

Röntgenographische Untersuchungen im System: Vanadin—Arsen—Kohlenstoff

Von

H. Boller und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. Mai 1966)

Zwei neue binäre Vanadinarsenide werden identifiziert: V_5As_3 mit W_5Si_3 -Struktur ($T1$) und $V_{\sim 1,5}As$, dessen Elementarzelle bestimmt wird. Im Dreistoff $V-As-C$ werden zwei ternäre Phasen sichergestellt: $V_5As_3C_{0,7}$ mit teilweise aufgefüllter Mn_5Si_3 -Struktur und V_2AsC mit Cr_2AlC -Struktur (H -Phase).

Two new binary vanadium arsenides have been identified: V_5As_3 with W_5Si_3 -structure ($T1$) and $V_{\sim 1,5}As$, of which the unit cell is determined. Two ternary phases were found in the ternary system $V-As-C$: $V_5As_3C_{0,7}$ having partially filled Mn_5Si_3 -structure; V_2AsC crystallizes with the Cr_2AlC -type (H -phase).

Einleitung

Im Rahmen von kristallchemischen Untersuchungen an Dreistoffen vom Typ $T-M-X$ * wurde das System $V-As-C$ geprüft.

Folgende Phasen sind im Randsystem $V-As$ beschrieben worden: V_3As mit Cr_3Si -Typ, VAs mit MnP -Typ¹ sowie VAs_2 mit $OsGe_2$ -Typ². Ferner wurde die Existenz mindestens einer Kristallart im Bereich zwischen V_3As und VAs beobachtet¹. Verhältnismäßig gut bekannt ist ferner der Zweistoff: $V-C$ ³, während Arsen offensichtlich keine stabilen Carbide bildet⁴. Die im Vergleich zu den Carbiden von Ti , Nb und Ta

* T = Übergangsmetall, M = Metammetall, X = Nichtmetall.

¹ K. Bachmayer und H. Nowotny, *Mh. Chem.* **86**, 741 (1955).

² H. G. Meißner und K. Schubert, *Z. Metallkde.* **56**, 523 (1965).

³ E. K. Storms, LA-2942, UC-25, Metals, Ceramics and Materials, T 10-4500 (31st Ed., 1964).

⁴ Gmelins Handb. Anorg. Chemie, Bd. **17**, S. 468 (1952).

geringere Stabilität der Vanadiumcarbide macht die Existenz ternärer Phasen im Dreistoff V—As—C wahrscheinlich.

Probenherstellung und experimentelle Technik

Folgende Ausgangskomponenten wurden eingesetzt: Vanadinpulver der Fa. Starck, reines Arsen und Reaktorgraphit.

Die gut vermischten Ausgangsstoffe wurden zur Reaktion in evakuierten Quarzröhrchen eingeschmolzen und 200 Stdn. bei 800 oder 48 Stdn. bei 1100°C geglüht. Die Proben fielen dabei in Pulverform an. Bei 1100°C geglühte Proben enthielten gelegentlich kleine, gut ausgebildete Kristalle.

Die röntgenographische Identifizierung geschah durch Pulver- (Film- und Diffraktometer)- bzw. Einkristallaufnahmen.

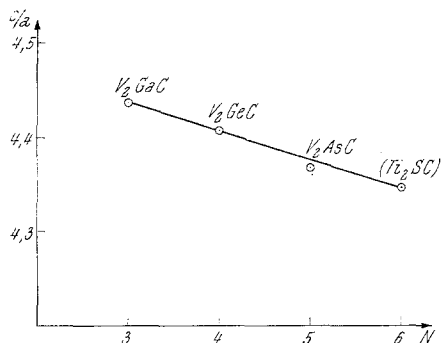


Abb. 1. Abhängigkeit des Achsenverhältnisses der H-Phase von der Gruppennummer des B-Elements.

Die Beschriftung der c/a-Koordinate soll (von unten nach oben) lauten: 3,0, 4,0, 5,0.

Das System V—As

Struktur und Gitterparameter der Phasen V₃As, VAs und VAs₂ konnten bestätigt werden. Übereinstimmung mit dem früheren Befund¹ ergab sich auch bezüglich der Existenz von weiteren Kristallarten im Bereich zwischen 50 und 75 At% V.

Die Phase V₅As₃: Dieses Arsenid besitzt die W₅Si₃(T1)-Struktur, wie die Auswertung eines Pulverdiagramms beweist (Tab. 1). Die Gitterparameter von V₅As₃ sind:

$$a = 9,506 \text{ \AA}$$

$$c = 4,804 \text{ \AA}, c/a = 0,505.$$

Die Phase weist einen homogenen Bereich nach der metallreichen Seite zu auf. Die Übereinstimmung mit dem früher beschriebenen V₅Ge₃⁵ ist vollständig, so daß die Intensitätsrechnung in Tab. 1 praktisch auch für V₅Ge₃ gilt. Das Auftreten der T1-Struktur ist bemerkenswert wegen der für metallreiche Arsenide kurzen As—As-Abstände von 2,40 Å.

Der Bereich zwischen V₅As₃ und VAs: Eine weitere Kristallart wurde bei einer Zusammensetzung von 60 At% V gefunden. DK- und Weissenberg-Aufnahmen um [001], sowie Pulveraufnahmen lassen sich mit einer orthorhombischen Zelle:

$$a = 18,10_0 \text{ \AA}$$

$$b = 13,73_1 \text{ \AA}$$

$$c = 3,42_0 \text{ \AA}$$

⁵ H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 497 (1963).

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von V_5As_3 mit W_5Si_3 -Typ ($CuK\alpha_1$ -Strahlung)
 $x_V = 0,074$, $y_V = 0,223$, $x_{As} = 0,160$, $B = 3,2 \cdot 10^{-16}$ cm

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(110)	—	13,1	—	1
(200)	—	26,3	—	4
(220)	—	52,5	2	3
(211)	58,5	58,5	14	21
(310)	65,8	65,7	7	14
(002)	102,7	102,8	30	21
(400)	104,9	105,0	6	4
(321)	110,8	111,0	35	41
(112)	116,2	116,0	2	2
(330)	118,2	118,2	13	13
(202)	128,9	129,1	53	58
(420)	131,2	131,3	60	63
(411)	137,0	137,3	105	100
(222)	154,9	155,3	27	35
(312)	—	168,5	—	0
(510)	170,6	170,9	1	2
(431) (501)	—	189,8	—	0
(402)	207,6	207,8	9	14
(440)	210,3	210,1	3	4
(521)	215,9	216,1	21	22
(332)	220,9	221,0	12	16
(530)	222,9	223,2	6	6
(422)	—	234,1	—	0
(600)	235,9	236,3	3	3
(103)	—	237,9	—	0
(620)	263,0	262,6	5	3
(213)		264,2		1
(611)	—	268,6	—	0
(512)	—	233,5	—	0
(303)	—	290,5	—	0
(541)	—	294,9	—	0
(442)	312,7	312,9	3	2
(323)	316,4	316,7	5	5
(631)	321,3	321,2	4	3
(532)	325,9	326,1	4	1
(710) (550)	328,4	328,3	5	2
(602)	339,2	339,2	5	2
(640)	—	341,4	—	0
(413)	342,8	343,0	20	15
(701)	—	347,4	—	0
(622)	364,9	365,4	5	5
(721)	373,7	373,6	5	4
(730)	381,0	380,8	3	4
(433) (503)	—	395,5	—	0
(004)	411,3	411,4	6	6

Fortsetzung (Tabelle 1)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(800)	—	420,2	—	0
(523)	421,8	421,8	6	5
(114)	—	424,5	—	0
(651)	—	426,2	—	1
(712) (552)	431,1	431,1	6	8
(204)	—	437,6	—	0
(642)	443,9	444,2	12	14
(820)	446,5	446,4	7	4
(811) (741)	452,7	452,5	5	3
(224)	—	463,8	—	0
(660)	472,6	472,7	7	5

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von $V_5As_3C_{0,7}$ mit teilweise aufgefüllter Mn_5Si_3 -Struktur (CuK α_1 -Strahlung); $x_V = 0,24$; $x_{As} = 0,605$

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(10 $\bar{1}$ 0)	—	15,6	—	—
(1120)	46,6	46,8	10	3
(2020)	62,3	62,4	4	1
(11 $\bar{2}$ 1)	70,7	70,9	17	17
(0002)	96,1	96,3	34	24
(21 $\bar{3}$ 0)	108,9	109,2	15	19
(10 $\bar{1}$ 2)	112,2	111,9	5	4
(2131)	133,2	133,3	100	100
(3000)	140,3	140,4	25	42
(11 $\bar{2}$ 2)	143,0	143,1	50	68
(2020)	158,6	158,7	11	11
(2240)	—	187,2	—	0
(3140)	202,9	202,8	6	6
(2132)	205,4	205,5	6	1
(22 $\bar{4}$ 1)	211,4	211,3	10	10
(3141)	226,9	226,9	24	21
(3032)	236,8	236,7	2	2
(4000)	—	249,6	—	0
(11 $\bar{2}$ 3)	263,9	263,6	1	2
(22 $\bar{4}$ 2)	283,5	283,5	5	11
(3250)	—	296,4	—	0
(3142)	—	299,1	—	0
(3251)	320,7	320,5	4	4
(2133)	325,9	326,0	24	21
(4150)	—	327,6	—	3
(4042)	345,8	345,9	3	3
(4151)	—	351,7	—	0
(0004)	385,5	385,4	6	7

Fortsetzung (Tabelle 2)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(50 $\bar{5}$ 0)	390,1	390,0	6	7
(32 $\bar{5}$ 2)	392,4	392,7	5	6
(10 $\bar{1}$ 4)	—	401,0	—	0
(22 $\bar{4}$ 3)	404,1	404,0	2	3
(31 $\bar{4}$ 3)	419,8	419,6	7	7
(33 $\bar{6}$ 0)	—	421,2	—	0
(41 $\bar{5}$ 2)	—	423,9	—	2
(11 $\bar{2}$ 4)	—	432,2	—	0
(42 $\bar{6}$ 0)	436,7	436,8	3	5
(33 $\bar{6}$ 1)	445,4	445,3	6	6
(20 $\bar{2}$ 4)	—	447,8	—	0
(42 $\bar{6}$ 1)	460,8	460,9	3	7
(51 $\bar{6}$ 0)	483,6	483,8	1	1
(50 $\bar{5}$ 2)	486,5	486,3	15	17

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Debye-Scherreraufnahme von V₂AsC mit Cr₂AlC-Struktur (CrK α -Strahlung); $z_V = 0,086$

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(0002)	40,4	40,5	s	2
(0004)	162,2	162,1	ss	1
(10 $\bar{1}$ 0)	180,6	180,5	m	24
(10 $\bar{1}$ 1)	190,8	190,7	ms	3
(10 $\bar{1}$ 2)	221,1	221,1	ms	3
(10 $\bar{1}$ 3)	271,5	271,7	sst	100
(0006)	364,8	364,7	m ⁻	12
(10 $\bar{1}$ 5)	433,9	433,8	ms	2
(11 $\bar{2}$ 0)	541,8	541,6	mst	28
(10 $\bar{1}$ 6)	545,3	545,3	mst	15
(11 $\bar{2}$ 2)	582,5	582,1	s	1
(0008)	647,9	648,4	ss	0,7
(10 $\bar{1}$ 7)	676,7	677,0	ss	0,7
(11 $\bar{2}$ 4)	703,4	703,7	s	1
(20 $\bar{2}$ 0)	722,3	722,1	ss	5
(20 $\bar{2}$ 1)	732,4	732,2	ss	1
(20 $\bar{2}$ 2)	762,8	762,6	ss	1
(20 $\bar{2}$ 3)	813,3	813,3	mst	43
(10 $\bar{1}$ 8)	828,7	828,9	sss	0,4
(11 $\bar{2}$ 6)	906,6	906,3	st	73
(20 $\bar{2}$ 5)	975,5	975,4	ms	6

indizieren. Die Auslöschungsgesetze: (hkl) nur mit $k + l = 2n$, $(h0l)$ mit $h = 2n$ und $l = 2n$ führen auf die wahrscheinlichste Raumgruppe D_{2h}¹⁷.

Diese Phase entspricht im Gegensatz zu V_5As_3 offensichtlich nicht dem analogen Germanid $V_{11}Ge_8$ ⁶. Unter Annahme einer Formel „ V_3As_2 “ ergibt sich $Z \approx 12$.

Daneben existieren in diesem Gebiet noch weitere Phasen, die jedoch nur bei hoher Temperatur stabil zu sein scheinen.

Der Dreistoff V—As—C

Eine Auswertung von Dreistofflegierungen im Gebiet 25—50 At% As und 0—50 At% C ergab bisher das Bestehen zweier Komplexcarbide.

Die Phase $V_5As_3C_{0,7}$: Wie mehrfach diskutiert, vermögen Nichtmetallatome die Typen $T1$ (W_5Si_3) und $T2$ (Cr_5B_3) in die aufgefüllte Mn_5Si_3 -Struktur überzuführen. Tatsächlich führt ein Zusatz von Kohlenstoff, ähnlich wie bei V_5Ge_3 , wieder zum teilweise aufgefüllten Mn_5Si_3 -Typ (Tab. 2). Dagegen gelang es nicht, diesen mit O, N, B sowie mit Cu oder Ni zu stabilisieren. Das C-haltige V-Arsenid entspricht der Zusammensetzung $V_5As_3C_{0,7}$ und bildet sich innerhalb eines relativ schmalen homogenen Bereiches. Die C-Positionen in den V-Oktaedern wurden bei der Intensitätsrechnung (s. Tab. 2) mitberücksichtigt. Als Gitterparameter findet man für $V_5As_3C_{0,7}$:

$$a = 7,121 \text{ \AA}$$

$$c = 4,963 \text{ \AA}, c/a = 0,697.$$

Die *H-Phase* (V_2AsC): Das Pulverdiagramm dieser bei der entsprechenden Zusammensetzung auftretenden Kristallart entspricht hinsichtlich der Intensitäten vollständig der Phase V_2GeC ⁷ (Tab. 3). Die Gitterparameter sind:

$$a = 3,11_3 \text{ \AA}$$

$$c = 11,38 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 3,65_6.$$

Das gegenüber den *H-Phasen* V_2GaC und V_2GeC merklich niedrigere Achsenverhältnis steht im Einklang mit der bereits früher beobachteten Tendenz, wonach mit zunehmender Gruppennummer des *B-Elements* c/a systematisch kleiner wird⁸. Dies läßt sich mit dem zunehmenden polaren Charakter der *H-Phasen*, der bei Schwefel am stärksten ausgeprägt ist, in Beziehung bringen. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, liegen die c/a -Werte praktisch auf einer Geraden, wenn man die Gruppennummer als Abszisse wählt.

Diese Arbeit wurde durch das US-Government unterstützt.

⁶ H. Völlenkne, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1544 (1964).

⁷ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 844 (1963).

⁸ H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky, in: Symposium sur la Métallurgie des Poudres, Paris, Juni 1964, Editions Métaux, Saint Germain-en-Laye.