

# Die Kristallstruktur von $\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$ und $\text{Cr}_2\text{VC}_2$

Von

**P. Ettmayer, G. Vinek und H. Rassaerts**

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe,  
der Technischen Hochschule Wien,  
dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien  
und der Metallwerk Plansee A.G., Reutte, Tirol

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. Juni 1966)

Die Kristallstruktur der isotypen Phasen  $\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$  und  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  wird röntgenographisch bestimmt. Die Struktur gehört der Raumgruppe  $D_{2h}^{17}$  an; sie enthält sowohl oktaedrische wie auch trigonal-prismatische Bauelemente und steht in enger Beziehung zu  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

The crystal structure of the isostructural phases  $\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$  and  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  has been determined by X-ray diffraction method. It belongs to the space group  $D_{2h}^{17}$  and contains octahedral as well as trigonal-prismatic groups and is related to  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Vor kurzem<sup>1</sup> wurde im System Cr—C—N eine ternäre Kristallart beobachtet, welche bei Stickstoffdruck oberhalb 20 atm (1300—1600°C) beständig ist. Ihre Zusammensetzung liegt bei etwa  $\text{Cr}_3\text{C}_{1,6}\text{N}_{0,4}$ , wobei keine Anzeichen für einen merkbaren Homogenitätsbereich festgestellt werden konnten. Es zeigte sich, daß diese Phase isotyp ist mit einem ternären Carbide im Dreistoff V—Cr—C<sup>2</sup>. Dieser Phase wurde eine Formel  $\text{Cr}_2\text{VC}$  zugeordnet, obwohl sie einen zwar geringen, aber deutlichen Homogenitätsbereich aufweist. Wegen des relativ komplizierten Pulverdiagramms des  $\text{Cr}_2\text{VC}$  war eine Ermittlung der Struktur zunächst nicht möglich, doch wies eine Ähnlichkeit mit den Chromcarbiden einerseits und mit dem Zementit andererseits auf das Bestehen von trigonalen Baugruppen hin. Da das kritische Radienverhältnis  $r_X/r_T$  ( $X =$  Nichtmetall,  $T =$  Übergangselement) für typische Einlagerungsverbindungen

<sup>1</sup> P. Ettmayer, Mh. Chem. **97**, 1248 (1966).

<sup>2</sup> H. Rassaerts, R. Kieffer und H. Nowotny, Mh. Chem. **96**, 1536 (1965).

mit Oktaeder-Bauelementen für die beiden genannten Phasen gerade an der Grenze zu liegen kommt, schien eine Strukturauflklärung von besonderem Interesse.

*Die Strukturbestimmung von  $\text{Cr}_3\text{C}_{1,6}\text{N}_{0,4}$  und  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$ .*

Es gelang, Einkristalle der Phase  $\text{Cr}_3\text{C}_{1,6}\text{N}_{0,4}$  zu erhalten. Drehkristallaufnahmen ließen sich mit der schon früher<sup>1</sup> angegebenen orthorhombischen Elementarzelle indizieren. Damit ist auch eine vollständige Indizierung der Pulveraufnahme von  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  möglich, wie Tab. 1 erkennen läßt. Als Auslöschungen sämtlicher Aufnahmen findet man für (*hkl*) nur

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  sowie Intensitätsberechnung für  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  und  $\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$ ; Chrom— $\text{K}\alpha$ -Strahlung

Index ( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Int. ber.	Intensität beob.	
				$\text{Cr}_2\text{VC}_2$	$\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$
(020)	60,6	—	2,7	—	—
(120)	87,4	—	4,8	—	—
(200)	107,2	107,5	22,3	—	sss
(220)	167,8	—	0,0	—	—
(011)	174,3	—	8,1	—	—
(111)	201,1	201,2	399,8	st	st
(040)	242,4	242,5	352,5	m—st	m—st
(140)	269,2	269,1	117,4	s	s
(211)	281,5	281,6	436,1	st	st
(031)	295,5	295,8	286,4	m	m
(320)	301,8	303,0	807,8	sst	sst
(131)	322,3	321,6	463,4	st	st
(240)	348,6	—	10,5	—	—
(231)	402,7	402,9	353,2	m—st	m—st
(311)	415,5	414,9	149,9	s	s
(400)	428,8	429,5	33,8	ss	ss
(340)	483,6	—	0,2	—	—
(420)	489,4	—	6,3	—	—
(331)	536,7	—	5,3	—	—
(051)	537,9	—	0,1	—	—
(060)	545,4	—	1,5	—	—
(151)	564,7	567,8	79,6	ss	ss
(160)	572,2	—	0,1	—	—
(411)	603,1	605,6	118,0	s	s
(002)	636,6	637,8	201,9	m	m
(251)	645,1	646,2	161,2	m	m
(260)	652,6	653,7	128,2	s	s
(440)	671,2	—	0,1	—	—
(022)	697,2	—	0,1	—	—
(431)	724,3	—	11,7	—	—
(122)	724,0	—	0,4	—	—
(520)	730,6	—	14,5	—	—

## Fortsetzung (Tabelle 1)

Index ( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Int. ber.	Intensität beob.	
				$\text{Cr}_2\text{VC}_2$	$\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$
(202)	743,8	—	2,5	—	—
(351)	779,1	779,6	170,1	m	m
(360)	786,6	788,2	182,5	m	m
(222)	804,3	—	0,0	—	—
(511)	844,3	846,1	185,7	m	m
(042)	878,9	878,5	194,1	m	m
(071)	901,5	899,3	212,1	m	m
(142)	905,5	904,9	91,9	s (d)	s (d)
(540)	912,4	913,5	77,5	ss	ss
(171)	928,3	930,3	71,3	ss	ss
(322)	938,4	937,3	1000,0	sst	sst
(600)	964,8	—	331,7	—	—
(531)	965,5	965,5	732,6	sst	sst
(451)	966,7	—	102,0	—	Koinzidenz
(080)	969,6	969,8	248,6	st	st mit $a_2$
(460)	974,2	—	107,9	—	von (531)

Tabelle 2. Atomabstände in den Phasen  $\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$  und  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$ 

		$\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$	$\text{Cr}_2\text{VC}_2$
$T_{\text{I}}$	$T_{\text{I}}$	2,84 Å	2,87 Å
	$T_{\text{I}}$	2,77	2,78
	$T_{\text{I}}$	2,50	2,52
	$T_{\text{I}}$	2,67	2,68
$T_{\text{II}}$	$T_{\text{II}}$	2,71	2,72
	$T_{\text{II}}$	2,67	2,68
	$T_{\text{II}}$	2,92	2,93
	$T_{\text{II}}$	2,92	2,93
$T_{\text{II}}$	$T_{\text{II}}$	2,84	2,87
$T_{\text{II}}$	$T_{\text{II}}$	2,84	2,87
$T_{\text{I}}$	$X_{\text{I}}$	1,98	2,00
$T_{\text{II}}$	$X_{\text{I}}$	1,97	1,98
$T_{\text{I}}$	$X_{\text{II}}$	2,11	2,12
$T_{\text{II}}$	$X_{\text{II}}$	2,05	2,07

$T_{\text{I}}$  Übergangselement (Cr,V) in Punktlage 8 f)

$T_{\text{II}}$  Übergangselement (Cr,V) in Punktlage 4 c)

$X_{\text{I}}$  Nichtmetall (C,N) in Punktlage 4 b)

$X_{\text{II}}$  Nichtmetall (C,N) in Punktlage 4 c)

$k + l = 2n$  und für  $h0l$  nur  $h = 2n$ . Danach ergibt sich als charakteristisches Raumsystem  $D_{2h}^{17}$ . Mit einer experimentell ermittelten Dichte

von  $6,50 \text{ g/cm}^3$  für  $\text{Cr}_3\text{C}_{1,6}\text{N}_{0,4}$  wird  $Z \approx 4$  Formelgewichte, das heißt 12 Cr-Atome und 8 (C + N)-Atome für  $\text{Cr}_3\text{C}_{1,6}\text{N}_{0,4}$  bzw. 8 Cr-Atome, 4 V-Atome und 8 C-Atome für  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$ . Wie später noch diskutiert, spricht die Zusammensetzung für einen geordneten oder teilweise geordneten Zustand, wie dies häufig bei Komplexcarbiden der Fall ist<sup>3</sup>. Als Punktlagen kommen bei  $\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$  in Frage:

8f) und 4c) für Chrom und 4b) und 4c) für Kohlenstoff und Stickstoff bzw. 8f) und 4c) für Chrom und Vanadin und 4b) und 4c) für Kohlenstoff.

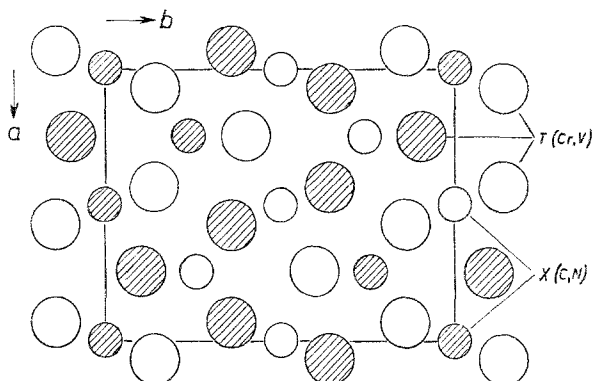


Abb. 1. Atomlagen, projiziert auf (001); die schraffierten Teilchen liegen in  $c/2$

Die Intensitätsrechnung wurde nur für statistische Verteilung durchgeführt, da eine röntgenographische Unterscheidung von C und N einerseits oder Cr und V andererseits nicht möglich ist. Mit nachstehenden Parametern

$$\begin{aligned} x_{\text{CrI}} &= 0,070, & x_{\text{CrII}} &= 0,250, & x_{\text{C, N}} &= 0,250 \\ y_{\text{CrI}} &= 0,140, & y_{\text{CrII}} &= 0,400, & y_{\text{C, N}} &= 0,740 \end{aligned}$$

besteht vollkommene Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten für  $\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$  und  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  (Tab. 1).

Die Gitterparameter (in Å) von  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  sind mit:

$$\begin{aligned} a &= 6,99 \\ b &= 9,30 \\ c &= 2,87 \end{aligned}$$

nur wenig größer als jene von  $\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$ .

Aus Abb. 1 geht die Struktur hervor, die bemerkenswerterweise oktaedrische Bauelemente mit solchen trigonal-prismatischer Struktur vereinigt. Dabei sind die Oktaederlücken ein wenig kleiner als die trigonal-

<sup>3</sup> H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky im Symposium sur la Métallurgie des Poudres, Paris 1964, Edition Métaux.

prismatischen, was auf eine bevorzugte Besetzung der 4b)-Punktlagen durch Stickstoffatome hinweist, also eine teilweise Ordnung der Nichtmetallatome nahelegt. Andererseits gestattet die von Übergangsmetallatomen besetzte Punktlage 4c) die Aufnahme eines etwas größeren Metallatoms, was wiederum für eine Ordnung im Falle  $\text{Cr}_2\text{VC}_2$  spricht. Da ferner von den typischen Einlagerungsverbindungen bekannt ist, daß das Nitrid kleiner als das jeweilige Carbide ist, versteht man auch in Hinblick auf das Radienverhältnis  $r_X/r_T$  den Einbau von Stickstoff in die Oktaedertücke, während dieses für den Kohlenstoff bereits außerhalb des kritischen Verhältnisses fällt. Das mittlere Radienverhältnis steht daher in sehr gutem Einklang mit dem gleichzeitigen Auftreten von Oktaedern und trigonalen Prismen.

Es soll schließlich noch die enge Beziehung dieses neuen Strukturtyps zu  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  herausgestellt werden, die sich bereits in den Zellabmessungen deutlich widerspiegelt. Bei fast gleicher  $c$ -Achse entspricht die Diagonale in  $(110)$  der  $a$ -Achse von  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , in welcher Phase nur trigonale Prismen auftreten.

Herrn Prof. Dr. *R. Kieffer* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* schulden wir Dank für seine große Hilfe bei der Strukturaufklärung.