

Die Kristallstruktur von Cr_3GeN

Von

H. Boller

Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 5. Mai 1969)

Die Kristallstruktur von Cr_3GeN wird mittels Einkristallmethoden bestimmt:

$$\begin{aligned} &\text{Raumgruppe } P \bar{4}2_1 m \text{ --- } D_{2d}^3; \\ &a = 5,375 \text{ \AA}; c = 4,012 \text{ \AA}; c/a = 0,7465. \end{aligned}$$

Die enge Beziehung von Cr_3GeN zu den Phasen mit aufgefülltem U_3Si -Typ und den Perowskitcarbiden und -nitriden wird diskutiert.

The Crystal Structure of Cr_3GeN

The crystal structure of Cr_3GeN has been determined by single crystal methods:

$$\begin{aligned} &\text{Space group } P \bar{4}2_1 m \text{ --- } D_{2d}^3; \\ &a = 5,375 \text{ \AA}; c = 4,012 \text{ \AA}; c/a = 0,7465. \end{aligned}$$

The close relationship of Cr_3GeN with the phases having filled U_3Si -type and the perovskite carbides and -nitrides will be discussed.

Kürzlich wurde über Komplexcarbide und -nitride mit aufgefülltem U_3Si -Typ berichtet¹. Eine weitere Kristallart mit eigenem Strukturtyp, die mit den erwähnten Phasen sowie den Perowskitcarbiden und -nitriden nahe verwandt ist, konnte charakterisiert werden.

¹ H. Boller, Mh. Chem. **99**, 2444 (1968).

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden von Cr_3GeN

(hkl)	$ F_o $	$ F_c $	(hkl)	$ F_o $	$ F_c $	(hkl)	$ F_o $	$ F_c $
(200)	33,2	33,5	(101)	9,8	6,7	(102)	34,4	36,5
(400)	63,2	77,6	(201)	102,4	119,3	(202)	34,3	31,9
(600)	36,9	38,1	(301)	27,7	28,2	(302)	9,3	7,3
(110)	12,7	9,8	(401)	30,3	28,2	(402)	48,6	52,8
(210)	35,7	36,4	(501)	5,5	6,6	(502)	31,4	34,0
(310)	9,5	6,1	(601)	25,6	20,7	(602)	29,1	28,5
(410)	33,0	39,4	(111)	32,1	31,5	(112)	37,8	39,4
(510)	15,1	15,4	(211)	34,5	36,3	(212)	24,9	22,0
(610)	26,2	26,3	(311)	28,3	30,3	(312)	20,6	21,2
(220)	106,5	121,6	(411)	32,3	34,9	(412)	28,3	28,2
(320)	21,2	18,0	(511)	8,9	3,5	(512)	7,9	7,1
(420)	36,6	37,9	(611)	24,6	23,8	(612)	18,0	18,5
(520)	4,6	2,3	(221)	27,9	22,5	(222)	67,1	77,9
(620)	30,4	27,1	(321)	16,8	15,7	(322)	35,0	36,9
(330)	36,0	31,7	(421)	48,5	51,9	(422)	33,8	32,6
(430)	23,5	21,3	(521)	17,8	17,0	(522)	7,1	6,7
(530)	20,5	18,0	(621)	26,8	26,0	(622)	19,7	23,5
(630)	15,6	15,5	(331)	16,0	10,6	(332)	21,7	18,9
(440)	46,9	42,1	(431)	25,1	21,9	(432)	13,6	13,2
(540)	3,3	3,0	(531)	28,0	29,7	(532)	13,9	13,1
			(631)	13,0	14,9	(442)	36,4	35,2
			(441)	26,9	25,1			
			(541)	3,1	2,8			

Proben der Zusammensetzung Cr_3GeN^* zeigen ein einheitliches *Debye—Scherrer*-Diagramm, dessen starke Linien mit denen von Cr_3AsN praktisch identisch sind und sich tetragonal mit den Gitterkonstanten $a' = 3,802 \text{ \AA}$, $c = 4,012 \text{ \AA}$, und $c/a' = 1,055$ indizieren lassen. Dies würde einem tetragonal verzerrten Perowskitnitrid entsprechen. Da jedoch noch zusätzliche schwache Reflexe auftreten, die eine größere Elementarzelle nahelegen, wurde eine Einkristalluntersuchung unternommen.

Durch Glühen der in einem Quarzröhrchen eingeschmolzenen Substanz bei 1150°C (100 Stdn.) wurden Einkristalle erhalten. *DK*- und Weissenbergaufnahmen ($\text{CuK}\alpha$) um $[001]$ ergaben folgende tetragonale Elementarzelle: $a = 5,375$ ($= a' \sqrt{2}$), $c = 4,012$ und $c/a = 0,7465$. Die Auslöschung:

* Die Darstellung erfolgte, wie bereits früher beschrieben², durch Sintern in Quarzröhrchen bei 1000°C . Eine N-Bestimmung ergab 5,46 Gew.-% N, entsprechend einer Formel $\text{Cr}_3\text{GeN}_{0,95}$. Die Phase besitzt nur einen äußerst geringen homogenen Bereich bezüglich des Stickstoffs. Es sei noch bemerkt, daß die Verbindung in konz. Säuren und in Königswasser praktisch nicht löslich ist.

² H. Boller und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 721 (1968).

($h00$) nur mit $h = 2n$ führt auf die möglichen Raumgruppen: $\text{P42}_1\text{2} - \text{D}_4^2$ und $\text{P42}_1\text{m} - \text{D}_{2d}^3$.

Die Intensitäten wurden mit Hilfe einer kalibrierten Skala visuell geschätzt. Die Absorption des Kristalles (etwa 0,03 mm) wurde gemäß einem zylindrischen Stäbchen korrigiert ($\mu R = 2$).

Wegen der Größe der Elementarzelle kommen nur 4- und 2zählige Punktlagen in Frage, was auf die Raumgruppe $\text{P42}_1\text{m} - \text{D}_{2d}^3$ führt. Da die Atomanordnung aus der Perowskitstruktur entstehen muß,

Tabelle 2. Auswertung einer Diffraktometeraufnahme von Cr_3GeN und Intensitätsberechnung ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung)

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(001)	—	369	—	0,3
(110)	—	410	—	1,1
(101)	—	574	—	0,7
(111)	777	780	m	11,7
(200)	819	821	ms	6,1
(210)	1025	1027	m	11,1
(201)	1188	1190	sst	100
(211)	1393	1396	m	15,4
(002)	1471	1475	mst	18,6
(220)	1641	1642	st	35,6
(102)	1675	1679	ms	6,2
(112)	1881	1885	ms	6,2
(221)	2010	2011	s	1,9
(310)	—	2053	—	0,1
(301)	2214	2217	s	2,7
(202)	2291	2296	s+	3,3
(311)	2419	2422	ms	5,6
(212)	2495	2500	s	2,8
(320)	2673	2669	ss	0,9
(321)	3039	3038	sss	1,1
(222)	3113	3117	m	13,3
(400)	3285	3285	ms	6,2
(003)	—	3318	—	0,2
(302)	—	3323	—	0,1
(410)	3490	3490	s	3,0
(103)	3525	3523	ss	0,3
(312)		3528		1,7
(401)	3650	3654	ss	1,4
(330)	3697	3696	sss	0,9
(113)	3726	3729	ss	2,6
(411)	3858	3859	ms	4,2
(331)	—	4066	—	0,2
(420)	4108	4106	s	2,4

Tabelle 3. Interatomare Abstände in Cr_3GeN (in Å)
$$\begin{array}{l}
 \text{Cr}_I \left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_I : 2,78_3 \text{ (4)}^* \\ \text{Cr}_{II} : 2,60_2 \text{ (2)}; 2,98_0 \text{ (2)} \\ \text{Ge} : 2,48_1; 2,59_2; 2,73_2 \\ \text{N} : 1,95_0 \text{ (2)} \end{array} \right. \\
 \\
 \text{Cr}_{II} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_I : 2,60_2 \text{ (4)}; 2,98_0 \text{ (4)} \\ \text{Ge} : 2,69_4 \text{ (4)} \\ \text{N} : 2,00_6 \text{ (2)} \end{array} \right. \\
 \\
 \text{Ge} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_I : 2,48_1 \text{ (2)}; 2,59_2 \text{ (2)}; 2,73_2 \text{ (2)} \\ \text{Cr}_{II} : 2,69_4 \text{ (4)} \end{array} \right. \\
 \\
 \text{N} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}_I : 1,95_0 \text{ (4)} \\ \text{Cr}_{II} : 2,00_6 \text{ (2)} \end{array} \right.
 \end{array}$$

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

wurden die Cr-Atome in die Punktlagen 4e) und 2b), die Ge-Atome in 2c) und der Stickstoff in 2a) gesetzt. Eine Strukturfaktorrechnung und eine Fourierprojektion auf (001) bestätigen dieses Modell. Schließlich wurde die Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert*. Es ergibt sich ein R -Wert von 10% mit folgenden Parametern:

Raumgruppe $P4_21m - D_{2d}^3$	$Z = 4$ Formeleinheiten
4 Cr_I in 4e) $x_{\text{Cr}} = 0,2041 \pm 12$	$z_{\text{Cr}} = 0,0655 \pm 23$ $B = 0,838 \pm 0,129$
2 Cr_{II} in 2b)	$B = 1,524 \pm 0,175$
2 Ge in 2c)	$z_{\text{Ge}} = 0,5480 \pm 22$ $B = 1,429 \pm 0,143$
2 N in 2a)	$B = 0,111 \pm 0,490$
ρ Röntgen = 6,95.	

Eine Differenz-Fouriersynthese $F_0 - F'_c$, wobei F'_c die für das Wirtgitter „ Cr_3Ge “ berechneten Strukturamplituden sind, zeigt deutlich die Position des Stickstoffs. Tab. 1 gibt die beobachteten und berechneten Strukturamplituden von Cr_3GeN wieder. Aus Tab. 2 ist die Auswertung einer Pulveraufnahme zum Zweck einer Identifizierung ersichtlich. Die interatomaren Abstände sind in Tab. 3 angegeben.

Die Kristallstruktur von Cr_3GeN nimmt eine Mittelstellung zwischen dem Perowskit- und dem aufgefüllten U_3Si -Typ ein (Abb. 1). Zwar sind die $[\text{T}_6\text{N}]$ -Oktaeder wie in letztgenanntem Typ um die c -Achse verdreht, jedoch nur in einer Richtung, so daß diese Achse nicht verdoppelt wird. Ein besonderes Merkmal ist das Herausrücken der Cr_I -Atome aus der gemeinsamen Ebene, was zu einer Verwackelung des oktaedrischen Bau-

* Die Verfeinerung wurde mit dem Least-Squares-Verfeinerungsprogramm von P. K. Gantzel, R. A. Sparks und K. N. Trueblood, Univ. of California Program UCLALSI (1961), geänderte Version von H. Völlenkne, durchgeführt.

elementes führt. Durch das Herausrücken der Cr_{I} - und Ge-Atome aus den Ebenen $z = 0$ bzw. $z = \frac{1}{2}$ wird die Koordinationszahl des Germaniums um 2 Cr_{I} -Nachbarn auf 10 erhöht. Bei dem gefundenen Wert für $z_{\text{Cr}_{\text{I}}}$ würde mit $z_{\text{Cr}_{\text{I}}} = 0,104$ und $z_{\text{Ge}} = \frac{1}{2} + z_{\text{Cr}_{\text{I}}} = 0,604$ eine Umgebung mit sechs gleichen Ge— Cr_{I} -Abständen erreicht werden. In der vorliegenden Struktur ist aber $z_{\text{Cr}_{\text{I}}} < 0,104$ und auch $z_{\text{Ge}} < \frac{1}{2} + z_{\text{Cr}_{\text{I}}}$.

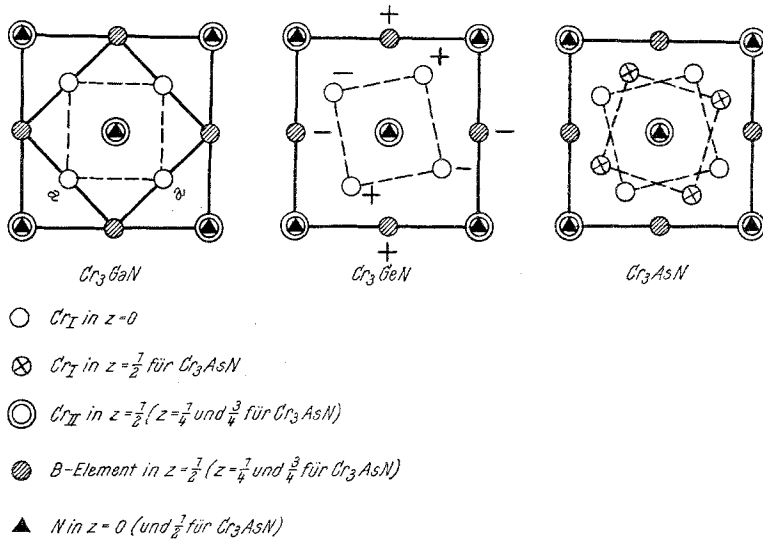


Abb. 1. Die Elementarzellen von Cr_3GaN (Perowskitnitrid), Cr_3GeN und Cr_3AsN (aufgefüllter U_3Si -Typ) in Richtung der c -Achse gesehen. +, — bedeutet Lage geringfügig oberhalb bzw. unterhalb der entsprechenden Ebene

Dies deutet auf rücktreibende Kräfte hin, etwa in dem Sinne, daß die oktaedrische Baugruppe sich der Verzerrung widersetzt oder die Cr_{II} -Atome das Germanium in das Zentrum des von ihnen gebildeten Quadrates zurückziehen. Durch ein derartiges Wechselspiel der Kräfte ergibt sich eine relativ unsymmetrische Umgebung des Germaniums von 10 Cr-Atomen, wobei die 6 Cr_{I} -Nachbarn in drei Paare mit jeweils gleichen Abständen aufspalten.

Ein Vergleich der Koordinationszahl des B -Elements im Perowskit-, Cr_3GeN - und aufgefüllten U_3Si -Typ zeigt, daß diese Koordinationszahl die Werte 12, 10 und 8 in obiger Reihenfolge annimmt, was durch eine Änderung der M^* — Cr_{I} -Umgebung bedingt ist. Es hat daher den Anschein, als ob die Wechselwirkung zwischen dem B -Element und den

* $M = B$ -Element (Metametallo oder B -Gruppenelement).

Cr_I -Atomen eine entscheidende Rolle für die Stabilität dieser drei Strukturtypen spielt. Dem entspricht auch die Stellung des *B*-Elements im Periodensystem: Cr_3GaN (Perowskit)— Cr_3GeN — Cr_3AsN (aufgefüllter U_3Si -Typ¹).

Eine ähnliche Umgebung, wie sie die Cr_{II} -Atome besitzen, beobachtet man gelegentlich, so z. B. im Ti_5Te_4 -Typ³ (Ti_{II}) und im Nb_7P_4 -Typ⁴ (Nb_I und Nb_{II}). Die Raumerfüllung von Cr_3GeN entspricht praktisch der von Cr_3AsN , wie das häufig bei metallreichen Germaniden und Arseniden beobachtet wird⁵. Auch die interatomaren Abstände sind denen von Cr_3AsN vergleichbar, wobei die Cr—Ge-Abstände entsprechend der höheren Koordination etwas größer sind als die Cr—As-Abstände.

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

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

³ *F. Grønvold, A. Kjekshus und F. Raam, Acta Cryst. 14, 930 (1961).*

⁴ *S. Rundquist, Acta Chem. Scand. 20, 2427 (1966).*

⁵ *H. Boller, H. Wolfsgruber und H. Nowotny, Mh. Chem. 98, 2356 (1967).*