

Komplexcarbide und -nitride mit aufgefülltem Re_3B -Typ

Von

H. Boller und H. Nowotny*

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 22. Dezember 1967)

Die Phasen V_3PC , V_3PN , V_3AsN , Cr_3PC , Cr_3PN und Cr_3AsC werden hergestellt. Sie sind zu V_3AsC isotyp und kristallisieren im aufgefüllten Re_3B -Typ. Einige an diesem Strukturtyp beobachtete Regelmäßigkeiten werden diskutiert.

The phases V_3PC , V_3PN , V_3AsN , Cr_3PC , Cr_3PN and Cr_3AsC were prepared. They are isotypic with V_3AsC and crystallize in the filled up Re_3B -type. Some regularities observed with this structure type are discussed.

Neben der Klasse von Komplexcarbiden und -nitriden, die sich von einem oktaedrischen Bauelement $[T_6X]**$ herleiten und die mehrfach ausführlich beschrieben sind¹, wurde kürzlich ein neuer Typ aufgefunden, welcher derartige Strukturelemente mit jenen der trigonal prismatischen $[T_6X]$ -Gruppe vereinigt. Vertreter dieses Typs sind $\text{Cr}_3(\text{C}, \text{N})_2$ ², VCr_2C_2 ² sowie V_3AsC ³. Da man weitere solche Komplexcarbide und -nitride vermuten konnte, wurden die entsprechenden Ansätze in den Systemen $\{\text{Cr}, \text{V}\}-\{\text{P}, \text{As}\}-\{\text{C}, \text{N}\}$ geprüft.

Probenherstellung und experimentelle Technik

Die gut vermischten pulverförmigen Komponenten wurden in gleicher Weise wie früher⁴ in zugeschmolzenen Quarzröhrchen bei 1000° C zur Reak-

* Herrn Prof. Dr. L. Schmid zum 70. Geburtstag gewidmet.

** T = Übergangsmetall, X = Nichtmetall.

¹ H. Nowotny, Berg- und Hüttenmänn. Mh. **110**, 171 (1965).

² P. Ettmayer, G. Vinek und H. Rassaerts, Mh. Chem. **97**, 1258 (1966).

³ H. Boller und H. Nowotny, Mh. Chem. **98**, 2127 (1967).

⁴ H. Boller und E. Parthé, Acta Cryst. [Kopenhagen] **16**, 1095 (1963).

tion gebracht. Die so erhaltenen Produkte wurden nach sorgfältigem Zerreiben einer zweiten Homogenisierungsglühung (1000° C, 48 Stdn.) unterworfen. Stickstoff wurde in Form des Übergangsmetallnitrids bekannter Zusammensetzung eingeführt. Reaktion mit dem Quarz konnte nicht beobachtet werden. Die Untersuchung der Proben erfolgte röntgenographisch mit Hilfe von Pulveraufnahmen (Film und Diffraktometer); die Berechnung der Intensitäten wurde mit dem Burroughs Datatron 205 der Universität Wien durchgeführt.

Ergebnisse

Der röntgenographische Befund liefert den Beweis für das Bestehen der zu V_3AsC analogen Phasen: V_3PC , V_3PN , V_3AsN , Cr_3PC , Cr_3PN und Cr_3AsC . In Tab. 1 sind die Gitterparameter dieser genannten Phasen sowie der schon bekannten Verbindungen des gleichen Strukturtyps angeführt. Die Intensitäten wurden mit den für V_3AsC ermittelten Parametern gerechnet und ergeben in jedem Fall befriedigende Übereinstimmung. In Tab. 2 und 3 sind als Beispiele die Auswertungen an V_3PC und Cr_3PN wiedergegeben.

Tabelle 1. Gitterparameter der T_3MX -Phasen

	<i>a</i> Å	<i>b</i> Å	<i>c</i> Å	<i>c/b</i>	V (Å ³)
V_3PC	3,119	9,758	7,531	0,772	229,2
V_3PN	3,101	9,822	7,416	0,755	226,5
V_3AsC	3,128	10,14	7,699	0,758	244,2
V_3AsN	3,130	10,18	7,590	0,745	241,8
Cr_3PC	3,054	9,704	7,299	0,752	216,3
Cr_3PN	3,047	9,833	7,224	0,734	216,4
Cr_3AsC	3,057	10,213	7,470	0,731	233,5
VCr_2C_2	2,870	9,30	6,99	0,752	186,6
$Cr_3(B, C)C$	2,870	9,260	6,982	0,753	185,7
$Cr_3(C, N)_2$	2,843	9,255	6,952	0,751	183,0
Re_3B	2,890	9,313	7,258	0,780	195,2

Die V_3AsC -Struktur wurde bereits ausführlich diskutiert³. Wie bei anderen Komplexcarbidgephasen lassen sich auch hier bestimmte Merkmale angeben: So das Bestehen eines dem Re_3B -Typ entsprechenden Wirtgitters, dessen oktaedrische Lücken durch kleine Nichtmetallatome aufgefüllt werden. Ferner sind auch hier die Abstände $T-X$ stets kleiner als die in den vergleichbaren binären Übergangsmetallcarbiden oder -nitriden. Schließlich ist bei den vanadinhaltigen Phasen die Regelmäßigkeit zu beobachten, wonach das Carbidge ein größeres Volumen als das analoge Nitridge besitzt. Das Achsenverhältnis c/b nimmt ab bei Ersatz von V durch Cr, P durch As und C durch N, das heißt im allgemeinen mit

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von Cr_3PN ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung)

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	Int. _{beob.}	Int. _{ber.}
(020)	248	245	4	11
(021)	—	359	—	0
(002)	—	455	—	2
(022)	—	700	—	0
(110)	—	700	—	1
(111)	—	814	—	2
(040)	983	982	9	6
(041)	1096	1095	14	13
(112)	1159	1155	89	100
(130)	1192	1191	80	87
(023)	1274	1269	67	69
(131)	1308	1305	79	80
(042)	1439	1437	47	55
(132)	1649	1646	11	9
(113)	1728	1724	32	34
(004)	1825	1819	19	19
(043)	—	2005	—	3
(024)	—	2064	—	1
(150)	2174	2173	8	10
(060)	—	2209	—	0
(133)	—	2214	—	0
(151)	—	2287	—	0
(061)	2324	2323	12	14
(114)	2521	2519	4	4
(200)	2556	2556	25	28
(152)	2632	2628	12	11
(062)	2671	2664	5	5
(044)	—	2801	—	1
(221)	—	2915	—	0
(134)	3014	3010	8	9
(202)		3011	—	0
(025)	3095	3098	5	5
(153)	3198	3196	14	14
(063)	—	3232	—	0
(222)	—	3256	—	0
(240)	3538	3538	1	1
(115)	3544	3543	5	5
(170)	3648	3646	10	6
(241)		3652		3
(171)	3757	3759	1	4
(045)	3826	3824	19	1
(223)		3825		18
(080)	—	3927	—	3
(242)	3990	3993	15	18
(135)	4034	4033	24	24
(006)	4095	4093	4	3
(172)	—	4101	—	1

Tabelle 2 (Fortsetzung)

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	Int. beob.	Int. ber.
(026)	—	4338	—	0
(204)	4378	4375	10	7
(082)		4382		5

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von V_3PC ($CuK\alpha_1$ -Strahlung)

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	Int. beob.	Int. ber.
(020)	—	249	—	6
(021)	—	354	—	0
(002)	—	418	—	1
(022)	666	668	1	0
(110)		672		1
(111)	774	777	1	1
(040)	997	997	8	5
(112)	1089	1090	111	100
(041)		1102		11
(130)	1170	1171	79	76
(023)	1190	1191	73	67
(131)	1275	1275	84	76
(042)	1415	1415	29	54
(132)	1590	1589	11	7
(113)	1615	1614	41	36
(004)	1674	1674	14	19
(024)	—	1923	—	0
(043)	1938	1938	2	2
(133)	2111	2112	2	0,5
(150)	2171	2168	2	9
(060)	—	2243	—	0
(151)	—	2272	—	0
(114)	2349	2346	20	4
(061)		2348		12
(200)	2440	2439	29	27
(152)	2588	2586	11	10
(062)	2665	2662	10	4
(044)		2671		1
(220)		2689		0
(221)	—	2793	—	0
(134)	2852	2844	9	8
(202)		2858		0
(025)		2864		5
(222)	3109	3107	12	0
(153)		3109		13
(063)	—	3185	—	0
(115)	3289	3287	5	5
(240)	3438	3436	1	1

Tabelle 3 (Fortsetzung)

(<i>hkl</i>)	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(241)	3540	3541	2	2
(045)	3611	3612	1	1
(223)	3629	3063	19	18
(170)	3661	3663	9	5
(006)	3782	3766	30	4
(171)		3768		4
(135)		3786		25
(242)	3853	3855	11	18
(080)	3985	3988	2	3
(026)	—	4015	—	0
(172)	—	4081	—	1
(081)	—	4092	—	0
(204)	4112	4113	7	7

zunehmender Valenzelektronen-Konzentration. Das günstigste Verhältnis für stabile Phasen dieses Typus scheint bei 0,75 zu liegen. Mit dem c/b -Verhältnis (Tab. 1) ist weitgehend die Verzerrung der oktaedrischen Baugruppe verknüpft; große c/b -Werte liegen z. B. bei dem Wirtgitter Re_3B selbst und bei V_3PC vor; kleine bei Cr_3AsC . Außerdem entfernt sich mit zunehmendem c/b gleichzeitig ein Metallatom von der prismatischen Baugruppe. Eine solche Verminderung der Koordinationszahl (von 9 auf 8) beim Übergang zu einer höheren Gruppennummer des T -Metalls wird auch bei T -Metallphosphiden und -arseniden von *Lundström* diskutiert⁵.

Die Arbeit kam mit teilweiser Unterstützung des US Governments zustande, wofür wir danken.

⁵ *T. Lundström*, Second International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Enschede, Holland), June 12—16, 1967.