

Die Kristallstruktur von V_2PC und V_5P_3N

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Boller und **H. Nowotny**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 9. Januar 1968)

Mit der Auffindung der H-Phase V_2AsC ¹ war es naheliegend zu prüfen, ob analoge Phosphor-haltige H-Phasen ebenfalls existieren. Diese Frage ist auch interessant, zumal offensichtlich wegen des Bestehens von TiP bisher keine H-Phase im System Ti—P—C nachgewiesen werden konnte², während die H-Phasen Ti_2SC ³ und Ti_2GeC sowie die damit verwandten Komplexcarbide Ti_3SiC_2 und Ti_3GeC_2 ⁴ bekannt sind.

Die Herstellung der Proben erfolgte in üblicher Weise (Glühen der Pulvergemische bis auf 1000° C in abgeschlossenen Quarzampullen). Stickstoff wurde wieder als Vanadinnitrid eingeführt.

Die Phase V_2PC

Proben der Zusammensetzung V_2PC zeigten röntgenographisch Isotypie mit V_2AsC . Demnach ist das Komplexcarbid V_2PC eine H-Phase. Als Gitterparameter werden nachstehende Werte gefunden:

$$a = 3,077 \text{ \AA}$$

$$c = 10,91 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 3,545.$$

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

² H. Nowotny, W. Jeitschko, H. Goretzki, A. Wittmann, H. Völlenkle, Propriétés thermodynamiques, physiques et structurales des dérivés semi-métalliques. Ed. CNRS, Paris (1967).

³ H. Kudielka und H. Rohde, Z. Krist. **114**, 447 (1960).

⁴ W. Jeitschko und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 229 (1967); H. Wolfsgruber, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **98**, 2403 (1967).

Mit dem Parameter $z_V = 0,098$ ergibt sich, wie Tab. 1 erkennen läßt, gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten. Als interatomare Abstände findet man: $V-C = 2,073$, $V-P = 2,430$ und $V-V = 2,780$ (Oktaeder) und $3,077$ bzw. $3,317 \text{ \AA}$ (trig. Prisma). Bemerkenswert ist das sehr niedrige Achsenverhältnis c/a , das zwischen jenem von V_2AsC und Ti_2SC liegt. Demnach kann man bei V_2PC mit einem großen Anteil einer ionischen Bindungskomponente rechnen, was in Übereinstimmung mit den schon früher diskutierten Regelmäßigkeiten dieses Strukturtyps steht¹. Auffallend ist der ausgeprägte Gang in der

Tabelle 1. Auswertung von V_2PC und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme (H-Phase); Cu-K α_1

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	Int. beob.	Int. ber.
(0002)	199	199	2	3
(0004)	799	798	4	3
(10 $\bar{1}$ 0)	837	836	18	23
(10 $\bar{1}$ 1)	888	885	6	8
(10 $\bar{1}$ 2)	1037	1035	1	0
(10 $\bar{1}$ 3)	1286	1284	100	100
(10 $\bar{1}$ 4)	1636	1633	6	6
(0006)	1795	1794	10	8
(10 $\bar{1}$ 5)	2081	2082	2	1
(11 $\bar{2}$ 0)	2508	2507	25	25
(10 $\bar{1}$ 6)	2631	2630	11	10
(11 $\bar{2}$ 2)	—	2706	—	0
(0008)	3189	3190	1	1
(10 $\bar{1}$ 7)	3279	3278	—	4
(11 $\bar{2}$ 4)	3305	3304	7	2
(20 $\bar{2}$ 0)	3342	3342	3	2
(20 $\bar{2}$ 1)	3391	3392	1	0
(20 $\bar{2}$ 2)	—	3541	—	0
(20 $\bar{2}$ 3)	3790	3791	16	14
(10 $\bar{1}$ 8)	—	4026	—	0
(20 $\bar{2}$ 4)	4141	4140	1	0
(11 $\bar{2}$ 6)	4302	4301	11	11
(20 $\bar{2}$ 5)	—	4588	—	0
(10 $\bar{1}$ 9)	4871	4873	6	6
(00010)	4983	4984	0,5	0,5
(20 $\bar{2}$ 6)	5136	5136	4	3
(11 $\bar{2}$ 8)	5694	5697	3	2
(20 $\bar{2}$ 7)	5784	5784	2	1
(10 $\bar{1}$ 10)	5818	5820	—	0
(21 $\bar{3}$ 0)	5849	5849	2	2
(21 $\bar{3}$ 1)	5898	5898	0	0
(21 $\bar{3}$ 2)	—	6048	—	0
(21 $\bar{3}$ 3)	6297	6297	16	15
(20 $\bar{2}$ 8)	—	6532	—	0
(21 $\bar{3}$ 4)	—	6646	—	0

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von V_5P_3N mit aufgefülltem Mn_5Si_3 -Typ (CrK α -Strahlung)

(<i>hkl</i>)	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(10 $\bar{1}$ 0)	—	369	—	0
(11 $\bar{2}$ 0)	—	1107	—	4
(20 $\bar{2}$ 0)	—	1476	—	6
(11 $\bar{2}$ 1)	—	1683	—	5
(0002)	2306	2306	ms	11
(21 $\bar{3}$ 0)	2591	2584	s	31
(10 $\bar{1}$ 2)	2684	2675	ss	17
(21 $\bar{3}$ 1)	3176	3160	sst	100
(30 $\bar{3}$ 0)	3339	3322	ms	49
(11 $\bar{2}$ 2)	3422	3413	mst	87
(20 $\bar{2}$ 2)	3773	3776	sss	2
(22 $\bar{4}$ 0)	—	4429	—	0
(31 $\bar{4}$ 0)	4808	4798	sss	1
(21 $\bar{3}$ 2)	4895	4890	sss	1
(22 $\bar{4}$ 1)	5009	5005	s	4
(31 $\bar{4}$ 1)	5384	5374	m	7
(30 $\bar{3}$ 2)	—	5628	—	0
(40 $\bar{4}$ 0)	5903	5906	ss	4
(11 $\bar{2}$ 3)	—	6295	—	0
(22 $\bar{4}$ 2)	6735	6731	ms	32
(32 $\bar{5}$ 0)	—	7013	—	1
(31 $\bar{4}$ 2)	7100	7104	ss	4
(32 $\bar{5}$ 1)	7590	7589	ms	23
(41 $\bar{4}$ 0)	7767	7751	mst	26
(21 $\bar{5}$ 3)		7772		50
(41 $\bar{5}$ 1)	—	8120	—	0
(40 $\bar{4}$ 3)	8214	8212	m	35
(0004)	9222	9222	m	43
(50 $\bar{5}$ 0)		9228		15

a -Achse, wenn man V_2AlC und V_2PC vergleicht; da in diesem Falle bisher keine H-Phase „ V_2SiC “ beobachtet wurde, eignet sich für einen diesbezüglichen Vergleich noch besser die Reihe: $V_2GaC \rightarrow V_2GeC \rightarrow V_2AsC$. Danach sieht es so aus, als ob die geordnete dichte Metallpackung (kleines a) durch das trigonal prismatische Strukturelement (großes a) allmählich abgelöst wird. Man versteht, daß daher bei V_2AlC oder V_2GaC ein Kontakt zwischen den Atomen des Metametalls besteht, während dies für Phosphor oder Arsen nicht mehr zutrifft.

Die Phase V_5P_3N

Pulveraufnahmen der entsprechenden Proben lassen Isotypie mit dem aufgefüllten Mn_5Si_3 -Typ erkennen. Die Indizierung führt auf nachstehende Gitterparameter:

$$a = 6,880 \text{ \AA}$$

$$c = 4,771 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 0,693.$$

Das Volumen der Elementarzelle ist wieder etwas kleiner als jenes von V_5P_3C . In Tab. 2 sind die berechneten Intensitäten den beobachteten gegenübergestellt. Als Parameter wurden dabei $X_V = 0,245$ und $X_P = 0,605$ zugrunde gelegt. Der V—N-Abstand ergibt sich damit zu 2,08 Å. Bisher konnte eine H-Phase in diesem System nicht beobachtet werden.

Die Arbeit kam durch teilweise Unterstützung durch das US-Government zustande.