

of $\text{H}_2\text{-D}_2$ equilibration activity at the surface of the alumina matrix by trace quantities of chromium ions (AC 0.01) is also of interest, and will be discussed in more detail elsewhere. We believe it may also be related to the acquisition

by surface Cr^{3+} ions of a full anion octahedron, thereby rendering the neighbouring surface AlO_n polyhedra more co-ordinatively unsaturated¹⁰ and accordingly catalytically active.

Gitterschwingungsspektren. III. Mitteilung ^{*, 1, 2}

Die Symmetriekoordinaten und die Schwingungsformen der Gitterschwingungen in Spinellen

H. D. LUTZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1417—1419 [1969]; eingegangen am 12. Mai 1969)

Zur Klärung der Frage, inwieweit die Gitterschwingungen der Spinelle bestimmten Koordinationspolyedern oder der gesamten Elementarzelle zuzuordnen sind, wurden die Zahl, der Schwingungstyp und die Symmetriekoordinaten der Schwingungen aus der Faktorgruppe des idealisierten Spinellgitters (Raumgruppe $F4_1/d\bar{3}2/m$) abgeleitet. Die aus den Symmetriekoordinaten sich ergebenden Schwingungsformen der Gitterschwingungen werden mitgeteilt.

Bei ihren Untersuchungen über die IR-Spektren von Oxospinellen haben sowohl WALDRON³ als auch HAFNER⁴ weitgehend unabhängige Schwingungen der Atome in tetraedrischer Koordination und der Atome in oktaedrischer Koordination angenommen und das kurzwellige Maximum der Spektren, das in der Reihe der Aluminium-, Chrom- und Eisenspinelle im Bereich von $600-700\text{ cm}^{-1}$ liegt, der Valenzschwingung von MeO_4 -Tetraedern und das Maximum bei etwa 500 cm^{-1} der Schwingung von MeO_6 -Oktaedern zugeordnet.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Schwermetallthiospinelle⁵ beabsichtigen wir, die Gitterschwingungen dieser Verbindungen im langwelligen Infrarot zu untersuchen und zur Charakterisierung der Bindungskräfte und der Kationenverteilung in den Thiospinellen heranzuziehen. Die Zuordnung der erhaltenen Spektren, die im Bereich von $50-500\text{ cm}^{-1}$ vier charakteristische Absorptionsmaxima zeigen, zu Schwingungen der verschiedenen Koordinationspolyeder war jedoch nicht widerspruchsfrei möglich. Es war vielmehr anzunehmen, daß an jeder dieser 4 Schwingungen alle Atome der Elementarzelle beteiligt sind (vgl. auch TARTE und Mitarbeiter⁶).

In der vorliegenden Arbeit werden deshalb zunächst die Symmetriekoordinaten und die Schwingungsformen der Gitterschwingungen, die wir aus der Faktorgruppe der idealisierten Spinellstruktur abgeleitet haben, mitgeteilt. Über die Spektren der Thiospinelle und ihre Zuordnung wird an anderer Stelle berichtet.

1. Zahl und Schwingungstyp der Gitterschwingungen des Spinellgitters

Die Elementarzelle des Spinellgitters enthält 8 Einheiten der allgemeinen Formel AB_2X_4 , wobei A Metallatome in tetraedrischer Koordination, B Atome in oktaedrischer Koordination und X Nichtmetallatome in kubisch dichtester Kugelpackung darstellen (Normal-spinell). Die der Abzählung der Gitterschwingungen mit dem Wellenvektor $k=0$ zugrunde liegende Basiszelle (primitive unit cell) enthält 2 Formeleinheiten (vgl. Abb. 1). Die zur Raumgruppe des Spinellgitters ($F4_1/d\bar{3}2/m$) bzw. der zugehörigen Basiszellengruppe isomorphe Punktgruppe ist O_h .

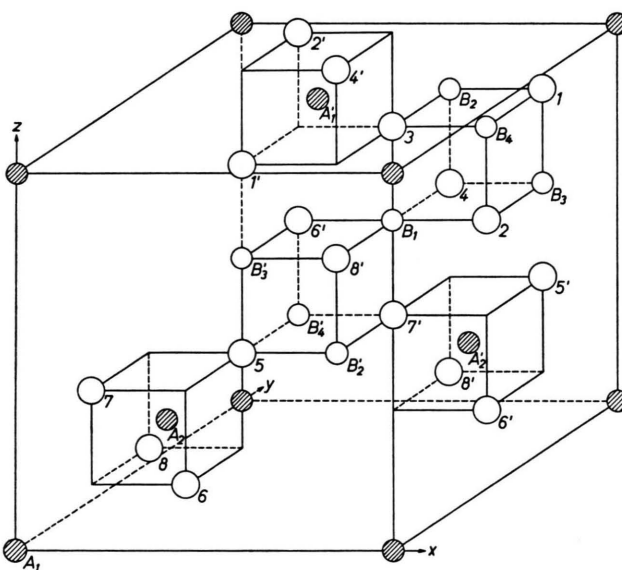


Abb. 1. Das Spinellgitter (Normal-spinell). Eingezeichnet sind die der Abzählung der Gitterschwingungen zugrunde liegende Basiszelle (numerierte Atome) sowie die in Abb. 2 zur Darstellung der Schwingungsformen verwendeten Teilwürfel der Elementarzelle.

In Tab. 1 sind die Zahl und der aus der Faktorgruppe folgende Schwingungstyp der Gitterschwingungen des idealisierten Spinellgitters zusammengestellt. IR-aktiv sind nur die 4 dreifach entarteten Schwingungen der Symmetrieklasse F_{1u} . Die Schwingungen vom Typ A_{1g} , E_g und F_{2g} sind Raman-aktiv.

* Sonderdruckanforderungen erbeten an Priv.-Doz. Dr. H. D. Lutz, Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, D-5000 Köln, Zulpicher Straße 47.

¹ H. D. LUTZ, Spectrochim. Acta, London **24 A**, 2107 [1968].

² H. D. LUTZ u. R. HEIDER, Z. Naturforsch. **24 a**, 476 [1969].

³ R. D. WALDRON, Phys. Rev. **99**, 1727 [1955].

⁴ S. HAFNER, Z. Kristallogr. **115**, 331 [1961].

⁵ H. D. LUTZ, Z. Anorg. Allg. Chem. **348**, 30 [1966].

⁶ P. TARTE u. J. PREUDHOMME, Acta Cryst. **16**, 227 [1963].



O_h	n_i	n_A	n_B	n_X	T
A_{1g}	1	0	0	1	0
A_{1u}	0	0	0	0	0
A_{2g}	0	0	0	0	0
A_{2u}	2	0	1	1	0
E_g	1	0	0	1	0
E_u	2	0	1	1	0
F_{1g}	1	0	0	1	0
F_{1u}	4	1	2	2	1
F_{2g}	3	1	0	2	0
F_{2u}	2	0	1	1	0

n_i = Gesamtzahl der Gitterschwingungen; n_A , n_B und n_X = Zahl der unabhängigen Symmetriekoordinaten der Atome in tetraedrischer (A) bzw. oktaedrischer Koordination (B) und der Nichtmetallatome (X); T = Translation.

Tab. 1. Die Gitterschwingungen des Spinellgitters.

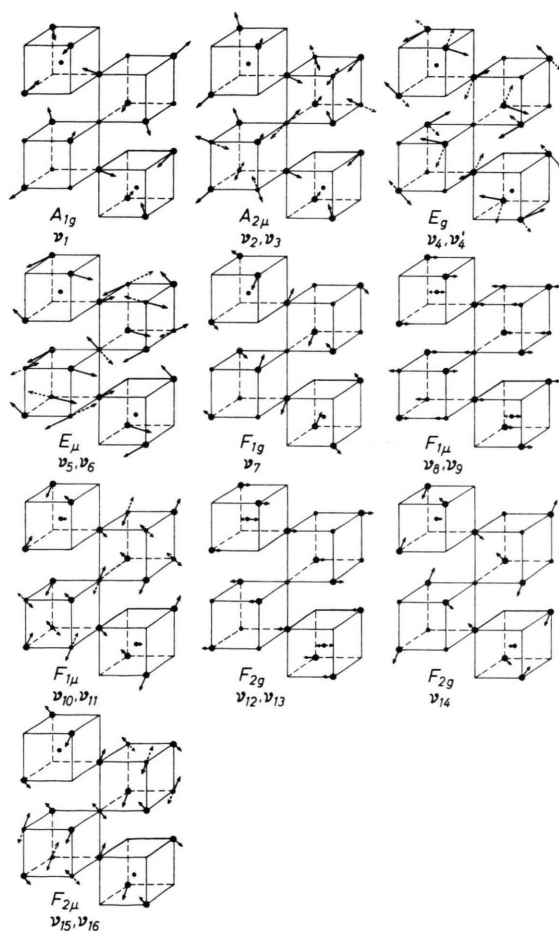


Abb. 2. Die Schwingungsformen der Gitterschwingungen des Spinellgitters (ohne Berücksichtigung der Schwingungsamplituden).

2. Symmetriekoordinaten

Die Symmetriekoordinaten der Gitterschwingungen des Spinellgitters wurden unter Verwendung geeigneter

A_{1g} :	$q_1: x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = x_7 = x_8 = y_1 = y_2 = y_3 = y_4 = y_5 = y_6 = y_7 = y_8 = z_1 = z_2 = z_3 = z_4 = z_5 = z_6 = z_7 = z_8$
A_{2u} :	$q_2: x_{B1} = x_{B2} = -x_{B3} = -x_{B4} = y_{B1} = y_{B2} = -y_{B3} = -y_{B4} = z_{B1} = z_{B2} = -z_{B3} = -z_{B4}$ $q_3: x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = x_7 = x_8 = y_1 = y_2 = y_3 = y_4 = y_5 = y_6 = y_7 = y_8 = z_1 = z_2 = z_3 = z_4 = z_5 = z_6 = z_7 = z_8$
E_g :	$q_{4a}: -x_1 = -x_2 = -x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = x_7 = x_8 = 2y_1 = 2y_2 = 2y_3 = 2y_4 = 2y_5 = 2y_6 = 2y_7 = 2y_8 = 2z_1 = 2z_2 = 2z_3 = 2z_4 = 2z_5 = 2z_6 = 2z_7 = 2z_8$ $q_{4b}: y_1 = -y_2 = -y_3 = y_4 = y_5 = y_6 = y_7 = y_8 = -z_1 = -z_2 = -z_3 = -z_4 = -z_5 = -z_6 = -z_7 = -z_8$
E_u :	$q_{5a}: -x_{B1} = -x_{B2} = x_{B3} = x_{B4} = 2y_{B1} = 2y_{B2} = -2y_{B3} = -2y_{B4} = 2z_{B1} = 2z_{B2} = -2z_{B3} = -2z_{B4}$ $q_{5b}: y_{B1} = -y_{B2} = -y_{B3} = y_{B4} = -z_{B1} = z_{B2} = -z_{B3} = z_{B4}$ $q_{6a}: -x_1 = -x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = x_7 = x_8 = 2y_1 = 2y_2 = 2y_3 = 2y_4 = 2y_5 = 2y_6 = 2y_7 = 2y_8 = 2z_1 = 2z_2 = 2z_3 = 2z_4 = 2z_5 = 2z_6 = 2z_7 = 2z_8$ $q_{6b}: 2z_5 = -2z_6 = 2z_7 = -2z_8$
F_{1g} :	$q_{6b}: y_1 = -y_2 = -y_3 = y_4 = y_5 = y_6 = y_7 = y_8 = -z_1 = -z_2 = -z_3 = -z_4 = -z_5 = -z_6 = -z_7 = -z_8$ $q_{7a}: y_1 = -y_2 = y_3 = -y_4 = -y_5 = y_6 = -y_7 = y_8 = -z_1 = -z_2 = -z_3 = -z_4 = -z_5 = -z_6 = -z_7 = -z_8$ $q_{8a}: x_{A1} = x_{A2} \quad y_{A1} = z_{A1} = 0$
F_{1u} :	$q_{8a}: x_{A1} = x_{A2} \quad y_{A1} = z_{A1} = 0$ $q_{9a}: x_{B1} = x_{B2} = x_{B3} = x_{B4}$ $q_{10a}: y_{B1} = y_{B2} = y_{B3} = y_{B4} = -y_{B4} = z_{B1} = -z_{B2} = -z_{B3} = z_{B4}$ $q_{11a}: x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = x_7 = x_8$ $q_{12a}: y_1 = y_2 = y_3 = y_4 = y_5 = y_6 = y_7 = y_8 = z_1 = z_2 = z_3 = z_4 = z_5 = z_6 = z_7 = z_8$
F_{2g} :	$q_{13a}: x_{A1} = -x_{A2} \quad y_{A1} = z_{A1} = 0$ $q_{14a}: x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = x_5 = x_6 = x_7 = x_8$ $q_{15a}: y_1 = -y_2 = y_3 = -y_4 = -y_5 = y_6 = -y_7 = y_8 = z_1 = z_2 = -z_3 = -z_4 = -z_5 = z_6 = z_7 = -z_8$
F_{2u} :	$q_{16a}: y_{B1} = -y_{B2} = y_{B3} = -y_{B4} = -z_{B1} = z_{B2} = z_{B3} = -z_{B4}$ $q_{17a}: y_1 = -y_2 = y_3 = -y_4 = y_5 = -y_6 = -y_7 = y_8 = -z_1 = -z_2 = -z_3 = -z_4 = -z_5 = z_6 = z_7 = -z_8 \quad x_1 = 0$

Tab. 2. Die Symmetriekoordinaten der Gitterschwingungen des idealisierten Spinellgitters. q_1, q_2, \dots = unabhängige Symmetriekoordinaten, v_1, v_2, \dots = Gitterschwingungen. Die Indizes 1, 2, ..., B_1, \dots und A_1, \dots entsprechen der Nummerierung der Atome der Basiszelle in Abb. 1.

Transformationsmatrizen der Tetraedergruppe⁷ entsprechend dem B_4 - und den zwei X_4 -Tetraedern der Basiszelle abgeleitet. Die auf das orthogonale Koordinatensystem der Elementarzelle (vgl. Abb. 1) bezogenen Symmetriekoordinaten sind in Tab. 2 zusammengestellt (vgl. auch Tab. 1).

3. Schwingungsformen

Abgesehen von den Schwingungen des Typs F_{1u} ergeben sich die Schwingungsformen der Gitterschwingungen des Spinellgitters unmittelbar aus den Symmetriekoordinaten. Alle Spezies dieser IR-inaktiven Schwingungstypen lassen sich aus Symmetriegründen streng in Schwingungen der tetraedrisch koordinierten Atome (AX_4 -Tetraeder) und in Schwingungen der

oktaedrisch koordinierten Atome (B) trennen. Letztere beschreibt man jedoch zweckmäßiger als Schwingungen von B_4X_4 -Würfeln statt von BX_6 -Oktaedern. Eine schematische Darstellung der Schwingungen (ohne Berücksichtigung der Schwingungsamplituden) enthält Abb. 2.

Für die Schwingungsformen der 4 IR-aktiven Schwingungen des Typs F_{1u} folgt aus geometrischen Überlegungen unter Berücksichtigung der Symmetriekoordinaten, daß streng genommen *keine* isolierten Schwingungen der verschiedenen Koordinationspolyeder möglich sind. Man kann jedoch wenigstens in erster Näherung zumindest weitgehend unabhängige Schwingungen der Atome in oktaedrischer Koordination (B_4X_4 -Würfel) annehmen (ν_8 und ν_{10}). Unabhängige IR-aktive Schwingungen der tetraedrisch koordinierten Atome im Spinellgitter sind nur in Form von Kombinationsschwingungen aus IR-inaktiven Schwingungstypen denkbar.

Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR bin ich für sehr wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Ferner danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie für materielle Unterstützung.

⁷ F. MATOSI, Gruppentheorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen, Springer-Verlag, Berlin 1961.

Beständigkeit des (chromhaltigen) Eisenkarbids neben Graphit

WERNER JELLINGHAUS

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

(Z. Naturforsch. 24 a, 1419–1420 [1969]; eingegangen am 22. Juli 1969)

Das häufig als Doppeldiagramm dargestellte Zustandsschaubild der Eisen–Kohlenstoff-Legierungen kennt keine Gleichgewichte zwischen Eisenkarbid und Graphit¹. Neue Versuche zeigen jedoch die Beständigkeit von chromhaltigem Zementit neben Graphit. Im folgenden wird zunächst über diese Versuche berichtet. Darauf wird eine Vereinigung des metastabilen Systems $Fe-Fe_3C$ mit dem stabilen System $Fe-C$ erörtert.

Versuche

Im Zementit können, wie bekannt, bis zu 23 Gew.-Proz. der Eisenatome durch Chrom ersetzt werden²; Eisenkarbid mit 2% Cr und mehr ist nach früheren Erfahrungen bis ca. 1130 °C im Vakuum glühbeständig; Graphitbildung tritt nicht ein³. Es wurde erwartet, daß Eisen-Chrom-Kohlenstofflegierungen mit Chromgehalten von 6 bis 15 At.-Proz. und Kohlenstoffgehalten von rd. 30 At.-Proz. bei gleichmäßiger Verteilung der Komponenten nach Verflüssigung und darauffolgender Erstarrung Gemische von chromhaltigem Zementit und Graphit bilden werden. Um eine Legierung mit 54 At.-Proz. Fe, 14 At.-Proz. Cr und 32 At.-Proz. C, in Gewichtsprozenten 73,1 Fe, 17,6 Cr, 9,30 C, zu erhalten, kann man beispielsweise ein Pulvergemisch mit 80,2 Gew.-Proz. eines Zementits (mit 2% Cr), 18,3% Chromkarbid Cr_3C_2 und 1,5 % Graphit herstellen, es pressen und im Vakuum sintern. Das angegebene Gemisch wurde erst

1,5 h bei 1100 °C gesintert; Verflüssigung trat nicht ein. Nach Temperaturerhöhung auf 1400 °C trat binnen 10 min eine Teilverflüssigung ein. Die Schmelze floß unten aus dem vorher zylindrischen Sinterkörper aus und füllte den halbkugelförmigen Tiegelboden; der schlankere nicht verflüssigte Teil blieb darüber stehen. In dem verflüssigten Teil (reichlich die Hälfte) wurde ein Kohlenstoffgehalt von 6,8 Gew.-Proz. und 18,5% Cr gefunden, im unverflüssigten Teil fanden sich 12,2 Gew.-Proz. C und 17,7% Cr. Die magnetothermische Untersuchung ergab im unverflüssigten Teil rund 2 und im verflüssigten Teil rund 15 Gew.-Proz. ungebundenes Eisen; beide enthielten in überwiegendem Anteil Zementit; der Curie-Punkt des Zementits lag im unverflüssigten Teil bei +40 °C und im verflüssigten bei –15 °C. Metallographisch fand sich im unverflüssigten Teil vorwiegend Zementit mit Graphit und im verflüssigten Teil ein Gemisch von Zementit und Ledeburit. Volle Verflüssigung wurde auch bei 1650 °C noch nicht erreicht.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei Kohlenstoffanteilen von 30 bis 32 At.-Proz. auch bei kleineren Chromgehalten (10 At.-Proz., 7,5 At.-Proz., 6 At.-Proz., 4 At.-Proz. bis herab zu 2,5 At.-Proz.) erhalten.

Bei kleinerem Chromgehalt, z. B. 7,5 Gew.-Proz., wurde eine weitgehende Teilverflüssigung (ca. 75%) schon bei 1320 °C erreicht. Das Gefüge der 3 h lang auf 1320 °C gehaltenen Probe war ungleichmäßig; im unteren (verflüssigten) Teil wurde etwa 1/4 der Fläche vom Ätzmittel angegriffen; dort findet sich ein ledeburitähnliches Gefüge, in dem Perlit enthalten ist. Im oberen (festen) Teil griff das Ätzmittel nicht an; dort liegt ein Gemisch von Zementit mit Graphit vor.

Zur Herstellung von Proben mit den genannten Chromanteilen ist es nicht nötig, Zementit einzusetzen.

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Dr. W. Jellinghaus, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, D-4000 Düsseldorf, Max-Planck-Str. 1.

¹ Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff, 4. Auflage, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1961.

² H. KUDIELKA, Archiv Eisenhüttenwesen 37, 759 [1966].

³ W. JELLINGHAUS, Archiv Eisenhüttenwesen 37, 781 [1966].