

Hermann Lux und Anita Ignatowicz¹⁾

Über die Oxidcarbide von Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 4. September 1967)

■

Während die thermische Zersetzung von Chromhexacarbonyl im Vakuum und im Wasserstoffstrom flächenzentriert kubisches Chromoxidcarbide liefert, entsteht im Wasserstoffstrom bei Wasserdampfdrucken von 2–30 Torr bei 300–500° ein weiteres tetragonales Chromoxidcarbide. — Molybdän-, Wolfram- und Vanadinhexacarbonyl gehen bei 300–500° im Vakuum ebenfalls in flächenzentriert kubische Oxidcarbide über. Molybdän- und Wolframoxidcarbide liefern oberhalb 800° neue hexagonale, isotype Carbide.

1. Kubisches Chromoxidcarbide

■

Wie bereits mitgeteilt wurde²⁾, liefert die rasche thermische Zersetzung von Chromhexacarbonyl im Hochvakuum bei 250–550° ein Produkt mit NaCl-Struktur. Die Analyse ergab, daß ein Gemisch von nichtstöchiometrisch zusammengesetztem Chrom(II)-oxid und röntgenamorphem Kohlenstoff vorlag, wobei offen blieb, ob der Kohlenstoff Gitterplätze besetzte.

Um diese Frage zu entscheiden, haben wir ein aus reinstem, wiederholt sublimiertem Chromhexacarbonyl bei 350° dargestelltes Produkt nochmals untersucht. Die Gitterkonstante ergab sich in Übereinstimmung mit Eberle²⁾ zu $a_0 = 4.143 \text{ \AA}$.

Die Analyse des Präparats³⁾ lieferte gut reproduzierbare Werte von 85.3 Gew.-% Cr und 8.93 Gew.-% C, die mit O als Differenz die Formel $\text{CrO}_{0.21}\text{C}_{0.45}$ ergeben. Daraus darf man schließen, daß ein nichtstöchiometrisch zusammengesetztes Chromoxidcarbide $\text{Cr}(\text{O},\text{C})$ vorliegt, in dessen Gitter mindestens 33% der Nichtmetallplätze leer sind. Die Leerstellen sind offenbar regellos über das Gitter verteilt, da in keinem Falle Überstrukturlinien beobachtet werden konnten. Aus der angegebenen Formel und der Gitterkonstanten berechnet sich die Dichte zu 5.69; die pyknometrische Bestimmung mit Tetralin ergab den Wert 5.43 (22°). Zur Berechnung der Linienintensitäten wurde der Wert der Atomformfaktoren entsprechend der angenommenen

¹⁾ A. Ignatowicz, Dissertat., Techn., Hochschule München 1966.

²⁾ H. Lux und G. Illmann, Chem. Ber. 92, 2364 (1959); H. Lux und L. Eberle, ebenda 94, 1562 (1961).

³⁾ Für die Ausführung der Analyse sind wir Herrn Dr. E. Lassner, Metallwerk Plansee, Reutte, zu großem Dank verpflichtet.

Formel verkleinert. Von besonderem Interesse war das Intensitätsverhältnis solcher benachbarten Linien, bei denen die Intensität vom Quadrat der Summe oder der Differenz der Atomformfaktoren abhängt. Tab. 1 enthält für 3 solche Linienpaare die berechneten und geschätzten Intensitäten⁴⁾ sowie deren Verhältnis für CuK_α -Strahlung.

Tab. 1. Berechnete und geschätzte Intensitäten für 3 Linienpaare des Chromoxidcarbids sowie deren Verhältnis (CuK_α -Strahlung)

$I \cdot 10^{-3}$ ber. für	111	200	I_1/I_2	311	222	I_4/I_5	331	420	I_7/I_8
$\text{CrO}_{0,21}\text{C}_{0,45}$	417	404	1.03	155	71	2.18	80	261	0.31
$\text{CrO}_{0,5}\text{C}_{0,5}$	394	480	0.82	128	82	1.56	67	296	0.23
gef.	0.8	1.0	0.8	0.3	0.25	1.2	0.15	0.3	0.5

Man erkennt, daß die Intensitätsverhältnisse beim ersten und zweiten Linienpaar der Formel $\text{CrO}_{0,5}\text{C}_{0,5}$ besser entsprechen als der analytisch ermittelten. Dasselbe ergibt sich aus zahlreichen Aufnahmen mit CrK_α -Strahlung. Die Ursache dieser Unstimmigkeit dürfte in der Defektstruktur des Oxidcarbids liegen.

Ein kubisch flächenzentriertes, allerdings nur bei sehr hoher Temperatur stabiles Chrom-Eisen-carbid läßt sich nach *Goldschmidt*⁵⁾ in abgeschrecktem Chromstahl nachweisen. Die mit $a_0 = 3.6111 \text{ KX}$ angegebene Gitterkonstante ist jedoch überraschenderweise um 13% kleiner als die von Chromoxidcarbid, während sie bei VC etwa 0.3% größer ist als bei Vanadinoxidcarbid. Wie *Guerreschi* und *Romita*⁶⁾ neuerdings fanden, rührt die Färbung von „Aluminiumschwarz“ von kubischem CrO her ($a_0 = 4.051 \text{ \AA}$), das in röntgenamorphem Al_2O_3 verteilt ist. Die Darstellung von reinem CrO ist bisher nicht gelungen.

2. Tetragonales Zersetzungsprodukt von Chromhexacarbonyl

In der Absicht, ein von Kohlenstoff freies Chrom(II)-oxid zu gewinnen, untersuchten wir auch die Zersetzung von Chromhexacarbonyl in einem mit kleinen Mengen Wasserdampf beladenen Wasserstoffstrom. Das Chromhexacarbonyl wurde bei 70° im feuchten Wasserstoffstrom bei 1 at langsam zum Verdampfen gebracht, wobei noch keine Reaktion eintrat; dann strömte das Gas in den heißeren Reaktionsraum. Während sich bei 300° und bei Wasserdampfdrücken unterhalb von 2 Torr das oben beschriebene kubisch flächenzentrierte Chromoxidcarbid bildete, entstand bei höheren Wasserdampfdrücken bis 30 Torr und bei Zersetzungstemperaturen von $300-500^\circ$ ein anderes schwarzgraues Produkt, das am Quarzrohr äußerst fest haftete. Das Pulverdiagramm, in dem Linien von Cr_2O_3 oder anderer bekannter Chromverbindungen nicht auftraten, ließ sich mit Hilfe des graphischen Verfahrens von *Gattow* und *Piotter*⁷⁾ mit $a_0 = 9.16 \text{ \AA}$, $c_0 = 12.37 \text{ \AA}$ tetragonal indizieren.

4) $I_{\text{ber.}} = j \cdot \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta} \cdot F^2$.

5) *H. J. Goldschmidt*, Nature [London] **162**, 455 (1948).

6) *L. Guerreschi* und *R. Romita*, Ricerca sci., Rend. A. **3**, 513 (1963).

7) *G. Gattow* und *H. Piotter*, Z. anorg. allg. Chem. **336**, 1 (1965).

Die Analyse eines bei 30 Torr und 350° dargestellten Produkts ergab 72.5 Gew.-% Cr und 2.07 Gew.-% C, was der Formel $\text{CrO}_{1.13}\text{C}_{0.12}$ entspricht. Allem Anschein nach handelt es sich hier um ein weiteres Oxidcarbide. Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 600° bildete sich überwiegend Cr_2O_3 , daneben Cr_3C_2 ; gleichzeitig wurden kleine Mengen CO abgegeben.

Weitere Versuche, reines Chrom(II)-oxid durch thermische Zersetzung von Chrom(II)-methylat zu gewinnen, führten ebenfalls nicht zum Ziel. Chrom(II)-methylat ließ sich durch Umsetzen einer Lösung von CrCl_2 in Methanol mit der äquivalenten Menge NaOCH_3 als grauviolettes, röntgenamorphes und pyrophores Pulver darstellen. Seine Zersetzung im Hochvakuum bei 500° führte zu einem etwas Kohlenstoff enthaltenden Produkt, in dessen Pulverdiagramm lediglich schwache Linien von Cr_2O_3 zu erkennen waren; daneben entstanden Kohlendioxid und Dimethyläther.

3. Kubisches Molybdänoxidcarbide

Bei der Zersetzung von Molybdänhexacarbonyl bei 300–475° und CO-Partialdrucken von 0.02–0.22 Torr bildet sich nach *Lander* und *Germer*⁸⁾ ein kubisch flächenzentriertes Molybdänoxidcarbide Mo_2C mit einer Gitterkonstante $a_0 = 4.14 \text{ \AA}$. Die Formel wurde jedoch nur auf Grund der Ähnlichkeit mit dem kubisch flächenzentrierten Mo_2N angenommen. Während der Ausführung der vorliegenden Untersuchung berichteten *Ferguson* u. a.⁹⁾, daß bei der Zersetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ im Wasserstoffstrom bei 0.15 Torr und 300° ein kubisch flächenzentriertes Molybdänoxidcarbide mit $a_0 = 4.15–4.18 \text{ \AA}$ entsteht, während nach früheren Angaben von *Campbell* u. a.¹⁰⁾ unter den gleichen Bedingungen Mo oder hexagonales Mo_2C gebildet wird.

Unsere eigenen Versuche der Schnellzersetzung von Molybdänhexacarbonyl im Hochvakuum bei 300–500° führten zu einem metallisch grauen Überzug, dessen Pulverdiagramm sich mit $a_0 = 4.187 \text{ \AA}$ kubisch indizieren ließ. Die Analyse führte zur Formel $\text{MoO}_{0.38}\text{C}_{0.46}$; die daraus berechneten Intensitäten stimmten mit den beobachteten annähernd überein. Das oberhalb 1700° herstellbare, sauerstofffreie MoC ist nach *Nowotny*, *Parthé*, *Kieffer* und *Benesovsky*¹¹⁾ pseudokubisch hexagonal. Die für die hexagonale Struktur charakteristischen schwachen Linien (1011) (1013) (1017) (1019) waren bei keinem unserer Präparate nachweisbar, so daß das Molybdänoxidcarbide als kubisch zu betrachten ist; das gleiche gilt für die Oxidcarbide von Chrom, Vanadium und Wolfram.

Sechsstündiges Erhitzen des Molybdänoxidcarbids im Hochvakuum auf 600° veränderte das Pulverdiagramm nicht. Bei 700° trat hexagonales Mo_2C auf (Abbild. 1), bei 750° kam Mo hinzu, bei 800° war Molybdänoxidcarbide völlig verschwunden und die Abgabe von CO und CO_2 war beendet; die Pulverdiagramme zeigten lediglich die Linien von Mo_2C und Mo. Nach 3stdg. Erhitzen auf 850° waren jedoch zahlreiche

8) *J. J. Lander* und *L. H. Germer*, Trans. AIME, Techn. Publ. Nr. 2259 (1947), C. A. **41**, 7366 g (1947).

9) *I. F. Ferguson*, *J. B. Ainscough*, *D. Morse* und *A. W. Miller*, Nature [London] **202**, 1327 (1964).

10) *I. E. Campbell*, *C. F. Powell*, *D. H. Nowicki* und *B. W. Gonser*, J. electrochem. Soc. **96**, 318 (1949).

11) *H. Nowotny*, *E. Parthé*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

neue Linien hinzugetreten, die einem unbekanntem Molybdäncarbid MoC_x zugeschrieben werden müssen. Nach 2stdg. Erhitzen auf 900° waren auch die Linien des hexagonalen Mo_2C verschwunden; neben Mo lag nur noch MoC_x vor. Es blieb auch bei 1000° unverändert.

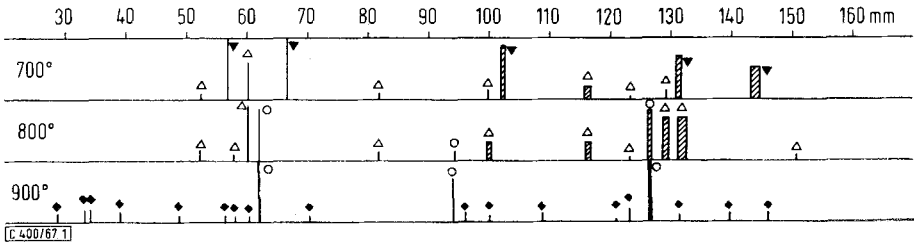


Abbildung 1. Pulverdiagramme nach dem Erhitzen von $\text{Mo}(\text{O},\text{C})$ im Hochvakuum.

▼ $\text{Mo}(\text{O},\text{C})$ kub. ○ Mo △ Mo_2C hex. ◆ MoC_x hex.

In einem Strom von reinem, trockenem Wasserstoff traten nach 6stdg. Erhitzen auf 600° bereits die Linien des Molybdäns schwach auf (Abbildung 2), ferner hatten sich kleine Mengen Mo_2C gebildet. Bei 800° waren auch hier neben den Linien von Mo und Mo_2C jene von MoC_x schwach zu sehen. Bei stärkerem Erhitzen bis 1000° blieben die Linien von Mo unverändert; die Linien von MoC_x wurden etwas stärker, jene von Mo_2C schwächer.

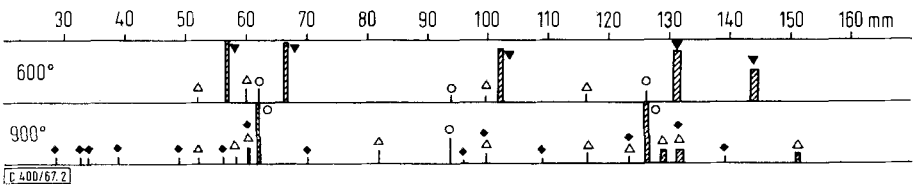


Abbildung 2. Pulverdiagramme nach dem Erhitzen von $\text{Mo}(\text{O},\text{C})$ im H_2 -Strom.

Symbole s. Abbild. 1

Das Pulverdiagramm des unbekanntem Molybdäncarbids MoC_x ließ sich hexagonal indizieren mit $a_0 = 10.60 \text{ \AA}$, $c_0 = 13.39 \text{ \AA}$, $c/a = 1.263$. Es gelang nicht, das Carbid durch Behandeln mit Säuren zu isolieren.

4. Kubisches Wolframoxidcarbid

Nach Lander und Germer⁸⁾ führt die Zersetzung von gasförmigem Wolframhexacarbonyl im Wasserstoffstrom bei $350\text{--}400^\circ$ zu einem kubisch flächenzentrierten Wolframcarbid W_2C mit einer Gitterkonstanten 4.16 \AA . Kieffer und Benesovsky¹²⁾ vermuteten bereits, daß es sich hier um eine durch Sauerstoff stabilisierte Phase handelt. Nach Campbell u. a.¹⁰⁾ erhält man aus Gemischen von Wasserstoff mit gasförmigem Wolframhexacarbonyl bei 10 Torr und $300\text{--}800^\circ$ hexagonales W_2C .

¹²⁾ R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, S. 181, Springer-Verlag Wien 1963.

Bei unseren Versuchen ergab die Schnellzersetzung von $W(CO)_6$ im Hochvakuum bei 350° ein metallisch-graues Pulver, das wie die Molybdän- und Chrompräparate ein flächenzentriert kubisches Gitter mit $a_0 = 4.181 \text{ \AA}$ aufwies. Die Analyse führte zur Formel $WO_{0.46}C_{0.50}$. Die Eigenschaften des Wolframoxidcarbids sind denen des Molybdänoxidcarbids sehr ähnlich. Es ist ebenfalls sehr hart, para- und ferromagnetisch und wird von Sauerstoff erst oberhalb 400° merklich angegriffen.

Das Zersetzungsprodukt von Wolframhexacarbonyl zeigte nach 3stdg. Erhitzen im Hochvakuum auf 700° noch keine Veränderung. Erst bei 800° traten die Linien des Wolframs hinzu. Bei 900° waren die Linien des Wolframoxidcarbids verschwunden; statt dessen trat ein unbekanntes Wolframcarbidge WC_x auf, das auch bei 1000° unverändert blieb. Die Bildung von hexagonalem W_2C war nicht zu beobachten.

Im Wasserstoffstrom traten bei 700° schwache Linien des Wolframs auf; von 800° ab waren diese wesentlich stärker. Bei 800° entstanden auch geringe Mengen von hexagonalem W_2C , die schon bei 900° wieder verschwunden waren. Auch die Linien von Wolframoxidcarbidge waren bei 900° nicht mehr zu sehen; bei dieser Temperatur war zugleich die Abgabe von CO und CO_2 beendet. Im Temperaturbereich von 800 bis 1000° lag neben Wolfram nur WC_x vor, dessen Linien allerdings durchweg schwach waren.

Das neue hexagonale Wolframcarbidge WC_x ist isotyp mit dem Molybdäncarbidge MoC_x . Es hat die Gitterkonstanten $a_0 = 10.58 \text{ \AA}$, $c_0 = 13.35 \text{ \AA}$, $c/a = 1.262$. Das gleiche Carbidge erhielt kürzlich in unserem Laboratorium *Jostan*¹³⁾ aus einer LiCN-Schmelze und Wolframpulver bei 600° .

5. Kubisches Vanadinoxidcarbidge

Die Vanadinoxidcarbidge wurden bereits von *Krainer* und *Konopicky*¹⁴⁾ sowie von *Gurevich* und *Ormont*¹⁵⁾ eingehend untersucht. Sie weisen ebenso wie VO und VC ein kubisch flächenzentriertes Gitter auf. Die bisher in der Literatur für Vanadinoxidcarbidge angegebenen, von der Zusammensetzung abhängigen Gitterkonstanten liegen zwischen 4.145 und 4.168 \AA , während sie für VC zwischen 4.173 und 4.182 \AA , für VO zwischen 4.061 und 4.093 \AA liegen.

Das von uns aus Vanadinhexacarbonyl unter den gleichen Bedingungen wie bei Chromhexacarbonyl erhaltene Produkt war ebenfalls kubisch flächenzentriert mit der Gitterkonstante 4.156 \AA . Diese lag somit innerhalb des für Vanadinoxidcarbidge angegebenen Bereichs. Beim Vergleich der Intensitätsverhältnisse ordnen sich die Linien unseres Präparats namentlich bei den stärksten Linien 111 und 220 gut zwischen $VO_{0.9}$ und $VC_{0.92}$ ein.

Wie weitere Pulveraufnahmen zeigten, liefert die rasche Zersetzung von $Ni(CO)_4$ und $Co_2(CO)_8$ im Hochvakuum bei 350° lediglich die Metalle.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir aufs beste für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

13) *J. L. Jostan*, Dissertat., Univ. München 1965.

14) *H. Krainer* und *K. Konopicky*, Berg- u. hüttenmänn. Mh. montan. Hochschule Leoben **92**, 166 (1947).

15) *M. A. Gurevich* und *B. F. Ormont*, J. inorg. Chem. (russ.) *III*, 404 (1958), *II*, 1566 (1957).

Beschreibung der Versuche

Die Versuchstechnik der schnellen Zersetzung im Hochvakuum ist bereits beschrieben^{1,2)}. Alle Pulverdiagramme wurden in Kameras mit 57.3 mm Durchmesser bei asymmetrischer Filmlage aufgenommen.

Tab. 2. Pulverdiagramm einer tetragonalen Phase (Chromoxidcarbid) (CrK_α)

I	hkl	2θ korr.	I	hkl	2θ korr.
1.0	102	25.74	0.15	503	86.66
0.15	003	32.36	0.15	335	89.26
0.4	202	36.16	0.1	227	95.28
0.35	122	39.46	0.1	601	98.28
0.2	104	46.18	0.4	246	104.12
0.3	302	49.50	0.4	262	108.86
0.3	204	53.10	0.1	228	110.48
0.1	303	55.90	0.1	355	119.38
1.0	105	57.40	0.15	551	126.00
0.9	143	71.24	0.2	309	132.72
0.9	242	72.54	0.1	606	137.42

Tab. 3. Pulverdiagramm eines hexagonalen Molybdäncarbids (CrK_α)

I	hkl	2θ korr.	I	hkl	2θ korr.
0.2	200	28.80	0.1	410	69.96
0.3	112	31.88	0.15	153	95.46
0.3	103	33.30	0.1	128	99.08
0.3	210	38.50	0.15	209	108.25
0.1	114	47.75	0.15	700	122.30
0.2	222	55.74		350	
0.1	115	57.70	0.1	703	131.26
0.1	400	59.90	0.15	256	138.90

Tab. 4. Pulverdiagramm eines hexagonalen Wolframcarbids (CrK_α)

I	hkl	2θ korr.	I	hkl	2θ korr.
0.1	200	28.80	0.1	410	69.86
0.35	112	32.06	0.05	234	79.72
0.35	103	33.16	0.15	209	107.94
0.3	210	38.38	0.1	700	122.10
0.1	222	55.62		350	
0.05	400	60.22	0.1	256	137.70