

Komplexcarbide und -nitride mit aufgefülltem U_3Si -Typ

Von

H. Boller

Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. September 1968)

Die Kristallstruktur von Cr_3AsN wird mittels Einkristallmethoden bestimmt: Raumgruppe $I4/mcm-D_{4h}^{18}$

$$a = 5,360 \text{ \AA}, c = 8,066 \text{ \AA}; c/a = 1,505$$

Die Struktur kann durch Auffüllung der Oktaederlücken im U_3Si -Typ beschrieben werden. Die Phasen Mn_3GeC , Mn_3GeN_{1-x} und Fe_3GeN_{1-x} sind zu Cr_3AsN isotyp.

The crystal structure of Cr_3AsN has been determined by single crystal methods: Space group $I4/mcm-D_{4h}^{18}$

$$a = 5.360 \text{ \AA}, c = 8.066 \text{ \AA}; c/a = 1.505$$

The crystal structure can be described by filling of the octahedral voids of the U_3Si -type. The phases Mn_3GeC , Mn_3GeN_{1-x} , and Fe_3GeN_{1-x} are isotypic to Cr_3AsN .

Im Laufe von Untersuchungen an Komplexcarbiden und -nitriden der Formel T_3BX^* mit aufgefülltem Re_3B -Typ¹ wurde im System $Cr-As-N$ eine Verbindung Cr_3AsN beobachtet, die jedoch nicht obigen Strukturtyp besitzt**. Durch Glühen (100 Stdn.) der in einem Quarzröhrchen eingeschmolzenen Probe dieser Zusammensetzung bei $1100^\circ C$ gelang es, Einkristalle der neuen Phase zu erhalten.

* T = Übergangsmetall, B = B-Element, X = Kohlenstoff oder Stickstoff.

** Die Darstellung erfolgte wie bereits früher angegeben¹.

¹ *H. Boller* und *H. Nowotny*, *Mh. Chem.* **99**, 721 (1968).

Die Kristallstruktur von Cr_3AsN

DK- und Weissenberg-Aufnahmen (Cu- $K\alpha$) um [001] führten auf eine tetragonale Elementarzelle mit den Abmessungen: $a = 5,360 \text{ \AA}$, $c = 8,066 \text{ \AA}$, $c/a = 1,505$. Mit den Auslöschungen: (hkl) nur mit $h + k + l = 2n$ und ($0kl$) mit l , (k) = $2n$ kommt man auf folgende mögliche Raumgruppen: $I4cm - C_{4v}^{10}$, $I\bar{4}c2 - D_{2d}^{10}$ und $I4/mcm - D_{4h}^{18}$. Die Intensitäten wurden mittels einer kalibrierten Skala visuell geschätzt; die Absorption näherungsweise korrigiert.

Auf Grund von Symmetrie, Abmessungen der Elementarzelle und strukturechemischen Gesetzmäßigkeiten an Komplexcarbiden und -nitriden war es naheliegend, eine dem U_3Si -Typ² ähnliche Anordnung für die Cr- und As-Atome anzunehmen, während der Stickstoff die Oktaederplätze besetzt. Eine Strukturfaktorrechnung und Fouriersynthese bestätigten dieses Modell. Die Strukturrechnung wurde mittels dreidimensionaler Fourier- und Differenzsynthesen bei Verwendung isotroper individueller Temperaturfaktoren durchgeführt. Es ergibt sich ein Zuverlässigkeitsfaktor von 11% für alle Reflexe. Die so erhaltenen Daten sind:

Raumgruppe: $I4/mcm - D_{4h}^{18}$	$Z = 4$ Formeleinheiten
8 Cr_I in Position 8h) $x_{Cr} = 0,1850 \pm 5$	$B = 0,96$
4 Cr_{II} in Position 4a)	$B = 1,91$
4 As in Position 4b)	$B = 1,91$
4 N in Position 4c)	$B = 1,91$
$\rho_{pykn.} = 6,86 \pm 10 \text{ g/cm}^3$	
$\rho_{Röntgen} = 7,02 \text{ g/cm}^3$	

Eine Differenzsynthese $F_0 - F'_c$, wobei F'_c die für das Wirtgitter „ Cr_3As “ berechneten Strukturamplituden sind, zeigt deutlich die Position des Stickstoffs. Aus Tab. 1 gehen die beobachteten und berechneten Strukturamplituden von Cr_3AsN hervor. In Tab. 2 sind die interatomaren Abstände angegeben. Abb. 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle von Cr_3AsN in Richtung der c -Achse.

Die Phasen Mn_3GeC und Mn_3GeN_{1-x}

Ansätze in den Systemen Mn—Ge—C und Mn—Ge—N mit entsprechender Zusammensetzung ergaben nach Sintern bei $600^\circ C$ die zu Cr_3AsN isotypen Phasen. Die Zellparameter sind aus Tab. 3 ersichtlich. Tab. 4 gibt die Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von Mn_3GeC wieder. Das Beugungsdiagramm von Mn_3GeN_{1-x} ist dem von Mn_3GeC analog.

² W. H. Zachariasen, Acta Cryst. 2, 94 (1949).

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden von Cr_3AsC

(hkl)	$ F_0 $	F_c	(hkl)	$ F_0 $	F_c	(hkl)	$ F_0 $	F_c
(110)	44,0	— 35,8	(321)	32,3	24,4	(442)	55,6	— 53,3
(200)	75,7	88,8	(411)	80,7	— 79,5	(512)	0,0	— 0,7
(220)	191,9	209,6	(431)	23,5	23,4	(532)	54,6	63,4
(310)	31,4	27,1	(521)	37,1	20,7	(602)	11,3	— 7,3
(330)	85,6	— 90,4	(541)	31,1	— 22,2	(622)	58,9	— 68,2
(400)	104,4	104,9	(611)	31,6	30,8	(213)	68,1	77,8
(420)	100,5	99,3	(112)	32,7	25,0	(323)	24,9	21,7
(440)	65,0	65,3	(202)	195,3	— 231,2	(413)	71,6	— 71,5
(510)	33,4	— 37,0	(222)	69,7	— 65,9	(433)	17,9	21,4
(530)	32,5	36,9	(312)	72,2	74,2	(523)	28,0	19,1
(600)	91,7	99,7	(332)	48,8	— 43,6	(543)	22,6	— 20,9
(620)	33,9	25,3	(402)	93,4	— 94,5	(613)	22,9	28,9
(211)	78,5	90,5	(422)	73,8	— 74,6			

Tabelle 2. Interatomare Abstände in Cr_3AsN (in Å)

Cr _I	—Cr _I : 2,769 (4)*; 2,805 (1)
	—Cr _{II} : 2,811 (4)
	—As: 2,456 (2)
	—N: 1,958 (2)
Cr _{II}	—Cr _I : 2,811 (8)
	—As: 2,680 (4)
	—N: 2,016 (2)
As	—Cr _I : 2,456 (4)
	—Cr _{II} : 2,680 (4)
N	—Cr _I : 1,958 (4)
	—Cr _{II} : 2,016 (2)

* Die in Klammer stehenden Zahlen geben die Häufigkeit des Abstandes an.

Tabelle 3. Gitterkonstanten (in Å) und freier Parameter der aufgeföüllten U_3Si -Phasen

	a	c	c/a	x_T
Cr_3AsN	5,360	8,066	1,505	$0,1850 \pm 5$
Mn_3GeC	5,380	8,068	1,500	0,20
$\text{Mn}_3\text{GeN}_{0,75}$	5,424	8,070	1,488	0,20
$\text{Fe}_3\text{GeN}_{0,51}$	5,231	7,658	1,464	0,23
U_3Si	6,029	8,696	1,442	0,231

Hütter und Stadelmaier³ beschreiben eine Phase Mn_3GeC mit Perowskit-typ, wozu bemerkt sei, daß die von diesen Autoren beobachtete Perowskit-

³ L. J. Hütter und H. H. Stadelmaier, Z. Metallkde. 50, 199 (1959).

phase unter anderen Bedingungen (erschmolzene Proben) hergestellt wurde.

Tabelle 4. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von Mn₃GeC mit aufgefüllter U₃Si-Struktur (CuK_{α1}-Strahlung), $x_{Mn} = 0,20$

(hkl)	10 ⁴ · sin ² θ _{beob.}	10 ⁴ · sin ² θ _{ber.}	Int. _{beob.}	Int. _{ber.}
(002)	—	365	—	0
(110)	409	410	0,4	1
(112)	774	775	0,4	1
(200)	818	820	6	5
(211)	1117	1116	18	19
(202)	1184	1185	100	100
(004)	1458	1458	23	26
(220)	1640	1640	28	30
(213)	1841	1845	5	8
(114)	1869	1868	0,6	0,6
(222)	2006	2004	2	2
(310)	—	2050	—	0
(204)	2275	2278	1	2
(312)	2414	2414	5	5
(321)	—	2756	—	2
(224)	3097	3098	17	20
(400)	3279—3299	3280	8	6
(006)		3281		0
(215)		3304		3
(323)	—	3485	—	1
(314)	—	3508	—	0
(411)	3577	3576	6	7
(402)	3642	3644	3	3
(330)	3694	3690	2	1
(116)		3691		0,2
(332)	—	4054	—	0,4
(420)	4099	4100	14	3
(206)		4101		12
(413)	4308	4305	4	5
(422)	4467	4464	12	11
(404)	4735	4738	5	6

Die Phase Fe₃GeN_{1-x}

Nach *Stadelmaier* und *Fraker*⁴ besteht im System Fe—Ge—N eine tetragonale Perowskit-ähnliche Phase, deren Kristallstruktur jedoch nicht untersucht wurde. Diese Phase soll stickstoffreicher als das entsprechende Perowskitnitrid sein, was durch eigene Untersuchungen bestätigt werden konnte. Da sich Stickstoff durch Eisennitrid nicht in genügender Menge einbringen ließ, wurden die Proben (Fe-Ge-Vorlegierungen bzw. Perowskit-

⁴ H. H. *Stadelmaier* und A. C. *Fraker*, Z. Metallkde. 53, 48 (1962).

nitrid $\text{Fe}_3\text{GeN}_{1-x}$) in Ammoniakatmosphäre bei 600°C aufnitridiert. Das Röntgenogramm läßt sich wieder durch die Annahme einer Isotypie zu Cr_3AsN erklären, wie aus Tab. 3 und 5 hervorgeht.

Tabelle 5. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Debye-Scherrer-Aufnahme von $\text{Fe}_3\text{GeN}_{1-x}$ mit aufgefüllter U_3Si -Struktur ($\text{CrK}\alpha$ -Strahlung) $x_{\text{Fe}} = 0,23$

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	Int. _{beob.}	Int. _{ber.}
(002)	—	895	—	0
(110)	955	959	s K*	0
(112)	1853	1854	ss	3
(200)	1922	1918	s K*	2
(211)	2622	2621	s	3
(202)	2808	2813	sst	100
(004)	3580	3580	m	22
(220)	3841	3836	st	37
(213)	4408	4411	s	2
(114)	—	4539	—	0
(222)	4721	4731	sss	0,2
(310)	—	4795	—	0
(204)	5488	5498	sss	1
(312)	5696	5690	s+	2
(321)	6453	6457	ss	1
(224)	7424	7416	mst	47
(400)	7671	7672	m	23
(215)	7995	7991	sss	1
(006)	—	8054	—	0
(323)	8250	8247	sss	1
(314) } (411) }	8372	8375 } 8379 }	ms	0,1 } 5 }
(402)	8572	8567	ms K*	1
(330)	8633	8631	ss	0,4
(116)	9010	9013	s	1
(332)	—	9526	—	0,4
(420)	9585	9590	m	4

* Koinzidenz.

Diskussion der Ergebnisse

Die hier beschriebenen Phasen sind Vertreter eines neuen Komplexcarbide- bzw. -nitridtyps, nämlich der aufgefüllten U_3Si -Struktur. Auch in diesem Falle ist wieder ein binäres Wirtgitter (U_3Si) bekannt, in dessen Übergangsmetall-Oktaederlücken das Metalloid eintritt. Dieser Strukturtyp ist eng mit dem Perowskittyp verwandt und entsteht aus diesem durch Verdrehung der $[\text{T}_6\text{X}]$ -Oktaeder entlang einer Achse (c -Achse) (Abb. 1). Dadurch wird die Elementarzelle gegen Perowskit vervierfacht ($a_{\text{Cr}_3\text{AsN}} = a_{\text{Perowskit}} \sqrt{2}$, $c_{\text{Cr}_3\text{AsN}} = 2c_{\text{Perowskit}}$). Der freie Parameter x_{Cr} ist ein

Maß für die Verdrehung. Bei $x = 0,25$ und $c/a = 1,414$ liegt die ideale Perowskitstruktur vor. Beim Cr_3AsN entfernt sich der freie Parameter mit $0,1850$ stark vom Idealwert. Die auffälligste Folge davon ist die Verringerung der Koordinationszahl des Arsens von 12 auf 8, wobei die 4 Cr_T -Atome das Arsen tetraedrisch mit den kurzen Abständen von $2,456 \text{ \AA}$ umgeben. Die Koordinationszahl 8 ist z. B. auch in Cr_3AsC mit aufgefülltem Re_3B -Typ zu finden.

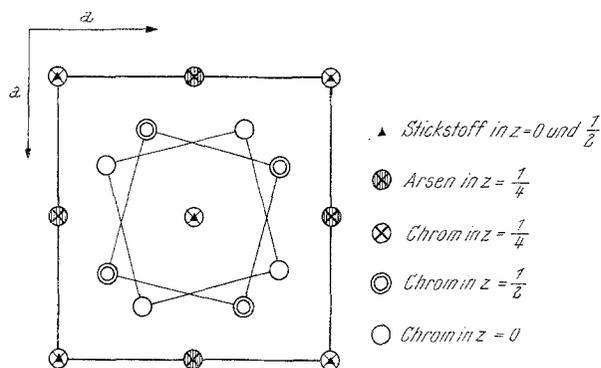


Abb. 1. Die Elementarzelle von Cr_3AsN in Richtung der C-Achse gesehen

Wie Tab. 3 zeigt, ist bei Mn_3GeC , Mn_3GeN und Fe_3GeN diese Abweichung vom Perowskittyp weniger stark ausgeprägt. Der Gang des freien Parameters, der leicht am Intensitätsverhältnis der Reflexe (211) und (202) zu erkennen ist, legt auch einen gewissen Einfluß des Übergangsmetalle nahe. Das Achsenverhältnis c/a zeigt einen zum Gang des Parameters parallelen Verlauf.

Bei den Komplexcarbiden und -nitriden T_3MX der Übergangsmetalle der ersten langen Periode sind bisher 3 Strukturtypen beobachtet worden: Die Perowskitstruktur mit ihrem Schwerpunkt bei den II-B-, III-B- und teilweise IV-B-Elementen, der aufgefüllte Re_3B -Typ mit den V-B-Elementen und der aufgefüllte U_3Si -Typ, der sich offensichtlich zwischen die beiden erstgenannten Typen schiebt und dort mit ihnen in Konkurrenz tritt. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß die Packungsdichte in allen drei Typen etwa gleich ist, wie z. B. ein Vergleich der Zellvolumina von Cr_3AsC (aufgefüllter Re_3B -Typ) ($233,5 \text{ \AA}^3$) und Cr_3AsN ($231,7 \text{ \AA}^3$) zeigt.

Herrn Prof. Dr. H. Nowotny danke ich aufrichtig für die Förderung dieser Arbeit und wertvolle Anregungen.

Herrn Prof. Dr. H. Stetter sei für die Ermöglichung der Benützung der Rechanlage am Institut für Numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien herzlichst gedankt.