

Zum Dreistoff: Vanadin—Arsen—Kohlenstoff

Von

H. Boller und **H. Nowotny**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. April 1967)

Die Aufteilung der Phasenfelder (1100° C) im Dreistoff: V—As—C wird ermittelt. Die Phase mit Cr₃Si-Typ (A15) und die T1-Phase (W₅Si₃-Typ) besitzen eine von der Stöchiometrie abweichende Zusammensetzung. Neben den schon beschriebenen Phasen V₅As₃C_{0,7} (aufgefüllter D_{8s}-Typ) und V₂AsC (H-Phase) existiert noch eine weitere ternäre Phase der Formel V₃AsC. Die Struktur derselben wird mittels Einkristallmethoden bestimmt; Raumgruppe D_{2h}¹⁷, die Gitterparameter sind: $a = 3,128 \text{ \AA}$, $b = 10,140 \text{ \AA}$, $c = 7,699 \text{ \AA}$. Die Struktur kann durch Auffüllung der Oktaederlücken im Re₃B-Typ abgeleitet werden.

The equilibria for the ternary system: V—As—C are investigated for 1100° C. The respective compositions of the phase having Cr₃Si-type (A15) and the T1-phase (W₅Si₃-type) differ from stoichiometry. Besides V₅As₃C_{0,7} (filled D_{8s}-type) and V₂AsC (H-phase) already described there is another ternary phase of formula V₃AsC. The crystal structure of V₃AsC has been determined by single crystal methods: Space group D_{2h}¹⁷; the lattice parameters are found to be: $a = 3.128 \text{ \AA}$, $b = 10.140 \text{ \AA}$, $c = 7.699 \text{ \AA}$. The crystal structure of V₃AsC can be derived by filling of the octahedral voids of the Re₃B-type.

Über einige Ergebnisse im Dreistoff: Vanadin—Arsen—Kohlenstoff wurde unter Berücksichtigung früherer Untersuchungen an den Zweistoffen: V—As und V—C vor einiger Zeit berichtet¹. Es zeigte sich, daß sowohl die Zweistoffe wie auch der Dreistoff einen verhältnismäßig verwickelten Aufbau besitzen, weshalb eine möglichst vollständige Aufklärung der Gleichgewichte bei einem isothermen Schnitt angestrebt

¹ H. Boller und H. Nowotny, Mh. Chem. **97**, 1053 (1966).

wurde. Die Probenherstellung erfolgte in gleicher Weise, wie schon beschrieben¹. Bezüglich der Verhältnisse im System: V—C sei auf eine kürzlich erschienene Arbeit hingewiesen².

Im System: V—As tritt offensichtlich bei der Phase mit Cr₃Si-Typ (A15) und auch beim W₅Si₃-Typ (T1) eine Konzentrationsverschiebung

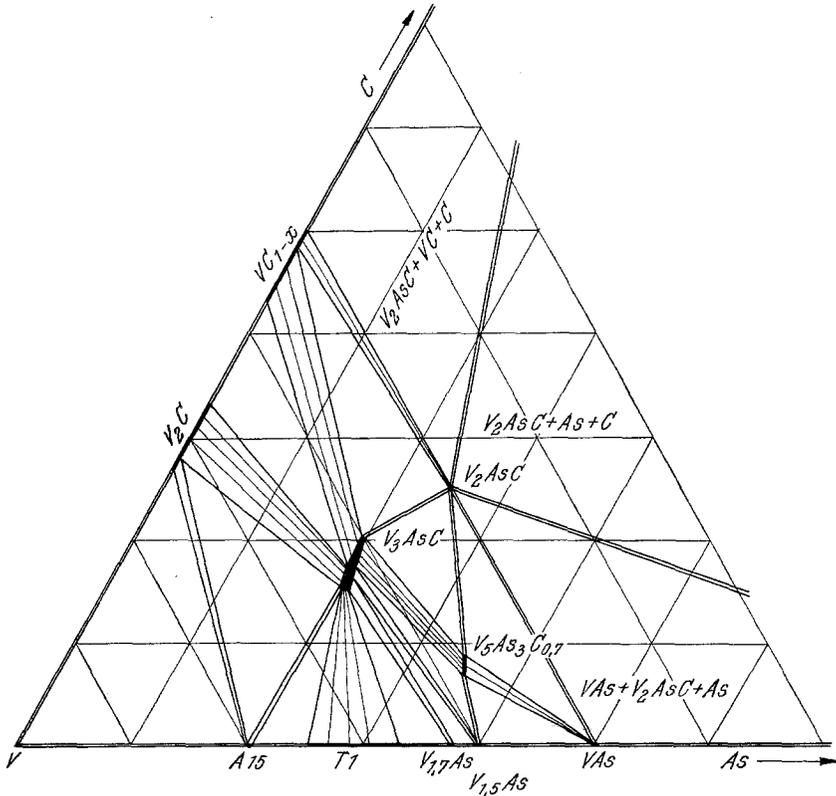


Abb. 1. Phasenfeldaufteilung im System V—As—C bei etwa 1100° C

auf. Nach den röntgenographischen Befunden liegt nämlich der Schwerpunkt der A15-Phase mehr bei 80 als bei 75 At%. Derartige Abweichungen in der Zusammensetzung beim Cr₃Si-Typ werden gelegentlich angetroffen. So wurde vor kurzem die analoge Phase im System: Cr—As gefunden und als Cr₄As formuliert³. Es bestehen keine Anzeichen, daß der A15-Typ einen merklichen Homogenitätsbereich besitzt. Dagegen weist die T1-

² K. Yvon, H. Nowotny und R. Kieffer, Mh. Chem. **98**, 34 (1967); 3. Seminar über neue keramische Werkstoffe, Paris, Februar 1967, im Druck.

³ L. Hollan, P. Lecocq und A. Michel, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **260**, 2233 (1965).

Phase, wie schon seinerzeit beobachtet¹, einen homogenen Bereich auf; auch dieser ist gegenüber der üblichen Zusammensetzung (T_5M_3)* merklich nach der Vanadin-reichen Seite verschoben (Abb. 1). Der V/As-Austausch soll Gegenstand einer weiteren Untersuchung bleiben. Bei der ungefähren Zusammensetzung $V_{1,7}As$ tritt eine Phase auf, die ein gegenüber T1 und $V_{1,5}As$ deutlich verschiedenes Röntgenogramm aufweist. Die Phase $V_{1,7}As$ ist unterhalb des untersuchten Temperaturbereiches nicht mehr stabil. Bei 1000° geglühte Proben zeigen bereits ein anderes, neues Röntgenmuster. Ferner sei noch bemerkt, daß VAs_2 bei $1100^\circ C$ bereits zerfallen ist.

Der Dreistoff: V—As—C

Die gewählte Homogenisierungstemperatur war $1100^\circ C$. Wie Abb. 1 erkennen läßt, treten drei ternäre Kristallarten auf: die schon früher¹ beschriebene $D8_3$ -Phase und H-Phase sowie eine weitere, deren ungefähre Zusammensetzung bei V_3AsC liegt. Diese und die $D8_3$ -Phase besitzen einen homogenen Bereich, der durch Kohlenstoffdefekt bedingt ist, während die H-Phase stöchiometrisch auftritt, wie dies meistens der Fall ist. V_3AsC und $V_5As_3C_{0,7}$ schmelzen bei etwa $1500^\circ C$ unter geringem Arsendampfdruck; die H-Phase hingegen zerfällt bei dieser Temperatur in VAs und VC — die stabilsten Phasen in den jeweiligen Randsystemen.

Die Kristallstruktur von V_3AsC

Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen ($CuK\alpha$ -Strahlung) eines Einkristalls (0,2 mm Durchmesser) von V_3AsC um $[100]$ ergeben eine orthorhombische Elementarzelle mit den Gitterparametern**:

$$a = 3,128 \text{ \AA}$$

$$b = 10,140 \text{ \AA}$$

$$c = 7,699 \text{ \AA}$$

Die Auslöschungsgesetze: (hkl) nur mit $h + k = 2n$ und $(\bar{h}0l)$ nur mit $h = 2n$ und $l = 2n$ führen auf die Raumgruppe $Cmc2_1 - C_{2v}^{12}$, $C2cm - C_{2v}^{16}$ und $Cmcm - D_{2h}^{17}$. Von diesen kommt $Cmcm - D_{2h}^{17}$ in erster Linie in Frage. Die Intensitäten der Röntgenreflexe wurden durch Vergleich mit einer kalibrierten Skala visuell bestimmt. Die völlige Gleichheit der Intensitätsabfolge der $(0kl)$ - und $(2kl)$ -Schichtlinien sowie die kurze a -Achse weisen darauf hin, daß alle Atome in $x = 0$ oder $\frac{1}{2}$ liegen müssen. Aus dem Zellvolum ergeben sich 4 Formeleinheiten V_3AsC in der Elementarzelle. Aus

* T = Übergangsmetall, M = Metametallo oder B -Element.

** Die genauen Werte wurden aus einer Diffraktometeraufnahme bestimmt.

Tabelle 1. Beobachtete (o) und berechnete (c) Strukturamplituden

(hkl)	F _o	F _c	(hkl)	F _o	F _c	(hkl)	F _o	F _c
(002)	10,8	— 12,8	(045)	11,0	9,8	(192)	5,9	— 6,4
(004)	46,0	49,0	(065)	29,1	34,8	(1112)	14,1	— 15,2
(006)	35,8	— 37,0	(085)	2,5	— 1,7	(113)	35,5	— 37,3
(008)	13,1	8,9	(0105)	9,7	— 10,7	(133)	18,5	17,2
(020)	10,5	— 10,0	(026)	13,2	11,6	(153)	8,2	8,8
(040)	4,9	1,2	(046)	12,8	— 10,7	(173)	32,2	36,7
(060)	23,0	— 18,6	(066)	12,9	18,1	(193)	21,6	— 23,4
(080)	45,0	34,5	(086)	9,6	— 12,1	(1113)	3,0	2,8
(0100)	26,1	— 25,6	(0106)	23,6	20,7	(114)	10,0	— 9,4
(0120)	9,7	— 9,9	(027)	22,2	— 21,9	(134)	18,8	— 17,4
(021)	—	0,7	(047)	4,9	— 4,8	(154)	2,0	— 3,0
(041)	15,3	12,5	(067)	2,0	2,2	(174)	2,5	3,1
(061)	25,6	27,0	(087)	2,4	3,2	(194)	15,0	13,2
(081)	—	0,6	(028)	5,1	— 5,2	(1114)	7,5	— 2,8
(0101)	—	0,7	(048)	32,7	33,0	(115)	3,0	— 1,7
(0121)	7,2	— 7,6	(068)	14,9	— 14,2	(135)	38,3	— 43,0
(022)	17,3	15,4	(029)	3,7	1,8	(155)	22,0	23,4
(042)	49,3	— 51,5	(049)	5,0	5,2	(175)	11,3	— 10,9
(062)	25,9	28,6	(110)	4,7	4,8	(195)	7,3	— 4,8
(082)	13,9	10,2	(130)	40,6	— 40,7	(116)	—	1,6
(0102)	22,1	21,1	(150)	16,9	— 17,2	(136)	14,7	12,2
(0122)	17,4	— 15,7	(170)	19,7	18,1	(156)	—	0,6
(023)	41,4	— 38,2	(190)	26,0	23,5	(176)	7,8	— 7,5
(043)	8,5	— 8,0	(1110)	15,0	— 13,9	(196)	12,5	— 15,7
(063)	5,8	4,5	(111)	15,1	13,2	(127)	22,5	— 23,7
(083)	4,6	— 4,5	(131)	41,0	— 43,8	(137)	14,2	12,5
(0103)	25,1	— 21,1	(151)	15,6	14,8	(157)	4,8	4,8
(0123)	10,8	11,8	(171)	26,2	— 23,5	(177)	29,7	26,2
(024)	10,4	— 8,4	(191)	7,3	5,9	(118)	21,8	— 19,4
(044)	20,4	20,7	(1111)	14,8	— 13,7	(138)	2,0	2,0
(064)	16,3	— 18,1	(112)	29,2	29,5	(158)	10,5	9,4
(084)	14,8	15,3	(132)	11,7	— 9,2	(119)	7,1	7,7
(0104)	19,7	— 19,9	(152)	15,8	— 19,0	(139)	20,4	— 19,5
(025)	20,6	— 17,3	(172)	13,7	11,8			

einer *Patterson*-Projektion* auf (*0yz*) und kristalchemischen Überlegungen bezüglich des Aufbaues von Komplexcarbiden folgt ein Strukturvorschlag mit 12 V in den Punktlagen 8 f) und 4 c), 4 As in 4 c) und 4 C in 4 b). Eine damit berechnete Projektion der Elektronendichte auf (*0yz*) ergibt bereits eine deutliche Auflösung in den Positionen der V-, As- und C-Atome.

Die Struktur wurde mittels einer Differenz-Fourier-Synthese und schließlich durch Minimieren des R-Wertes unter Heranziehung indivi-

* Sämtliche Berechnungen wurden mit einem Burroughs Datatron der Universität mit eigenen Programmen durchgeführt.

dueller, isotroper Temperaturfaktoren verfeinert. Die endgültigen Daten sind:

8 V_I in Position 8 f): $y_{V_I} = 0,1283 \pm 0,0007$; $z_{V_I} = 0,0520 \pm 0,0010$; $B = 0$

4 V_{II} in Position 4 c): $y_{V_{II}} = 0,4520 \pm 0,0010$; $B = 0,3 \cdot 10^{-16}$ cm

4 As in Position 4 e): $y_{As} = 0,7560 \pm 0,0005$; $B = 0,4 \cdot 10^{-16}$ cm

4 C in Position 4 b): $B = 0$

Der R-Wert für alle Reflexe ($0kl$) und ($1kl$) (CuK α -Strahlung) ist 11%. Aus Tab. 1 geht ein Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden hervor.

Die Struktur von V_3AsC — einem neuen Vertreter der Komplexcarbide — stellt eine Packung von Tetraikaidekaedern und Oktaedern dar (Abb. 2). Das erste Bauelement tritt in vielen Übergangsmetallphosphiden und -arseniden auf⁴, wogegen das Oktaeder für die Umgebung des Kohlenstoffes in zahlreichen Komplexcarbiden charakteristisch ist⁵. Aus Tab. 2 sind die interatomaren Abstände ersichtlich. Die Anordnung der Vanadin- und Arsen-Atome im Sinne eines metallischen Wirtgitters ist dieselbe wie in Re_3B^6 (Anti-PuBr₃-Typ⁷). Demnach gehört V_3AsC zu einer neuen Gruppe von Komplexcarbiden mit aufgefülltem Re_3B -Typ, wobei in die Oktaederlücken die Nichtmetallatome eintreten.

Dieser Strukturtyp wurde bereits kürzlich bei den Phasen $Cr_3C_{1,6}N_{0,4}$, $Cr_2VC_2^8$ und Cr_7BC_4 ($Cr_3B_{0,4}C_{1,7}$)⁹ aufgefunden. Insbesondere wurde von *Kondrashev*⁹ auf die Auffüllung des Wirtgitters Re_3B -Typ aufmerksam

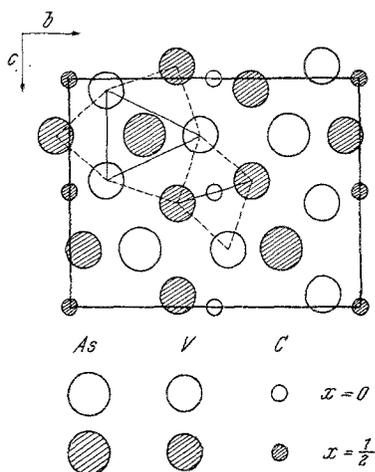


Abb. 2. Die Kristallstruktur von V_3AsC , projiziert auf $(0yz)$

⁴ S. Rundquist, Binary transition metal phosphides, Arkiv för Kemi **20**, Nr. 7 (1962).

⁵ H. Nowotny, Berg- und Hüttenmänn. Mh. **110**, 171 (1965).

⁶ B. Aronsson, M. Beckmann und S. Rundquist, Acta Chem. Scand. **14**, 1001 (1960).

⁷ K. Schubert, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer-Verlag 1964, S. 356.

⁸ P. Ettmayer, G. Vinek und H. Rassaerts, Mh. Chem. **97**, 1258 (1966).

⁹ Yu. D. Kondrashev, Kristallografiya **11**, 559 (1966).

Tabelle 2. Interatomare Abstände in V_3AsC (in Å)

V_I	V_I : 2,72 ₂ (1); 3,029(2); 3,04 ₉ (1); 3,12 ₈ (2)
	V_{II} : 2,82 ₂ (2); 2,91 ₈ (2)
	As: 2,53 ₉ (2); 2,60 ₄ (1)
	C: 2,07 ₃ (2)
V_{II}	V_I : 2,82 ₂ (4); 2,91 ₈ (4)
	V_{II} : 3,12 ₈ (2)
	As: 2,52 ₉ (2); 3,08 ₃ (1)
	C: 1,98 ₅ (2)
As	V_I : 2,53 ₉ (4); 2,60 ₄ (2)
	V_{II} : 2,52 ₉ (2); 3,08 ₃ (1)
	As: 3,12 ₈ (2)
C	V_I : 2,07 ₃ (4)
	V_{II} : 1,98 ₅ (2)

gemacht. Wie schon früher erwähnt⁸, stellt dieser Typus eine Vereinigung der Strukturelemente der oktaedrischen T_6X - mit der trigonal-prismatischen T_6X -Gruppe dar*. In diesem Sinne vermittelt z. B. VCr_2C_2 zwischen den T_6X -Oktaedern in der Mischphase $(V, Cr)C_{1-x}$ und den T_6X -Prismen in Cr_3C_2 ¹⁰. Die Mannigfaltigkeit der hier beteiligten Nichtmetalle oder *B*-Elemente geht am besten aus der Darstellung in Tab. 3 hervor:

Tabelle 3. Komplexcarbide mit aufgefülltem Re_3B -Typ

T_3	(<i>M</i> , <i>X</i>)	<i>X</i>
Cr_3	C	(C, N)
$(V_{0,33}, Cr_{0,66})_3$	C	C
Cr_3	(B, C)	C
V_3	As	C
Re_3	B	—

Im Zusammenhang mit dieser Struktur sei nochmals auf die Tatsache verwiesen, daß das trigonale Prisma bei Boriden, Carbiden, Pnictiden auftritt, so daß die sogenannten typischen Interstitialphasen wie WC, Fe_3C einerseits und MoP oder Pd_3B andererseits strukturgleich sind, obwohl die Nichtmetallatome im zweiten Falle merklich größer als Kohlenstoff sind. Ähnliches begegnet man auch bei den *H*-Phasen, z. B. Ti_2GeC oder Ti_2SC , und der gleichgebauten *TiP*-Phase (Ti_2PP).

Dem US-Government wird für teilweise Unterstützung der Arbeit gedankt.

* *X* = Nichtmetallatom.

¹⁰ H. Rassaerts, F. Benesovsky und H. Nowotny, Planseeber. Pulvermetallurgie **14**, 178 (1966).