steht hinsichtlich der Zelldimensionen in engem Zusammenhang mit der hexagonalen MoC_{1-x}-Phase^[53], die gewöhnlich als Mo₃C₂^[46] formuliert wird und eine Folge (cch)₂ besitzt. Diese Verwandtschaft gilt besonders für den metallischen Zweig der H-Phasen. Noch ausgeprägter ist aber die Verwandtschaft zum TiP-Typ. Legt man Ti₄P₄ (Formelgewicht je Elementarzelle) zugrunde, dann führt der Austausch von zwei Phosphoratomen durch zwei Kohlenstoffatome zur Anordnung der H-Phasen (Abb. 4). Diese Überlegung gibt eine andere Möglichkeit an die Hand, die Strukturelemente der H-Phasen insbesondere für den weniger metallischen Zweig festzulegen. Aus der Analogie der beiden Strukturen ergibt sich unmittelbar, daß die oktaedrische Gruppe [M₆C] und die trigonal-prismatische Gruppe [M₆M'] die Bauelemente der H-Phasen bilden. So entwickelt sich diese Anordnung

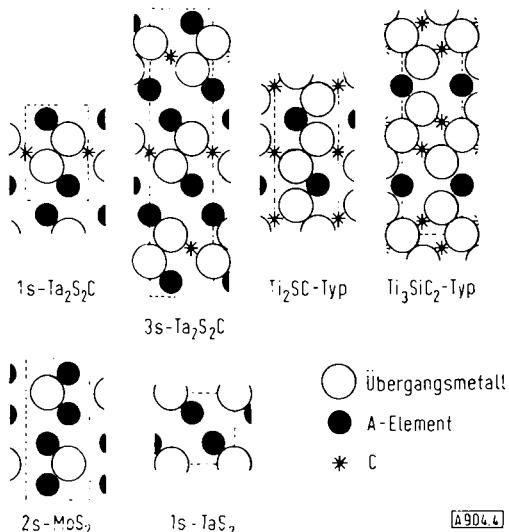


Abb. 4. Vergleich verschiedener Komplexcarbide, (1120)-Ebene der hexagonalen Zelle. Ti₂SC = Ti₂P₂, wenn • = ●. Die Präfixe 1s-, 2s- und 3s- geben die Zahl der Schichten entlang der hexagonalen Achse an.

schriftweise von den α -Carbiden über die gefüllte Re₃B-Struktur zu jener der H-Phasen. In der oben erwähnten Reihenfolge der H-Phasen kann man auch beobachten, wie die geordnete dichte Packung des metallischen Wirtsgitters (kleine a-Achse) zunehmend durch trigonal-prismatische Strukturelemente (große a-Achse) verdrängt wird. Demzufolge besteht im metallischen Zweig wie etwa in V₂AlC oder V₂GaC ein M'-M'-Kontakt, während aufgrund der Abstände kein derartiger Kontakt in P-, As- oder S-haltigen H-Phasen angenommen werden kann. Von diesem Gesichtspunkt aus stellen die H-Phasen ein weiteres Beispiel für die topochemische Entstehung aus zwei wesentlichen Baugruppen dar – die eine ist charakteristisch für die große Klasse der NaCl-Strukturen (Oktaeder), die andere für die NiAs-Strukturen (trigonales Prisma). Dies ist klar an V₂PC zu erkennen, welches als topochemische Summe von VC (Oktaeder) + VP (trigonales Prisma) aufgefaßt werden kann. Es überrascht daher auch nicht, daß das H-Phasen-Wirtsgitter ein Antityp von MoS₂ ist, das eine Stapelvariante der bekannten CdJ₂-Struktur repräsentiert.

Das Übergangsmetall in den H-Phasen läßt sich teilweise durch ein anderes ersetzen, z. B. (Nb,Zr)AlC, jedoch liegen über einen Austausch M'/M' oder Kohlenstoff durch Stickstoff keine Untersuchungen vor, obwohl eine Anzahl von H-Phasen bei Nitriden existiert.

3.5.1. Die Ti₃SiC₂-Struktur

Das Komplexcarbid im System Ti-Si-C wurde von *Bruck*^[54] aufgefunden; die enge strukturelle Verwandtschaft von Ti₃SiC₂ mit der H-Phase geht aus Abbildung 4 hervor^[55]. Die Struktur von Ti₃SiC₂ kann als Zwischenstufe in der Anordnung von H-Phasen einerseits und dem kubischen Monocarbid andererseits angesehen werden, wobei eine Doppelschicht von [Ti₆C]-Gruppen senkrecht zur c-Achse statt einer Einfachschicht (H-Phase) vorliegt. Die Sequenz des Wirtsgitters entspricht dem Modus (hhhc)₂. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß das Verhältnis der c-Achsen des isotopen Carbids Ti₃GeC₂^[56] und der H-Phase Ti₂GeC genau 4:3 ist, entsprechend der zusätzlichen Schicht TiC. Dies kann wiederum durch eine topochemische Reaktion ausgedrückt werden: Ti₂GeC + TiC = Ti₃GeC₂. Wegen der starken Bindungen in der [Ti₆C]-Doppelschicht ist der Lamellencharakter dieser Phasen sehr ausgeprägt. Erst kürzlich berichtete *Nickl*^[57] über „stacking faults“ in Ti-Si-Carbiden, was auf ein Zwischenwachstum (intergrowth) von TiC-Schichten und H-Phasen-Schichten hindeutet.

3.5.2. Die Ta₂S₂C-Struktur

Ähnliche Schichtanordnungen wurden in neuerer Zeit auch bei Ta-Sulfocarbiden angetroffen^[58], die sich durch mechano-chemische Transformationen auszeichnen. Die Bauelemente bestehen aus [Ta₆C]-Schichten und den bekannten Disulfid-Schichten von Übergangsmetallen. Ta₂S₂C (durch Sintern aus den pulverförmigen Komponenten bei 1200 °C hergestellt) verhält sich wie ein festes Schmiermittel. Das Verreiben der gesinterten Substanz er-

gibt blättchenförmige Teilchen mit deutlicher Textur. Die Kristallstruktur des mechanisch behandelten Carbids ($1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$) wurde mit der Valenzverbindung $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ isotyp gefunden, sofern man das etwas verschiedene Verhältnis c/a außer acht läßt. Glühen bei 1250°C (70 Std.) führt auf den Ausgangszustand $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ zurück, der eine komplizierte Sequenz aufweist und in der Anordnung mit einer anderen Valenzverbindung, nämlich $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ (Tetradymit), übereinstimmt. Abbildung 4 demonstriert die Verwandtschaft der hier erörterten hexagonalen Strukturtypen. Wie man am besten in der $(11\bar{2}0)$ -Ebene erkennt, die senkrecht zu den Schichten (der Metall-, A-Element-(Schwefel-) und Kohlenstoffatome) liegt, besteht $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ aus einer Summe von TaC-Schichten und TaS_2 -Schichten ($1s\text{-TaS}_2$), während $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ aus TaC-Schichten und TaS_2 -Schichten erzeugt werden kann, die 2s-MoS₂-Struktur besitzen. Die Abfolge der Schichten entlang der c-Achse kann demnach wie folgt ausgedrückt werden:

$3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$	-M C M X-X-M-C M-X X-M C-M X-X -
Ti_3SiC_2	-M C-M-C M-X-M C-M C-M X-
H-Phase	-M-C-M X M-C M-X
$1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$	-M C-M X-X -

M (Übergangsmetall), X (A-Element), C (Kohlenstoff)

Vom Blickpunkt der inversen Einlagerungsverbindungen her wäre noch zu erwähnen, daß $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ ein Antityp des in Abschnitt 3.4 angeführten Komplexcarbids VTa_2C_2 ist. Ähnlich ist die H-Phase ein Antityp von Alkalimetall-Niobdisulfiden.

Die teilweise Auffüllung der Metalloktäeder in VTa_2C_2 läßt sich wie bei Mo_3C_2 durch die Annahme erklären, daß sich die Kohlenstoffatome abstoßen, wenn sie einander zu nahe kommen.

Die Komplexcarbide $\text{UBC}^{[59]}$ und $\text{Mo}_2\text{BC}^{[60]}$ bestehen aus $[\text{M}_5\text{BC}]$ - oder $[\text{M}_6\text{C}]$ -Oktaedern und $[\text{M}_6\text{B}]$ -trigonalen Prismen; allerdings tritt hier bereits eine deutliche Bor-Bor-Wechselwirkung in Form von B—B-Zickzackketten in Erscheinung.

3.6. Komplexcarbide vom aufgefüllten Ti_2Ni -Typ (η -Carbide) und vom aufgefüllten Mn_5Si_3 -Typ

Diese Komplexcarbide sind durch Verknüpfung der $[\text{M}_6\text{C}]$ -Oktäeder über Flächen charakterisiert. Die erste Gruppe, die sogenannten η -Carbide, ist von erheblichem praktischem Interesse und wurde schon von Stadelmaier^[23] ausführlich beschrieben.

Die aufgefüllte oder teilweise aufgefüllte Mn_5Si_3 -Struktur offenbart in besonderer Weise den Einlagerungscharakter, da Verbindungen mit großen Übergangsmetallatomen auch Bor, Germanium und sogar Metallatome in die Oktäederlücken einzubauen imstande sind. Ähnlich wie bei den Perowskit-Carbiden gibt es viele binäre $\text{M}_5\text{M}'_3$ -Verbindungen, die Kohlenstoff aufnehmen. Für Silicide von Elementen der Lanthanreihe dieser Zusammensetzung wurde eine Kohlenstofflöslichkeit bis $\text{Ln}_5\text{Si}_3\text{C}$ ($\text{Ln} \in$ Lanthanoid) gefunden^[61]. Von einigen intermediären Komplexcarbiden (Tabelle 5) ist der Gehalt an stabilisierendem Kohlenstoff nicht näher bekannt. Ausgedehnte oder voll-

ständige Mischungsreihen zwischen solchen Carbiden bestehen ebenfalls, wie z. B. $\text{V}_5(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{C}_x$. Außerdem gibt es feste Lösungen zwischen diesen Carbiden und der analogen binären Verbindung, z. B. $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ und Ti_5Si_3 .

Tabelle 5. Komplexcarbide vom aufgefüllten Mn_5Si_3 -Typ.

Phase	a [Å]	c [Å]	c/a	Bemerkung
$\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ($x \leq 0.2$)	7.91	5.58	0.705	
$\text{Hf}_5\text{Al}_3\text{C}_x$	8.052	5.690	0.707	
$\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{C}_x$	7.89	5.56	0.705	
$\text{V}_5\text{Si}_3\text{C}_x$	7.121	4.832	0.679	
$\text{V}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$	7.28	4.96	0.682	
$\text{V}_5\text{P}_3\text{C}_{0.7}$	6.924	4.799	0.692	
$\text{V}_5\text{As}_3\text{C}_{0.7}$	7.121	4.963	0.697	
$\text{Nb}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$	7.72	5.27	0.682	
$\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}_x$	7.521	5.238	0.697	
$\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$	7.66	5.25	0.685	von Ge-Gehalt abhängig
	7.628	5.39	0.707	
$\text{Ta}_5\text{Ga}_3\text{C}_x$	7.661	5.280	0.6892	
$\text{Ta}_5\text{Si}_3\text{C}_x$	7.474	5.225	0.699	
$\text{Ta}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$	7.581	5.235	0.690	
$\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$	6.993	4.726	0.676	
$\text{Mo}_4.8\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$	7.286	5.04	0.6926	
$\text{Mo}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$	7.361	5.047	0.685	
$\text{W}_5\text{Si}_3\text{C}_x$	7.19	4.85	0.675	Cr-haltig

4. Durch A-Element-Kohlenstoff-Substitution charakterisierte Komplexcarbide

Lediglich Kombinationen mit A-Elementatomen größer als Kohlenstoffatome sollen hier in Betracht gezogen werden – also keine Carbonitride oder Carbohydride, obwohl $\text{Cr}_3\text{C}(\text{C}, \text{N})$ eine solche intermediaire Verbindung ist. Vergleicht man diese mit $\text{Cr}_3\text{AsC}_{0.75}\text{N}_{0.25}$, so kann man behaupten, daß formal Kohlenstoff Arsen ersetzt, zumindest zum größeren Teil, während der andere Teil die Rolle eines Einlagerungsatoms beibehält. In ähnlichem Sinne kann man auch von einem P/C-Austausch beim Vergleich von TiP und der H-Phase sprechen.

4.1. Kohlenstoff in Cr-P- und Cr-As-Phasen

Ein kohlenstoff-stabilisiertes Phosphid der Formel $\text{Cr}_6\text{P}_{2.6}\text{C}_{0.4}$ mit Fe₂P-Struktur wurde vor kurzem aufgefunden^[62]. Der Gang der Gitterparameter im homogenen Bereich (Tabelle 6) ist aber nunmehr mit teilweiser Substitution P/C und nicht mit einer Kohlenstoffeinlagerung allein verbindbar. Dies wird durch das Verhalten der isotypen Verbindung $\text{Cr}_6\text{As}_{3-x}\text{C}_x$ gestützt, die sich allerdings aus der Hochtemperaturform Cr_2As entwickelt^[63]. Aus Einkristall-Daten ergab sich, daß die Elektronendichte in den Arsenpositionen niedriger ist als für volle Besetzung, was auf eine Formel $\text{Cr}_6\text{As}_{2.8}$ führt. Dieser Befund ist auch in Einklang mit den kurzen Cr—As-Abständen sowie einer relativ hohen Dichte, berechnet für Cr_2As . Kohlenstoff löst sich bis zur Zusammensetzung $\text{Cr}_6\text{As}_{2.2}\text{C}_{0.8}$ (1000°C , abgeschrückt). Wie Abbildung 5 veranschaulicht, nimmt zu Beginn das Volumen der Elementarzelle schwach zu, um sodann wegen des As/C-Austausches merklich abzunehmen. Es ist möglich, daß die Kohlenstoffaufnahme mit einer teilweisen Ordnung verbunden ist, wie das bei $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ (geordneter Fe₂P-Typ^[64]) der Fall ist; die ent-

sprechende Zusammensetzung wird aber nicht erreicht. Das Verhalten des Kohlenstoffs ist auch dem von Bor in Cr_5PB_2 ^[63] ähnlich.

Tabelle 6. Komplexcarbide aufgrund teilweiser Substitution.

Verbindung	Struktur	a [Å]	c [Å]	c/a
$\text{Cr}_6\text{P}_{2.55}\text{C}_{0.45}$	Fe_2P	6.136	3.227	0.526
$\text{Cr}_6\text{P}_{2.75}\text{C}_{0.25}$	Fe_2P (geordnet)	6.117	3.242	0.530
$\text{Cr}_6\text{As}_{2.2}\text{C}_{0.8}$		6.302	3.402	0.540

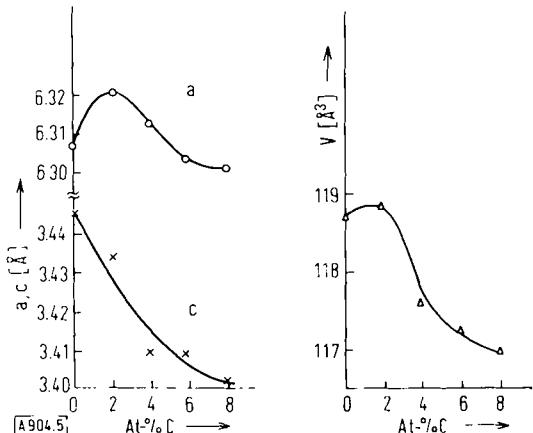


Abb. 5. Gitterparameter von $\text{Cr}_6\text{As}_{3-x}\text{C}_x$ in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

5. Borocarbide von Übergangsmetallen

Die beträchtliche Ersetzbarkeit zwischen Kohlenstoff und Bor ist seit langem durch die Mischphase $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{C})$ bekannt; noch typischer in dieser Hinsicht ist die intermediäre Phase $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$, die von *Carroll et al.*^[65] entdeckt wurde. Von denen der bereits erwähnten Borocarbide (UBC, Cr_7BC_4 , Mo_2BC) unterscheidet sich das Bauelement von $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ (τ -Phase) insofern, als die Metallatome ein quadratisches Antiprisma bilden, in dessen Lücke das Nichtmetallatom Platz findet. Der Wechsel im Strukturelement (Erhöhung der Koordinationszahl) folgt aus dem Radienkriterium, wie es bereits von *Hägg*^[19] für Einlagerungsverbindungen formuliert wurde. Keine Borocarbide scheinen von Übergangselementen der IVB- und VB-Gruppe zu existieren, was mit der hohen Stabilität der hier auftretenden Monocarbide und Diboride erklärt werden kann. Auch gibt es offenbar keine Borocarbide von Wolfram und Mangan, obgleich der Dreistoff Mn-B-C noch nicht genügend erforscht ist. Hingegen gibt es eine Reihe von Borocarbiden mit den Metallen der IIIB-Gruppe (Lanthan- und Actiniumreihe). Wie schon erwähnt, ist in UBC das Kohlenstoffatom oktaedrisch von fünf Metallatomen und einem Boratom umgeben; andererseits bildet sich hier bereits eine Bor-Bor-Kette aus, die – wie Abbildung 6a erkennen lässt – bezüglich der Nichtmetallatome (B, C) ein verzweigtes Kettenelement erzeugt.

Während UBC die einzige ternäre Verbindung im betreffenden System ist, bildet Thorium mehrere Borocarbide, die allerdings noch nicht eingehend untersucht wurden^[66]. Eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung

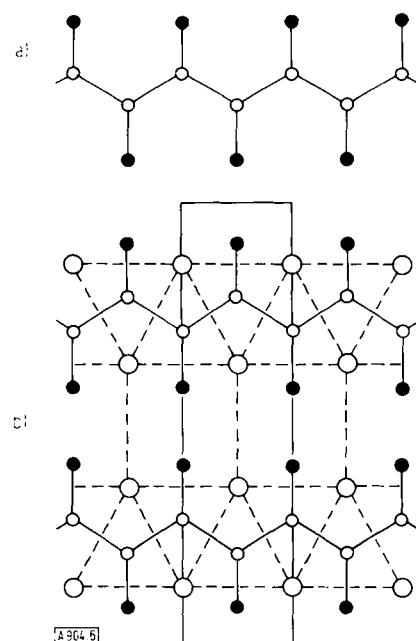


Abb. 6. a) Verzweigte (B, C)-Kette in UBC; b) Kristallstruktur von YBC.

zung ThB_2C ist strukturreichlich mit dem AlB_2 -Typ verwandt, woraus auf das Vorliegen zweidimensionaler Netze aus Bor- und Kohlenstoffatomen geschlossen wird. Eine vollständige strukturreichliche Bestimmung wurde dagegen von *Smith et al.*^[67] an ScB_2C_2 durchgeführt. Diese Autoren fanden ein zweidimensionales Bor-Kohlenstoff-Netzwerk, das aus fünf- und siebgliedrigen Ringen aufgebaut ist (Abbildung 7a). Die Metallschichten darüber und darunter können als deformierte hexagonale Schicht angesehen werden. Viele Borocarbide von Metallen der Lanthanreihe wurden von *Smith et al.*^[68] beschrieben; unter diesen konnte für GdB_2C_2 sowie analoge Borocarbide gezeigt werden, daß sie mit einer einfachen tetragonalen Elementarzelle kristallisieren, weshalb die Annahme eines zweidimensionalen Netzwerkes, bestehend aus vier- und achtgliedrigen Ringen, naheliegend war. Auch ergab sich, daß die früher als Lanthanoidenboride^[69] der Formel LnB_x ($x = 3-4$) beschriebenen Verbindungen in Wirklichkeit Borocarbide LnB_2C_2 sind. Eine solche Vermutung wurde schon seinerzeit durch *Binder* geäußert^[70].

5.1. Yttrium-Borocarbide^[71]

Nach eingehenden Untersuchungen des Systems Y-B-C existieren dort die Borocarbide YB_2C_2 , YB_2C , YBC und $\text{YB}_{0.5}\text{C}$. Die Zusammensetzung der letztgenannten Phase ist jedoch unsicher.

YB_2C_2 : Dieses Borocarbid gehört offensichtlich zum gleichen Strukturtyp wie LnB_2C_2 . Schließt man eine statistische Verteilung von Bor- und Kohlenstoffatomen aus, so muß die röntgenographisch feststellbare c-Achse verdoppelt werden. Aus Abbildung 7b geht die Atomanordnung hervor. Das Nichtmetall-Netzwerk ist aus vier- und achtgliedrigen Ringen aufgebaut und jeweils in der nächstfolgenden Ebene um 90° verdreht. Die Gitterparameter (a und $c/2$) in Tabelle 7 stimmen mit jenen überein, die früher für „ YB_2C “ angegeben wurden^[70]. Es besteht aber

kein Zweifel, daß es sich in beiden Fällen um dasselbe Borocarbide handelt.

YB_2C : Ein Strukturvorschlag konnte aufgrund von Einkristall-Aufnahmen erstellt werden. Aus Abbildung 7c ist die enge Verwandtschaft mit der Architektur von YB_4 (Abb. 7d) zu erkennen: Entfernt man aus dem Tetraborid zwei Boratome im Oktaeder und ersetzt zwei andere durch Kohlenstoffatome, so entsteht die Anordnung von YB_2C , das als topochemische Summe der Strukturelemente von YB_2 (Diborid-Typ) und YB_2C_2 aufgefaßt werden kann. Die Anordnung der Metallatome in der (001)-Ebene ist weit verbreitet und besonders von der U_3Si_2 -Struktur gut bekannt. Die Nichtmetallatome sind wiederum zu einem

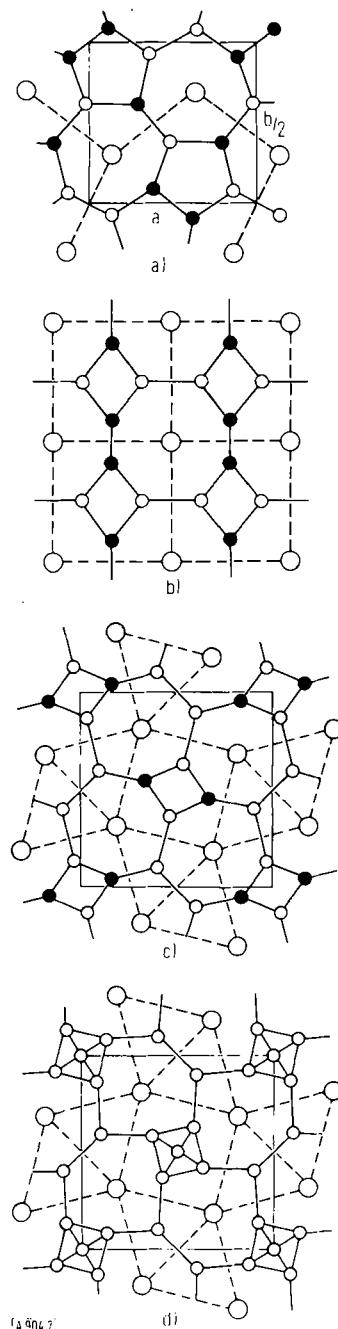


Abb. 7. a) Bor-Kohlenstoff-Netzwerk in ScB_2C_2 (nach [67]); b) Bor-Kohlenstoff-Netzwerk in YB_2C_2 (oben und unten um 90° verdreht); c) Bor-Kohlenstoff-Netzwerk in YB_2C (oben und unten um 90° verdreht); d) Kristallstruktur von YB_4 (nach C. E. Lundin in F. H. Spedding u. A. H. Daane: *The Rare Earth*. Wiley, New York 1961).

zweidimensionalen Netzwerk verknüpft (eventuell leicht gewellt), das hier aus vier- und siebengliedrigen Ringen besteht. Gitterparameter und Atomabstände sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7 Yttrium-Borocarbide (Gitterparameter und Atomabstände in Å).

	YB_2C_2	YB_2C	YBC
a	3.796	6.769	3.388
b	—	—	13.693
c	7.124	7.430	3.627
Raumgruppe	D_{2d}^2 P42c	D_{2h}^3 P4 ₂ /mbc	D_{2h}^3 Cmmm
Y-Y	3.68	3.60	3.71
B-B	1.76	1.75	1.98
C-C	1.28	—	—
B-C	1.62	1.64	1.65
Y-B	2.75	2.73	2.70
Y-C	2.68	2.55	2.55

YBC : Aus Einkristall-Daten ergibt sich die in Abbildung 6b gezeigte Struktur. Daraus geht die enge Beziehung zum UBC-Typ hervor, da in beiden Fällen die verzweigte Bor-Bor-Zickzackkette als beherrschendes Strukturelement auftritt. Wie gewöhnlich besetzen die Boratome die Lücken des trigonalen Metallprismas, doch ist die Umgebung des Kohlenstoffatoms ganz andersartig. Es fehlt zum Oktaeder das fünfte Metallatom, und wegen des großen Abstandes der Kohlenstoffatome untereinander besteht nur schwache Wechselwirkung zwischen den Schichten. Damit in Übereinstimmung ist die ausgeprägte Spaltbarkeit in der (010)-Ebene. Gitterparameter und interatomare Abstände von YBC sind ebenfalls in Tabelle 7 angeführt. Da noch keine Differenz-Fourier-Synthese vorliegt, stellen die Atomparameter und damit die Atomabstände Y-B, Y-C, B-B, B-C sowie C-C nur eine erste Näherung dar.

6. Diskussion

6.1. Isolierte Kohlenstoffatome

Das Konzept der Einlagerungsverbindungen läßt sich auch auf die metallreichen Komplexcarbide übertragen. Das wesentliche Merkmal kann im Bauelement $[\text{M}_6\text{C}]$ erblickt werden, das hauptsächlich als Oktaeder, aber auch als trigonales Prisma auftritt. Aus diesem Grunde muß man im allgemeinen mit komplizierten Wirtsgittern rechnen. Was das Radien-Kriterium r_C/r_M betrifft, so ist bei Anwachsen dieses Verhältnisses ein schrittweiser Übergang zu metastabilen Carbiden zu verfolgen und weiter zu solchen mit dem Strukturelement $[\text{M}_8\text{C}]$ (quadratisches Antiprisma), das besonders häufig in metallreichen Boriden vorkommt. Das Radianverhältnis bedeutet jedoch nicht, daß die Größe der Atome im Carbid dem Atomradius im elementaren Zustand entspricht. Leider gibt es bis jetzt keine eindeutige Information über Natur (Elektronentransfer) und Gestalt der Atomsphäre des eingelagerten Teilchens im metallischen Wirtsgitter. Lediglich Abstände und Koordination sind genau bestimmt, was aber keine Unterscheidung in kovalente Radien (neutraler Zustand) und Ionenradien (polarer Zustand) erlaubt. Die große Klasse von Komplexcarbiden offenbart jedoch einheitlich die starke Bindung zwischen den Übergangsmetall- und Kohlenstoffatomen.

Die M-C-Abstände sind immer etwas kürzer als in den entsprechenden binären Carbiden. Während keinerlei Bindungen zwischen Metametallen und Kohlenstoff bestehen dürften, tragen M-M'-Bindungen neben M-M-Bindungen zur Stabilisierung der Phasen bei.

6.2. Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Nichtmetall-Aggregate

Ein geringer Metallgehalt begünstigt per se die Aggregation der Nichtmetallatome, wie dies von den Boriden und Siliciden bekannt ist. Während diese Verbindungen alle Arten von Aggregationen X_n ($X = \text{Nichtmetall}$) bilden – nämlich: X_2 , X_3 , X_4 , X-Ketten, verzweigte Ketten, Doppelketten, Netze etc. – ist die Aggregationstendenz bei Carbiden viel weniger ausgeprägt. Kohlenstoffpaare C_2 gibt es zwar in $\text{Sc}_{15}\text{C}_{19}$, C_3 -Aggregate kommen in B_4C vor, aber offensichtlich gibt es in Metallcarbiden keine C-C-Ketten. Solche waren früher für Cr_3C_2 angenommen worden, konnten jedoch durch Neutronenbeugung nicht bestätigt werden. Nichtsdestoweniger kommen die Kohlenstoffatome in Cr_3C_2 ziemlich nahe zusammen, was vielleicht ein Hinweis darauf ist, daß ein „ CrC “ – häufig gesucht – nicht existieren kann. In diesem Zusammenhang bedeutet die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Aggregation eine Konkurrenz zwischen Carbid-Bildung und Metall-Graphit-Zerfall. Wie man unmittelbar aus der abnehmenden Stabilität der Carbide mit zunehmender Gruppennummer von Ti bis Ni ersieht, geht dies parallel mit abnehmendem Metallradius sowie zunehmendem Radienverhältnis Kohlenstoff:Metall. Bemühungen, Graphit-Verbindungen von Übergangsmetallen herzustellen oder aufzufinden, sind bisher vergeblich gewesen. Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Graphit-Verbindungen sind hingegen seit langem bekannt. Es ist aber bemerkenswert, daß die Borocarbide mit der Bildung von verzweigten Ketten und zweidimensionalen Netzwerken diese Lücke quasi füllen. In solchen Borocarbiden kommt neben den Metall-Nichtmetall-Bindungen zweifellos den kovalenten Bindungen zwischen den Nichtmetallatomen eine bedeutende Rolle für die Stabilität zu. Übrig bleibt die Frage, ob käfigartige Metallcarbide möglich sind, ähnlich wie dies bei den Boriden und Siliciden (Chlathrate) der Fall ist.

Eingegangen am 21. Juni 1971 [A 904]

- [1] L. K. Borusevich u. E. I. Gladyshevskii, Porosh. Met. 4, 22 (1964).
- [2] Yu. S. Umanski u. V. I. Fadeeva, Fiz. Metal. Metalloved. 20, 719 (1965).
- [3] E. N. Denbnorenetskaya, Porosh. Met. 7, 57 (1967).
- [4] R. Kieffer, H. Nowotny, A. Neckel, P. Ettmayer u. L. Usner, Monatsh. Chem. 99, 1020 (1968).
- [5] H. Nowotny u. F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermet. 16, 204 (1968).
- [6] H. Kudielka u. H. Möller, Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem. 118, 213 (1963).
- [7] Vgl. E. Ganglberger, H. Nowotny u. F. Benesovsky, Monatsh. Chem. 97, 494 (1966).
- [8] E. Reiffenstein, H. Nowotny u. F. Benesovsky, Monatsh. Chem. 96, 1543 (1965); 97, 1428 (1966).
- [9] H. J. Goldschmidt: Interstitial Alloys, Butterworths, London 1967.
- [10] Yu. B. Ku'z'ma, B. I. Lakh, V. Ya. Markiv, B. I. Stadnyk u. E. I. Gladyshevskii, Sov. Powder Met. Metal Ceram. No. 4, (16) 286 (1963).
- [11] J. M. Fackelman, R. W. Getz u. D. P. Mock, AIIM Symp., Oct. 1965.
- [12] D. T. Cromer, A. C. Larson u. R. B. Roof, Jr., Acta Crystallogr. 17, 272 (1964).
- [13] W. Jeitschko, H. Nowotny u. F. Benesovsky, Monatsh. Chem. 95, 319 (1964).
- [14] W. Jeitschko, H. Nowotny u. F. Benesovsky, Monatsh. Chem. 94, 672 (1963).
- [15] H. Boller, H. Nowotny u. F. Benesovsky, Monatsh. Chem. 99, 672 (1968).
- [16] H. Boller, K. Yvon u. H. Nowotny, II. Int. Colloqu. Semi-Metallic Compounds, Enschede 1967.
- [17] E. Parthé, W. Jeitschko u. V. Sadagopan, Acta Crystallogr. 19, 1031 (1965).
- [18] J. Leciejewicz, J. Less-Common Metals 7, 318 (1964).
- [19] G. Hägg, Z. Phys. Chem. (B) 6, 221 (1930); 12, 33 (1931).
- [20] S. Rundquist u. S. Pramatus, Acta Chem. Scand. 21, 191 (1967).
- [21] S. M. Richards u. J. S. Kaspar, Acta Crystallogr. B 25, 237 (1969).
- [22] H. Nowotny u. P. Ettmayer, J. Inst. Metals 97, 180 (1969).
- [23] H. H. Stadelmaier in B. C. Giessen: Developments in the Structural Chemistry of Alloy Phases, Plenum Press, New York 1969.
- [24] E. Parthé u. W. Jeitschko, Acta Crystallogr. 19, 1031 (1965).
- [25] S. Rosen u. P. G. Sprang, 13th Annu. Conf. Appl. X-ray Analysis, Denver, Col. 1965.
- [26] H. H. Stadelmaier, Z. Metallk. 52, 758 (1961).
- [27] E. Ganglberger, H. Nowotny u. F. Benesovsky, Monatsh. Chem. 96, 1781 (1965).
- [28] H. Holleck, J. Nucl. Mater. 39, 226 (1971); KFK 1485, Durham-Conf., Juli 1971.
- [29] N. Janakiev, Berg. Hüttenmänn. Monatsh. 116, 6 (1971).
- [30] H. Haschke, H. Nowotny u. F. Benesovsky, Monatsh. Chem. 97, 716, 1045, 1469 (1966); 98, 273, 2157 (1967).
- [31] E. Parthé, Colloqu. Int. Derivés Semi-Métalliques, CNRS, Paris 1967.
- [32] M. Barberon, R. Madar, E. Fruchart, G. Lorthioir u. R. Fruchart, Mater. Res. Bull. 5, 903 (1970).
- [33] L. J. Hüter u. H. H. Stadelmaier, Z. Metallk. 50, 199 (1959).
- [34] H. Boller, Monatsh. Chem. 99, 2444 (1968).
- [35] H. Boller, Monatsh. Chem. 100, 1471 (1969).
- [36] W. Koch: Metallkundliche Analyse, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1956, S. 272.
- [37] P. Ettmayer, Inst. Metals Meeting, Vienna, Sept. 1968.
- [38] H. J. Goldschmidt, Research 10, 289 (1957).
- [39] K. Kuo, Trans. AIME 8, 97 (1956).
- [40] N. Schönberg, Acta Met. 2, 837 (1954).
- [41] P. I. Kripyakevich, Zh. Strukt. Khim. 4, 117, 282 (1963).
- [42] P. Rogl, H. Nowotny u. F. Benesovsky, Monatsh. Chem., im Druck.
- [43] P. Harmon in E. Rudy: Compendium on Phase Diagram Data, AFML-Rep. 1969.
- [44] P. Ettmayer, G. Vinek u. H. Rassaerts, Monatsh. Chem. 96, 1259 (1965).
- [45] H. Boller u. H. Nowotny, Monatsh. Chem. 99, 721 (1968).
- [46] E. Rudy, J. Less-Common Metals 20, 49 (1970).
- [47] Y. D. Kondrashev, Kristallografiya 11, 559 (1966).
- [48] P. Ettmayer u. R. Kieffer, Radex Rundsch. 1970, 191.
- [49] H. Boller, Monatsh. Chem., im Druck.
- [50] H. Nowotny, H. Boller u. O. Beckmann, J. Solid State Chem. 2, 462 (1970).
- [51] W. Jeitschko, Dissertation, Universität Wien 1964.
- [52] H. Kudielka, Z. Kristallogr. Kristallgeometrie Kristallphys. Kristallchem. 121, 165 (1965).
- [53] H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer u. F. Benesovsky, Monatsh. 85, 255 (1954).
- [54] Ch. E. Brukl, Tech. Rep. AFML TR-65-2, Vol. II, Part II.
- [55] W. Jeitschko u. H. Nowotny, Monatsh. Chem. 98, 329 (1967).
- [56] H. Wolfgruber, H. Nowotny u. F. Benesovsky, Monatsh. Chem. 98, 2403 (1967).
- [57] J. Nickl, Int. Conf. Crystal Growth, Zürich, Sept. 1970.
- [58] H. Nowotny, H. Boller u. O. Beckmann, Monatsh. Chem. 101, 945 (1970).
- [59] L. E. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky u. E. Rudy, Monatsh. Chem. 92, 794 (1961).
- [60] W. Jeitschko, H. Nowotny u. F. Benesovsky, Monatsh. Chem. 94, 65 (1963).
- [61] J. Mayer u. I. Shidlovsky, Inorg. Chem. 8, 1240 (1968).
- [62] H. H. Baurecht, H. Boller u. H. Nowotny, Monatsh. Chem. 102, 373 (1971).
- [63] W. Wolfsgruber, H. Boller u. H. Nowotny, Monatsh. Chem. 99, 1230 (1968).
- [64] S. Rundquist u. F. Jellinek, Acta Chem. Scand. 13, 425 (1959).
- [65] K. G. Carroll, L. S. Darken, R. M. Fischer u. L. Zwell, Nature (London) 174, 978 (1954).
- [66] L. E. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky u. E. Rudy, Monatsh. Chem. 92, 956 (1961).
- [67] G. S. Smith, Q. Johnson u. P. C. Nordine, Acta Crystallogr. 19, 668 (1965).
- [68] P. K. Smith u. P. W. Gilles, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 375 (1967).
- [69] B. Post, D. Moskowitz u. F. W. Glaser, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1800 (1956).
- [70] J. Binder, J. Amer. Ceram. Soc. 43, 287 (1960).
- [71] J. Bauer u. H. Nowotny, Monatsh. Chem. 102, 1129 (1971).