

3.7.11-Triphenyl-tris-s-triazolo-[4.3-a : 4'.3'-c : 4''.3''-e]-s-triazin (XIX): Beim 3stdg. Kochen unter Rückfluß von 10 mMol I und 3.4 mMol Cyanurchlorid in 20 ccm Toluol wurden 240 ccm Stickstoff entbunden. Beim Erkalten schieden sich 1.02 g blaßgelbes Kristallpulver mit Schmp. 270—295° aus der rotbraunen Lösung aus. Umlösen aus Toluol führte zu farbl. Prismen mit Schmp. 309—310°. Das IR-Spektrum weist bei 1580/cm eine breite Bande auf, die neben der arom. Ringschwingung wohl den C=N-Schwingungen zuzuordnen ist.

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>N<sub>9</sub> (429.5) Ber. C 67.14 H 3.54 N 29.32 Gef. C 67.45 H 3.75 N 28.99

HERMANN LUX und LUDWIG EBERLE <sup>1)</sup>

### Zur Kenntnis der Chrom(II)-Salze und des Chrom(II)-oxids, III<sup>2)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 31. Januar 1961)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet*

Das mit röntgenamorphem Kohlenstoff vermischte kubische Chrom(II)-oxid zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Chrom(III)-oxid und Chromcarbid. Neben Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht i. Hochvak. bei 650—800° zunächst Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, das bei 800—1000° in ein orthorhombisches Chromcarbid von unbekannter Zusammensetzung übergeht. Unter allmählichem Verschwinden von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht dann bei 1000—1100° kubisches Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, aus dem schließlich reines Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> gebildet wird. — Im Wasserstoffstrom entsteht neben Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 600° ebenfalls Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, an dessen Stelle aber schon bei 650° ein bisher unbekanntes hexagonales Chromcarbid Cr<sub>2</sub>C und das oben genannte orthorhombische Chromcarbid tritt, das bei etwa 850° wieder verschwindet, während Cr<sub>2</sub>C bei etwa 950° zunächst in Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> und dann in α-Chrom übergeht. Cr<sub>2</sub>C vermag bei 1100° auch unmittelbar α-Chrom zu bilden. Trigonaies Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> trat in keinem Falle auf.

In der letzten Mitteilung dieser Reihe<sup>2)</sup> war bereits angedeutet worden, daß die thermische Zersetzung des aus Chromhexacarbonyl hergestellten Chrom(II)-oxids nicht einfach unter Disproportionierung zu Chrom(III)-oxid und Metall führt; infolge der Anwesenheit von Kohlenstoff entstehen hierbei in verwickelter Reaktion Chromcarbid verschiedener Art, deren Bildung durch Aufnahme zahlreicher Pulverdiagramme verfolgt wurde.

<sup>1)</sup> L. EBERLE, Dissertat. Techn. Hochschule München 1961.

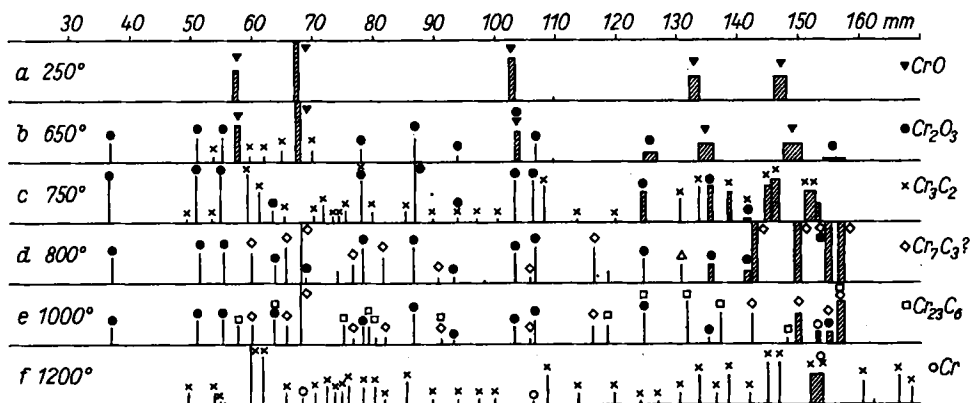
<sup>2)</sup> II. Mittel.: H. LUX und G. ILLMANN, Chem. Ber. **92**, 2364 [1959].

## VERHALTEN DES AUSGANGSPRÄPARATS BEIM ERHITZEN IM HOCHVAKUUM

Das Ausgangspräparat wurde in der bereits beschriebenen Weise<sup>2)</sup> durch Schnellzersetzung von Chromhexacarbonyl in der Regel bei 300° hergestellt.

Abbild. 1 zeigt einige besonders charakteristische Pulverdiagramme, die nach dem Erhitzen des Ausgangspräparats *im Hochvakuum* erhalten wurden; sämtliche Aufnahmen erfolgten mit Chrom-K<sub>α</sub>-Strahlung nach der asymmetrischen Methode bei 57.54 mm Kameraradius.

Abbild. 1 a gibt zunächst das Diagramm des unveränderten CrO wieder, das man stets erhält, wenn eine Darstellungs- oder Erhitzungstemperatur von 550° nicht überschritten wird. Eine Veränderung des Diagramms war auch nach 5–10 Min. langem Erhitzen auf 600° und sogar 650° nicht zu bemerken. Obwohl das Präparat etwa 20% C enthielt, traten Linien des Graphits, insbesondere die sehr intensive bei 40.4 mm weder hier noch bei höherem Erhitzen auch nur andeutungsweise auf.



Abbild. 1. Pulverdiagramme nach dem Erhitzen im Hochvakuum

Die ersten Spuren Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erschienen nach 9stdg. Erhitzen auf 600°. Nach 8stdg. Erhitzen auf 650° (Abbild. 1 b) traten die stärksten Linien von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deutlicher hervor, außerdem zeigten sich drei ganz schwache Linien von Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; der größte Teil von CrO lag jedoch immer noch unverändert vor. Metallisches Chrom war nicht nachzuweisen; die stärkste Linie von  $\alpha$ -Chrom bei 153.5 mm fehlte. Längeres Erhitzen (4–8 Stdn.) auf 700° oder 2stdg. Erhitzen auf 750° führte zum völligen Verschwinden aller CrO-Linien. Die Pulverdiagramme (Abbild. 1 c) zeigten lediglich noch die Linien von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> in ungefähr gleicher Intensität. Da die Linien von CrO fehlten, ließ sich auch hier die völlige Abwesenheit von  $\alpha$ -Chrom einwandfrei erkennen.

Bei 800° änderte sich das Pulverdiagramm völlig (Abbild. 1 d). Während nach 1stdg. Erhitzen auf 800° noch das gleiche Pulverdiagramm gefunden wurde wie bei 750°, waren nach 2 Stdn. und mehr alle Linien von Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> völlig verschwunden, während jene von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ihrer Intensität nur wenig verringert waren. An Stelle von Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> waren die Linien einer neuen Substanz vorhanden, die als ein *orthorhombisches Chromcarbide* von nicht näher bekannter Zusammensetzung identifiziert werden konnte,

dessen Pulverdiagramm 1949 von W. CRAFTS und J. L. LAMONT<sup>3)</sup> angegeben worden ist. Die genannten Autoren vermuteten, daß es sich um eine zweite Modifikation des von A. WESTGREN<sup>4)</sup> genau untersuchten trigonalen  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  handeln könne; wir behalten die Bezeichnung  $\text{Cr}_7\text{C}_3(?)$  für das orthorhombische Chromcarbid bis auf weiteres bei. Schließlich trat im Diagramm Abbild. 1d noch eine weitere kräftige Einzellinie bei 130.5 mm auf. Wie die weiter unten mitgeteilten Ergebnisse zeigen, stellt sie die stärkste Linie eines weiteren Carbids  $\text{Cr}_2\text{C}$  dar.

Zweistündiges Erhitzen auf  $1000^\circ$  (Abbild. 1e) verringerte die Intensität der Linien von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und von  $\text{Cr}_7\text{C}_3(?)$  auf etwa die Hälfte.  $\alpha$ -Chrom war auch hier nicht nachweisbar; neu aufgetreten waren aber etwa 1 Dutzend Linien einer weiteren Substanz, die sich als  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  identifizieren ließ. Die einzelne Linie von  $\text{Cr}_2\text{C}$  war wieder verschwunden.

Abbild. 1f zeigt schließlich das Pulverdiagramm nach dem Erhitzen der Substanz i. Hochvak. auf  $1200^\circ$  im Sinterkorundrohr.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{C}$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  waren verschwunden. Überraschenderweise bestand die Substanz nunmehr aus fast reinem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ; sämtliche starken Linien (etwa 32) stimmten genau mit jenen überein, die bei  $700^\circ$  und  $750^\circ$  aufgetreten und wieder verschwunden waren. Zwei weitere, sehr schwache Linien gehören anscheinend dem  $\alpha$ -Chrom an.

In Gegenwart von überschüssigem Kohlenstoff (Gemisch des Ausgangspräparats mit dem gleichen Gewicht Methanruß) trat nach 2stdg. Erhitzen auf  $800^\circ$  i. Hochvak. das gleiche Pulverdiagramm auf wie nach 1stdg. Erhitzen des unveränderten Präparats auf  $800^\circ$  oder  $750^\circ$  (Abbild. 1c). Das Reaktionsprodukt bestand aus etwa gleichen Mengen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ; das Carbid  $\text{Cr}_7\text{C}_3(?)$  hatte sich in diesem Fall nicht gebildet.

Bei einigen Versuchen (ohne Kohlezusatz) wurde das entwickelte CO bei der Versuchstemperatur jeweils so lange abgepumpt und gesammelt, bis dessen Menge vernachlässigt werden konnte; Tab. 1 enthält die auf 100 mg Ausgangspräparat umgerechneten Mittelwerte. Aus der Menge des gefundenen Kohlenoxids und der Tatsache, daß das Präparat nach dem Erhitzen i. Hochvak. auf  $1200^\circ$  aus praktisch reinem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  bestand, läßt sich berechnen, daß das Ausgangspräparat wenigstens 22.2% Kohlenstoff enthielt.

Tab. 1. Entwicklung von CO aus dem Ausgangspräparat im Hochvakuum

Temp. °C	700	800	900	1000	1200
CO insges. (mMol)	0.03	0.08	0.20	0.38	1.06

#### VERHALTEN DES AUSGANGSPRÄPARATS BEIM ERHITZEN IM WASSERSTOFFSTROM

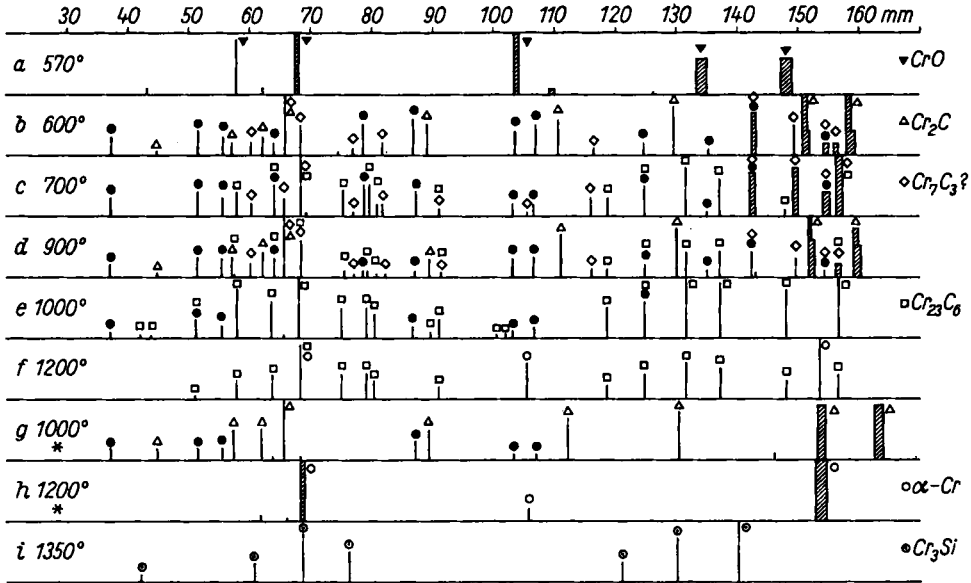
Abbild. 2 zeigt eine Reihe typischer Pulverdiagramme, die nach dem Erhitzen des Ausgangspräparats *im Wasserstoffstrom* aufgenommen wurden.

Die Reaktion des Wasserstoffs setzte bereits bei  $550^\circ$  merklich ein. Nach 2stdg. Erhitzen auf  $570^\circ$  lag noch praktisch unverändert  $\text{CrO}$  vor. Vier sehr schwache Linien zeigten jedoch (Abbild. 2a), daß Spuren einer unbekanntes, bisher *noch nicht identifizierten Phase* aufgetreten waren, die mit X bezeichnet werden soll. Zweistündiges Erhitzen auf  $600^\circ$  genügte aber, um neben den Linien von  $\text{CrO}$  auch jene von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  hervortreten zu lassen.

<sup>3)</sup> Metals Transactions **185**, 957 [1949].

<sup>4)</sup> Järnkont. Ann. **90**, 237 [1935].

In 6 Stdn. zersetzte sich CrO bei 600° im Wasserstoffstrom bereits vollständig, obwohl es bei der gleichen Temperatur i. Hochvak. in 9 Stdn. fast unverändert geblieben war. Wie Abbild. 2b zeigt, war CrO völlig verschwunden; dafür erschienen die Linien von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der größte Teil des Reaktionsproduktes bestand indessen aus anderen Verbindungen, wie 17 neue, z. T. sehr starke Linien zeigten. Durch einge-



Abbild. 2. Pulverdiagramme nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom (\* im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohr)

henden Vergleich verschiedener Pulverdiagramme ergab sich, daß diese Linien *zwei verschiedenen Substanzen* zugehörten und zwar den gleichen, die bereits beim Erhitzen i. Hochvak. aufgetreten waren. Hier erschienen jedoch nicht nur die Linien des orthorhombischen Chromcarbids Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(?), sondern auch jene des hexagonalen Carbids Cr<sub>2</sub>C mit hoher Intensität.

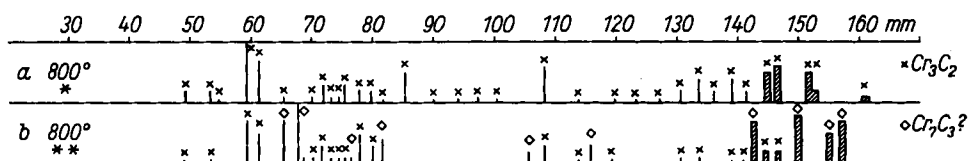
Nach 6stdg. Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 700° (Abbild. 2c) trat neben Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(?) merkwürdigerweise das Carbid Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> mit hoher Intensität auf; dafür fehlte aber Cr<sub>2</sub>C völlig. Bei 900° (Abbild. 2d) waren schließlich nach 6 Stdn. neben Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alle drei Carbide Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(?), Cr<sub>2</sub>C und Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> zugegen, wobei Cr<sub>2</sub>C wiederum den Hauptanteil stellte. Bis zu dieser Temperatur blieben die Linien von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in nur wenig verminderter Intensität bestehen.

Nach 6stdg. Erhitzen auf 1000° im Wasserstoffstrom waren die Linien von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nahezu, jene von Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(?) und Cr<sub>2</sub>C vollständig verschwunden und es lag fast reines Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> vor, wie Abbild. 2e zeigt; auch  $\alpha$ -Chrom war eindeutig noch nicht vorhanden. Bei längerem Erhitzen auf 1000° (12–18 Stdn.) trat jedoch wieder Cr<sub>2</sub>C in kleiner Menge neben Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> auf.

Sechsstündiges Erhitzen auf 1200° im Wasserstoffstrom, das, wie bei allen bisher angeführten Versuchen, zunächst im Quarzrohr unter Benutzung eines Sinterkorund-

schieffchens vorgenommen worden war, führte erstmalig zum Auftreten von  $\alpha$ -Chrom neben  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (Abbild. 2f). Bei Steigerung der Temperatur bis  $1350^\circ$ , aber auch schon bei längerem Erhitzen auf  $1100^\circ$  verschwanden zunächst die Linien von  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , dann allmählich auch die Linien von  $\alpha$ -Chrom; dafür trat eine durch 7 starke Linien charakterisierte neue Substanz auf (Abbild. 2i), die sich jedoch als  $\text{Cr}_3\text{Si}$  entpuppte<sup>5)</sup>. Der Wasserstoff bildete somit an der Wandung des Quarzrohres flüchtiges Silicium oder dessen Verbindungen bereits in solchem Ausmaß, daß  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  quantitativ in  $\text{Cr}_3\text{Si}$  überging.

Die Wiederholung der Versuche im Sinterkorundrohr führte abermals zu einer Überraschung. Nach 6stdg. Erhitzen im Wasserstoffstrom auf  $1000^\circ$  trat die erwartete Verbindung  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  überhaupt nicht auf (Abbild. 2g); statt dessen zeigten sich im Pulverdiagramm 19 neue Linien. 9 von ihnen waren mit denen von  $\text{Cr}_2\text{C}$  fast identisch, während die restlichen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zugehörten. Bei 6stdg. Erhitzen auf  $1200^\circ$  im Sinterkorundrohr entstand jedoch allein  $\alpha$ -Chrom, wie aus Abbild. 2h hervorgeht.



Abbild. 3. Pulverdiagramme nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom (\* bei Zusatz von 30% Methan, \*\* bei Zusatz von Kohlenstoff)

Die Beimischung von 30% Methan zum Wasserstoffstrom führte bei  $800^\circ$  in 5 Stdn. zu reinem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (Abbild. 3a). Das Pulverdiagramm unterschied sich von dem in Abbild. 1f gezeigten lediglich durch die Abwesenheit von zwei sehr schwachen Linien des  $\alpha$ -Chroms.

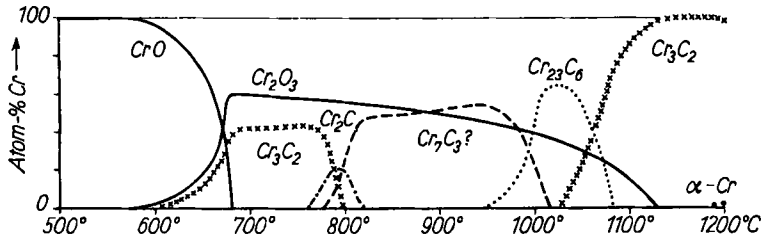
Eins entsprechender Versuch, bei dem das Ausgangspräparat mit der gleichen Menge von röntgenamorphem Kohlenstoff innig vermischt und im Wasserstoffstrom  $5\frac{1}{2}$  Stunden auf  $800^\circ$  erhitzt wurde, führte zu einem ähnlichen, aber doch deutlich verschiedenen Ergebnis, wie Abbild. 3b zeigt.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  war auch unter diesen Bedingungen bereits völlig verschwunden; dafür traten als Reaktionsprodukte  $\text{Cr}_7\text{C}_3(?)$  sowie  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  auf.

#### DER REAKTIONSVERLAUF

Aus den Pulverdiagrammen geht hervor, daß Menge und Art der unter gegebenen Bedingungen auftretenden Reaktionsprodukte innerhalb gewisser Grenzen zufälliger Art sind. Von den zahlreichen Einflüssen, von denen der Reaktionsablauf weitgehend bestimmt werden kann, sei nur die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, die Zusammensetzung der Gasphase, die Keimbildung und die Kristallisationsgeschwindigkeit genannt. Leider ist es ohne erheblichen Aufwand nicht möglich, den Anteil der verschiedenen Reaktionsprodukte aus den Pulverdiagrammen genauer zu bestimmen.

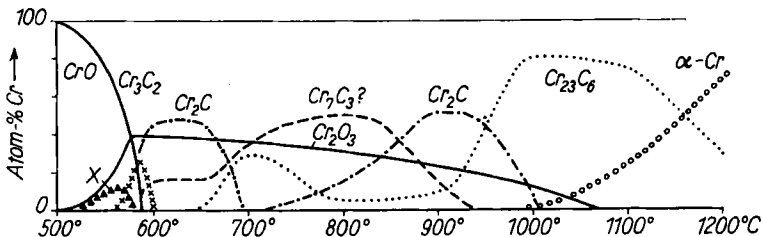
<sup>5)</sup> Merkwürdigerweise zeigt die von N. SCHÖNBERG (Acta chem. scand. 8, 221 [1954]) angenommene Verbindung  $\text{Cr}_3\text{O}$  dieselbe Gitterkonstante wie  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ; wir fanden (nach Extrapolation auf  $\vartheta = 90^\circ$ )  $a_0 = 4.561 \text{ \AA}$  genau übereinstimmend mit dem Wert der Literatur. Die für  $\text{Cr}_3\text{O}$  angegebenen Intensitätsverhältnisse sind jedoch merklich verschieden von den bei  $\text{Cr}_3\text{Si}$  gefundenen.

Aber selbst eine ganz grobe Abschätzung der vorliegenden Mengen, wie sie den Abbild. 4 und 5 zugrunde liegt, ist gleichwohl nicht ohne Interesse. Nach Möglichkeit wurden solche Pulveraufnahmen herangezogen, die unter gegebenen Bedingungen mehrfach reproduziert werden konnten. Beide Abbildungen gelten für eine Versuchsdauer von etwa 6 Stdn.; die Gesamtmenge des Chroms ist darin gleich 100 gesetzt; die Kurven der Oxide sind voll ausgezogen, die der Carbide gestrichelt oder punktiert.



Abbild. 4. Reaktionsprodukte im Hochvakuum

Wie Abbild. 4 zeigt, hält sich das mit CrO bezeichnete, kohlenstoffhaltige Ausgangspräparat i. Hochvak. bis höchstens 700° – bei ganz kurzem Erhitzen – unverändert. Infolge der Gegenwart von fein verteiltem Kohlenstoff treten bei seinem Zerfall  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  auf. Während nun mit steigender Temperatur die Menge von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  langsam abnimmt, geht  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  bei etwa 800° rasch in das orthorhombische  $\text{Cr}_7\text{C}_3(?)$  über. Hierbei können auch kleine Mengen  $\text{Cr}_2\text{C}$  entstehen. Gegen 1000° geht  $\text{Cr}_7\text{C}_3(?)$  in  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  über; bei noch höherer Temperatur tritt schließlich im Überschuß vorhandener Kohlenstoff in Reaktion, und es bildet sich  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  als alleiniges Reaktionsprodukt auf Kosten von  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Metallisches Chrom tritt beim Erhitzen i. Hochvak. erst bei 1200° in Spuren auf.



Abbild. 5. Reaktionsprodukte im Wasserstoffstrom

Abbild. 5 zeigt, daß beim Zerfall von CrO im Wasserstoffstrom schon bei 600° zunächst ebenfalls  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  auftreten; aber schon wenig oberhalb von 600° geht  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  bald in  $\text{Cr}_2\text{C}$  und  $\text{Cr}_7\text{C}_3(?)$  über. Während nun  $\text{Cr}_7\text{C}_3(?)$  oberhalb von 900° verschwindet, ist  $\text{Cr}_2\text{C}$  noch weit über 1000° im Wasserstoffstrom beständig. Im Temperaturbereich um 700° erscheint jedoch statt seiner die Verbindung  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , deren Menge bei etwa 800° zugunsten von  $\text{Cr}_2\text{C}$  wieder abnimmt. Erst oberhalb von 900° wird aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und aus  $\text{Cr}_2\text{C}$  in größerer Menge  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  gebildet; dieses wird schließlich oberhalb von 1000° langsam zu  $\alpha$ -Chrom reduziert. Im Sinter-

korundrohr, d. h. wahrscheinlich bei sehr geringem Wasserdampfdruck, wird die Bildung von  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  bei  $1000^\circ$  völlig unterdrückt; statt dessen dehnt sich der Existenzbereich der Verbindung  $\text{Cr}_2\text{C}$  nach höheren Temperaturen hin aus. Dieses Carbid geht dann im Wasserstoffstrom zwischen  $1100$  und  $1200^\circ$  glatt und vollständig in  $\alpha$ -Chrom über.

Merkwürdig ist, daß in mehreren Fällen dasselbe Reaktionsprodukt in zwei verschiedenen Temperaturbereichen auftritt; dies ist in Abbild. 4 bei  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  deutlich zu beobachten, ebenso in Abbild. 5 bei  $\text{Cr}_2\text{C}$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Es erscheint bemerkenswert, daß das gewöhnliche trigonale  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  in keinem Fall beobachtet wurde<sup>6)</sup>; statt dessen traten das noch nicht genauer bekannte orthorhombische Carbid  $\text{Cr}_7\text{C}_3(?)$  und das bisher unbekannt<sup>7)</sup> hexagonale  $\text{Cr}_2\text{C}$  auf.

Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützten die Durchführung der Arbeit durch Sachspenden, für die wir aufs beste danken.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Röntgenographische Charakterisierung der einzelnen Verbindungen

Ein bei  $250^\circ$  gewonnenes Ausgangspräparat zeigte als Gitterkonstante  $a_0 = 4.144 \text{ \AA}$ ; nach 9stdg. Erhitzen i. Hochvak. auf  $600^\circ$  betrug diese  $4.116 \text{ \AA}$ . Gelegentlich traten jedoch außer den 5 intensiven Linien von  $\text{CrO}$  Andeutungen anderer, sehr schwacher Linien auf. Als in einem Falle größere Mengen  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  bei  $500^\circ$  zersetzt worden waren, erschien das Produkt uneinheitlich; ein heller, metallisch aussehender Anteil war reines  $\text{CrO}$  und lieferte  $a_0 = 4.139 \text{ \AA}$ . Ein tiefschwarzer Anteil ergab  $a_0 = 4.128 \text{ \AA}$  und zeigte deutlich einige weitere Linien, die einer noch nicht identifizierten Phase X entsprechen (vgl. Abbild. 2a).

Von den in den Pulverdiagrammen auftretenden Linien ließen sich zunächst jene von  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\alpha$ -Chrom an Hand von Vergleichsaufnahmen ohne Schwierigkeit identifizieren. Auch die Verbindung  $\text{Cr}_3\text{Si}$  (Abbild. 2), die nur entweder rein oder zusammen mit  $\alpha$ -Chrom auftrat, war mit Hilfe der ASTM-Karten und der Gitterkonstante ohne weiteres einwandfrei zu identifizieren<sup>5)</sup>. Trotz seines Linienreichtums war auch das Diagramm von  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  verhältnismäßig leicht zu erkennen, da diese Substanz unter verschiedenen Bedingungen teils rein, teils nur im Gemisch mit  $\alpha$ -Chrom oder Chrom(III)-oxid auftrat (vgl. Abbild. 3a, 1c, 1f). Das Pulverdiagramm des auf  $1200^\circ$  im Hochvakuum erhitzten Präparats war besonders scharf; die auf  $360^\circ$  korrigierten Werte der Vermessung dieses Films sind in Tab. 2 zusammen mit den daraus berechneten Werten von  $d$  und  $\sin^2\vartheta$  angegeben. Die letzte Spalte enthält die  $\sin^2\vartheta$ -Werte von  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  nach A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN<sup>8)</sup>; die Übereinstimmung ist — auch hinsichtlich der Intensitäten — durchweg sehr gut.

Die Identifizierung von  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  gelang erst, nachdem dieses Carbid bei verschiedenen Versuchen in nahezu reiner Form aufgetreten war. Tab. 3 gibt die Mittelwerte für die Pulverdiagramme mehrerer Präparate (Abbild. 2e, 2f). Die Übereinstimmung unserer  $\sin^2\vartheta$ -Werte mit den von A. WESTGREN<sup>9)</sup> für das kubische  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  angegebenen ist — auch hinsichtlich der Intensitäten — so gut, daß an der Identität kein Zweifel bestehen kann.

<sup>6)</sup> Auch für das von H. J. GOLDSCHMIDT, Nature [London] 162, 855 [1948], angegebene kubische Carbid  $\text{CrC}$  ( $a_0 = 3.6111 \text{ \AA}$ ) fanden sich keine Andeutungen.

<sup>7)</sup> K. NISCHK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 29, 373 [1923].

<sup>8)</sup> Svensk kem. Tidskr. 45, 141 [1933].

<sup>9)</sup> Järnkont. Ann. 88, 501 [1933].

Tab. 2. Pulverdiagramm von  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (Cr- $K_\alpha$ -Strahlung)

$I/I_0$	$2\theta$ mm	$d$ Å	$\sin^2\theta$ gef.	$\sin^2\theta$ W. u. P. <sup>8)</sup>
0.2	49.58	2.73	0.1758	0.1740
0.2	53.79	2.53	2047	2016
0.05	54.69	2.49	2111	2112
1.0	59.80	2.30	2485	2473
0.8	61.82	2.23	2639	2628
0.2	65.62	2.11	2936	2937
0.2	70.32	1.99	3316	3325
0.3	72.32	1.94	3481	3475
0.2	73.62	1.91	3590	3600
0.2	74.73	1.89	3684	3682
0.3	75.93	1.86	3785	3774
0.3	78.33	1.81	3990	3977
0.3	80.23	1.78	4152	4149
0.1	81.84	1.75	4290	4273
0.4	85.45	1.69	4604	4575
0.1	89.76	1.62	4980	4969
0.1	93.86	1.57	5336	5303
0.1	97.47	1.52	5651	5606
0.1	99.98	1.496	5866	5848
0.5	108.70	1.410	6603	6559 $\alpha_1$
0.2	113.81	1.367	7004	6961 $\alpha_1$
0.2	119.71	1.325	7479	7443 $\alpha_1$
0.05	124.02	1.298	7797	7759 $\alpha_1$
0.05	127.03	1.280	8012	7989 $\alpha_1$
0.2	130.53	1.261	8250	8227 $\alpha_1$
0.5	133.73	1.246	8477	8437 $\alpha_1$
0.2	136.44	1.235	8623	8607
0.5	138.55	1.225	8749	8739 $\alpha_1$
0.2	141.95	1.212	8938	8901 $\alpha_1$
0.7	145.06	1.200	9099	9082 $\alpha_1$
0.7	146.96	1.195	9191	9167 $\alpha_1$
0.7	152.3	1.180	9426	9397 $\alpha_1$
0.3	153.2	1.177	9466	9477 $\alpha_1$
0.4	160.7	1.161	9719	9728 $\alpha_1$
0.1	162.5	1.159	9769	9761 $\alpha_2$
0.5	166.6	1.153	9864	
0.3	168.7	1.151	9903	

Schwieriger war die Identifizierung der beiden weiteren Substanzen, da diese nur miteinander oder im Gemisch mit mehreren anderen Stoffen auftraten. Erst nachdem es gelungen war, alle charakteristischen Linien der beiden Substanzen durch sorgfältigen Vergleich aller Pulverdiagramme herauszufinden, wurde es klar, daß weder die eine noch die andere Substanz mit dem ebenfalls von WESTGREN<sup>4)</sup> genau untersuchten und als Reaktionsprodukt hier erwarteten trigonalen  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  identisch sein konnte. Es fiel dagegen auf, daß das  $\sin^2\theta$ -Diagramm der einen Substanz große Ähnlichkeit mit dem von HÄGGO für die hexagonale  $\zeta$ -Phase von  $\text{Mn}_2\text{N}$  angegebenen hatte. In der Tat ließen sich *alle Linien bis auf eine extrem schwache, hexagonal indizieren*, wobei sich die Werte  $a_0 = 2.79 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 4.46 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.599$  als beste erwiesen. Unsere Werte für  $2\theta$ ,  $d$  und  $\sin^2\theta$  zeigt Tab. 4. Die erste, extrem schwache Linie wurde bei der Indizierung zunächst unberücksichtigt gelassen; sie läßt sich jedoch mit 101 indizieren, wenn man an Stelle von  $a_0$  den Wert  $a_0/\sqrt{3}$  setzt. Das Auftreten dieser Überstrukturlinie wurde auch bei anderen, in Tab. 5 angeführten Stoffen beobachtet<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> H. HAHN, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 65 [1949]; R. JUZA und W. SACHSZE, ebenda, **251**, 207 [1943]; S. B. HENDRICKS und P. R. KOSTING, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A **74**, 514 [1930].



Tab. 3. Pulverdiagramm von  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (Cr- $K_\alpha$ -Strahlung)

$I/I_0$	$2\vartheta$ mm	$d$ Å	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ nach W. <sup>9)</sup>
0.05	41.9	3.20	0.1278	0.127
0.05	43.7	3.08	1385	138
0.3	51.0	2.66	1853	185
0.5	57.7	2.37	2328	231
0.5	63.6	2.17	2777	277
1.0	68.0	2.05	3127	311
0.5	74.9	1.88	3697	369
0.5	79.0	1.80	4046	403
0.4	80.3	1.78	4158	415
0.05	89.6	1.63	496	496
0.3	90.8	1.61	5070	507
0.05	100.2	1.49	588	588
0.05	101.6	1.48	600	600
0.4	118.5	1.333	7386	738
0.6	124.7	1.293	7846	784
1.0	131.6	1.256	8320	830
0.9	137.1	1.231	8663	865
0.8	148.0	1.192	9240	922
0.9	156.6	1.170	9589	957

Tab. 4. Pulverdiagramm von  $\text{Cr}_2\text{C}$  (Cr- $K_\alpha$ -Strahlung)

$I/I_0$	Index	$2\vartheta$ mm	$d$ Å	$\sin^2\vartheta$ gef.	$\sin^2\vartheta$ ber.
0.05	(101)	44.53	3.20	0.1432	(0.1409)
0.2	100	57.02	2.40	2278	225
0.3	002	62.12	2.22	2662	264
1.0	101	65.66	2.11	2939	291
0.5	102	89.10	1.63	4922	489
0.6	110	110.6	1.394	6758	675
0.8	103	129.6	1.266	8186	819
1.0	112	151.0	1.183	9372 $\alpha_1$	9376 $\alpha_1$
1.0	201	158.2	1.166	9641 $\alpha_1$	9646 $\alpha_1$

Tab. 5. Hexagonale Carbide und Nitride gleicher Struktur

	$a_0$	$c_0$	$c/a$
$\beta\text{-V}_2\text{C}$	2.9	4.5	1.551
$\beta\text{-V}_3\text{N}$	2.84	4.54	1.599
$\text{Cr}_2\text{C}$	2.79	4.46	1.599
$\beta\text{-Cr}_2\text{N}$	2.75	4.44	1.615
$\zeta\text{-Mn}_2\text{N}$	2.8	4.5	1.607
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}$	2.73	4.33	1.586
$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$	2.77	4.41	1.592
$\gamma\text{-Co}_3\text{N}$	2.66	4.35	1.635
$\text{Ni}_3\text{C}$	2.65	4.33	1.634
$\text{Ni}_3\text{N}$	2.66	4.30	1.617
$\text{Nb}_2\text{N}$	3.06	4.96	1.621
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$	3.00	4.72	1.573
$\text{Ta}_2\text{C}$	3.09	4.93	1.596
$\text{W}_2\text{C}$	2.99	4.71	1.575

In Tab. 5 sind die Gitterkonstanten des bisher unbekanntes Chromcarbids denen einiger anderer Carbide und Nitride gegenübergestellt. Ihre Zusammensetzung liegt innerhalb der

Grenzen  $M_2X$  und  $M_3X$ ; das Chromcarbid dieser Struktur soll daher mit der Formel  $Cr_2C$  gekennzeichnet werden.

Schließlich glückte auch die Identifizierung der zweiten unbekannteten Substanz. Sie erwies sich als *identisch mit einem orthorhombischen Chromcarbid*, dessen Pulverdiagramm 1949 von W. CRAFTS und J. L. LAMONT<sup>3)</sup> angegeben worden war. Die genannten Autoren vermuteten, daß es sich bei diesem Chromcarbid, über dessen Zusammensetzung nichts Näheres bekannt ist, um eine andere Modifikation von  $Cr_7C_3$  handeln könne. Wir behalten die Bezeichnung  $Cr_7C_3(?)$  bis auf weiteres bei, obwohl man aus der Tatsache, daß das Carbid

Tab. 6. Pulverdiagramm von  $Cr_7C_3(?)$  (Cr- $K_\alpha$ -Strahlung)

$I/I_0$	$2\theta$ mm	$d(\text{Å})$ gef.	$d(\text{Å})$ C. u. L. <sup>3)</sup>
0.2	60.17	2.29	2.27
0.3	65.56	2.11	2.10
1.0	68.26	2.04	2.02
0.05	69.05	2.02	1.99
0.05	76.85	1.84	1.82
0.2	81.73	1.75	1.73
0.1	91.13	1.61	1.59
0.1	105.4	1.440	1.42
0.3	115.8	1.352	1.34
0.7	142.4	1.211	1.195
0.8	149.3	1.188	
1.0	156.5	1.170	1.172

zusammen mit  $Cr_3C_2$  beim Erhitzen mit überschüssigem Kohlenstoff entsteht (Abbild. 3 b), eher schließen sollte, daß es *mehr* Kohlenstoff enthält als  $Cr_2C$ . Unsere Werte für  $2\theta$  und  $d$  sind zum Vergleich mit den Werten der Literatur in Tab. 6 angeführt.