

Kristallechemische Untersuchungen an Komplexcarbiden und -nitriden mit aufgefülltem Re_3B -Typ

Von

H. Boller

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 29. Oktober 1970)

Complex Carbides and Nitrides Having the Filled Up Re_3B Structure Type

The phases Cr_3GeC , V_3GeC , V_3GeN , and V_3GaN crystallize with the filled up Re_3B -type structure. The crystal structures of Cr_3GeC and $Cr_3As(C,N)$ have been refined from single crystal data. The coordination of Ge and As is discussed.

Die Phasen Cr_3GeC , V_3GeC , V_3GeN und V_3GaN kristallisieren im aufgefüllten Re_3B -Typ. Die Kristallstrukturen von Cr_3GeC und $Cr_3As(C,N)$ werden mittels Einkristalldaten verfeinert. Die Koordination von Ge und As wird diskutiert.

Neue Phasen mit Re_3B -Typ

In Fortführung von Untersuchungen an Komplexcarbiden und -nitriden der Zusammensetzung T_3BX^* ,¹⁻³ wurden in den Systemen Cr—Ge—C, V—Ge—C, V—Ge—N und V—Ga—N an gesinterten Proben** obiger Zusammensetzung Pulverdiagramme erhalten, die unter der Annahme einer Isotypie zu den Phasen mit aufgefülltem Re_3B -Typ ohne Schwierigkeiten indiziert werden konnten. Die ermittelten Gitterparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt. Tab. 2 und 3 geben die Auswertung und Intensitätsberechnung der Pulverdiagramme der Phasen V_3GaN und V_3GeN wieder. Das Pulverdiagramm von

* T = Übergangsmetall, B = B -Element (vorzugsweise P, As, Ge), X = C,N.

** Die Präparate wurden, wie bereits mehrfach beschrieben¹, aus den Elementen durch Sintern in Quarzröhrchen bei 1000—1100° C erhalten. Stickstoff wurde in Form des entsprechenden Übergangsmetallnitrids eingeführt.

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

² H. Boller, Mh. Chem. **99**, 2444 (1968).

³ H. Boller, Mh. Chem. **100**, 1471 (1969).

Tabelle 1. Gitterparameter der neuen Re_3B -Phasen
(in Å)

	a	b	c
V_3GaN	2,95 ₀	10,30	7,93 ₁
V_3GeC	3,04 ₇	10,14	7,88 ₄
V_3GeN	3,01 ₀	10,30	7,79 ₃
Cr_3GeC	2,89 ₉	10,33 ₉	7,72 ₄

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von V_3GaN ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung)

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2\Theta_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sin^2\Theta_{\text{ber.}}$	Int. _{beob.}	Int. _{ber.}
(020)	—	224	—	3
(021)	—	318	—	0
(002)	—	377	—	4
(022)	601	601	10	13
(110)	—	740	—	1
(111)	832	832	21	22
(040)	—	895	—	1
(041)	988	989	3	2
(023)	1074	1073	39	43
(112)	1117	1115	54	64
(130)	1185	1185	60	71
(042)	1266	1271	200	{ 100
(131)	1277	1279		
(004)	1508	1509	40	41
(132)	1560	1563	1	2
(113)	1586	1587	46	59
(024)	—	1733	—	1
(043)	—	1744	—	0
(060)	2012	2013	1	1
(133)	2036	2034	11	9
(150)	2079	2080	13	8
(061)	2111	2106	14	14
(151)	2174	2174	9	6
(114)	2249	2247	1	1
(062)	2395	2390	11	{ 6
(044)		2404		
(152)	2461	2457	10	9
(025)	2576	2582	4	4
(134)	2694	2694	14	18
(200)	2730	2728	19	24
(063)	—	2862	—	0
(153)	2939	2929	2	{ 1
(220)		2952		
(221)	—	3046	—	0
(115)	—	3096	—	0
(202)	—	3105	—	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.
(045)	—	3253	—	0
(222)	—	3329	—	2
(006)	3400	3396	1	4
(170)	—	3422	—	0
(171)}	3515	3516}	13	{11
(064)}		3522}		{1
(135)}	3545}	3543}	34	{30
(080)}		3578}		{7
(154)	—	3589	—	2
(026)	—	3619	—	1
(240)	—	3623	—	0
(081)	—	3672	—	0
(241)	—	3717	—	0
(172)}	3800	3799}	15	{8
(223)}		3801}		{9
(082)	—	3956	—	0
(242)	3993	3999	20	28
(116)	—	4134	—	1
(204)	4233	4237	11	13
(173)	4269	4270	16	20
(046)	—	4290	—	3
(065)	4373	4370	7	10
(083)	—	4428	—	0
(155)	4438	4438	6	8

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von V_3GeN ($CuK_{\alpha 1}$ -Strahlung)

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2\Theta_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sin^2\Theta_{\text{ber.}}$	Int.beob.	Int.ber.
(020)	—	224	—	5
(021)	—	322	—	0
(002)	—	391	—	5
(022)	613	615	11	12
(110)	—	710	—	1
(111)	806	808	18	26
(040)	—	895	—	1
(041)	—	993	—	2
(112)}	1097	1102}	96	{71
(023)}		1103}		{41
(130)	1155	1158	56	70
(131)	1253	1256	75	95
(042)	1282	1286	157*	100
(132)}	1549}	1549}	38	{2
(004)}		1560}		{39

* Koinzidenz mit $(21\bar{3}1)$ von $V_5Ge_3N_x$.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

(hkl)	$10^4 \cdot \sin^2\Theta_{\text{beob.}}$	$10^4 \cdot \sin^2\Theta_{\text{ber.}}$	Int. _{beob.}	Int. _{ber.}	
(113)	2589	1590	53	63	
(043)	—	1774	—	0	
(024)	—	1787	—	1	
(060)	—	2013	—	1	
(133)	2036	2037	27	10	
(150)		2053			7
(061)	2110	2111	12	13	
(151)	2150	2151	7	7	
(114)	—	2274	—	1	
(062)	2406	2404	7	6	
(152)	2447	2444	14	8	
(044)		2458			5
(200)	2620	2620	26	26	
(025)	2666	2667	5	4	
(134)	2721	2721	15	17	
(220)	—	2844	—	1	
(063)	—	2892	—	0	
(153)	—	2932	—	1	
(221)	—	2942	—	0	
(202)	—	3011	—	1	
(115)	—	3154	—	0	
(222)	—	3235	—	2	
(045)	—	3338	—	0	
(170)	—	3395	—	0	
(171)	3490	3493	10	11	
(240)	—	3515	—	0	
(006)	3523	3517	5	4	
(064)	3584	3576	5	1	
(080)		3579			7
(135)	3603	3601	27	30	
(241)		3613			0
(154)		3616			1
(081)	—	3677	—	0	
(223)	3724	3723	7	10	
(026)	—	3741	—	1	
(172)	3790	3786	5	8	
(242)	3907	3906	18	31	
(082)	—	3970	—	0	
(204)	4181	4183	15	14	
(116)	—	4228	—	1	
(173)	4279	4274	20	20	
(273)	—	4394	—	0	
(224)	—	4407	—	1	

V_3GeC entspricht weitgehend dem des analogen Nitrids und ist deshalb nicht gesondert wiedergegeben. Als Atomparameter wurden die für Cr—Ge—C ermittelten (siehe unten) der Intensitätsrechnung zugrunde gelegt.

Tabelle 4. Die Atomparameter von Cr_3GeC und $\text{Cr}_3\text{As}(\text{C},\text{N})$
(Raumgruppe $\text{Cmcm}-\text{D}_{2h}^{17}$)

Cr_3GeC			
8 Cr_I in 8f)	$y_{\text{CrI}} = 0,1280 \pm 3$	$z = 0,0426 \pm 5$	$B = 0,68 \pm 14$
4 Cr_{II} in 4e)	$y_{\text{CrII}} = 0,4663 \pm 5$		$B = 0,74 \pm 15$
4B in 4e)	$y_{\text{Ge}} = 0,7601 \pm 3$		$B = 1,00 \pm 14$
4X in 4b)			$B = 0,58 \pm 50$
$R = 10\%$			
$\text{Cr}_3\text{As}(\text{C},\text{N})$			
8 Cr_I in 8f)	$y_{\text{CrI}} = 0,1259 \pm 4$	$z = 0,0504 \pm 5$	$B = 0,27 \pm 15$
4 Cr_{II} in 4e)	$y_{\text{CrII}} = 0,4552 \pm 6$		$B = 0,39 \pm 17$
4B in 4e)	$y_{\text{As}} = 0,7583 \pm 4$		$B = 0,42 \pm 15$
4X in 4b)			$B = 1,74 \pm 92$
$R = 12\%$			

Tabelle 5. Interatomare Abstände (in Å)*

Cr_3GeC	$\text{Cr}_3\text{As}(\text{C},\text{N})$
$\begin{array}{l} \text{Cr}_I : 2,72_8; 2,89_9(2); 2,98_3(2) \\ \text{Cr}_{II} : 2,73_2(2); 2,85_6(2) \\ \text{Ge} : 2,53_9; 2,55_6(2) \\ \text{C} : 1,99_0(2) \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{Cr}_I : 2,68_0; 2,98_2; 3,05_7(2); 3,05_4(2) \\ \text{Cr}_{II} : 2,75_7(2); 2,83_9(2) \\ \text{As} : 2,53_6; 2,52_7(2) \\ \text{C} : 2,03_3(2) \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{Cr}_I : 2,73_2(4); 2,85_6(4) \\ \text{Cr}_{II} : 2,89_9(2) \\ \text{Ge} : 2,57_8(2) \\ \text{C} : 1,96_2(2) \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{Cr}_I : 2,75_7(4); 2,83_9(4) \\ \text{Cr}_{II} : 3,05_7(2) \\ \text{As} : 2,52_6(2) \\ \text{C} : 1,92_3(2) \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{Cr}_I : 2,53_9(2); 2,55_6(4) \\ \text{Cr}_{II} : 2,57_8(2) \\ \text{Ge} : 2,89_9(2) \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{Cr}_I : 2,53_6(2); 2,52_7(4) \\ \text{Cr}_{II} : 2,52_6(2) \\ \text{As} : 3,05_7(2) \end{array}$
$\begin{array}{l} \text{Cr}_I : 1,99_0(4) \\ \text{Cr}_{II} : 1,96_2(2) \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{Cr}_I : 2,03_3(4) \\ \text{Cr}_{II} : 1,92_3(2) \\ \text{C} \end{array}$

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

Die Verfeinerung der Kristallstrukturen von Cr_3GeC und $\text{Cr}_3\text{AsC}_{1-x}\text{N}_x$ mit Hilfe von Einkristalldaten

Da sich die Zellabmessungen von Cr_3GeC und $\text{Cr}_3\text{As}(\text{C},\text{N})^*$ bei annähernd gleichem Zellvolumen merklich unterscheiden, wurde eine Verfeinerung der Kristallstrukturen der beiden Phasen durchgeführt. Dies erschien auch deshalb interessant, weil die entsprechenden Nitride weder zueinander noch zu den Carbiden strukturgleich sind (Cr_3GeN -Typ³ bzw. aufgefüllter U_3Si -Typ²). Von Cr_3GeC und $\text{Cr}_3\text{As}(\text{C},\text{N})$ ließen sich durch mehrtägiges Glühen bei 1200° C Einkristalle erhalten, die sich für *DK*- und *Weißberg*aufnahmen eigneten. Die Intensitäten (Drehachse [100]) wurden mittels einer Vergleichsskala geschätzt, die Absorption näherungsweise für ein zylindrisches Stäbchen korrigiert. Die aus der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 4 zusammengestellt. Aus Tab. 5 können die interatomen Abstände ersehen werden.

Diskussion der Ergebnisse

Ein Vergleich der Umgebung des *B*-Elements zeigt eine $KZ = 8$ für Arsen, während das Germanium die Tendenz zu einer $KZ = 10$ unter Heranziehung zweier Ge-Nachbarn besitzt. Die Ge—Ge-Abstände entsprechen gut dem metallischen Radius von Germanium nach *Pauling*. Auch in Cr_3GeN beträgt die KZ 10 gegenüber 8 in Cr_3AsN . Die mittleren Abstände des *B*-Elements zu seinen nächsten Nachbarn sind in den beiden Re_3B -Phasen etwas kleiner als in Cr_3GeN bzw. Cr_3AsN .

An anderer Stelle⁴ wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Verhältnis a/\sqrt{bc} als ein Maß für die Querkontraktion der Elementarzelle des Re_3B -Typs bzw. auch des *B*—*B*-Abstandes eine Funktion der Gruppennummer und damit auch der Elektronegativität des *B*-Elementes ist, ähnlich wie das in noch stärkerem Maße bei den *H*-Phasen beobachtet wird. Demnach nimmt die positive Wechselwirkung zwischen *B*-Atomen mit zunehmender Elektronegativität ab. Ein Vergleich der Si—Si- und der P—P-Abstände in Übergangsmetallsiliziden und Phosphiden mit *MnP*-Typ läßt eine ähnliche Tendenz erkennen⁵.

* Die seinerzeit als Cr_3AsC formulierte Phase benötigt zu ihrer Stabilität etwas Stickstoff. Es kommt ihr die ungefähre Zusammensetzung $\text{Cr}_3\text{AsC}_{0,75}\text{N}_{0,25}$ zu (*H. E. Baurecht*, Dissertation, Univ. Wien 1970).

⁴ *H. Nowotny*, *H. Boller* und *O. Beckmann*, *J. Solid State Chem.* **2**, 462 (1970).

⁵ *J. Engström*, im Druck.

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 herzlich gedankt.