

Die Kristallarten HfAs und HfAs₂

Von

W. Jeitschko und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 17. September 1962)

Die Hafniumarsenide HfAs und HfAs₂ werden aus den Komponenten hergestellt. HfAs ist mit TiP, HfAs₂ mit ZrAs₂ isotyp.

Analog wie beim System: Hafnium—Phosphor¹ wurden die kristallchemischen Verhältnisse auch im Paar: Hafnium—Arsen untersucht. Die Herstellung der Proben erfolgte in der gleichen Weise, wie bereits beschrieben. Es sei jedoch bemerkt, daß als Folge einer Glühtemperatur von etwa 1000°C (50—70 Stdn.) ein schwacher Angriff auf die Innenwand der Quarzampulle erfolgte. Die zur röntgenographischen Untersuchung gelangenden Proben wurden deshalb von der dünnen Si-haltigen Reaktionsschicht befreit.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir reinstes Hf-Metall (Wah Chang Corp.) und reines Arsen. Pulvermischungen gemäß Ansätzen mit 20; 33,3; 50 und 66,6 At% As wurden, wie oben erwähnt, gesintert. Auf Grund von Pulveraufnahmen lassen sich mit Sicherheit drei verschiedene Kristallarten nachweisen, nämlich HfAs₂, HfAs und eine Hf-reiche Phase, deren Zusammensetzung in der Nähe von Hf₄As liegen dürfte.

Die Phase HfAs₂

Es war naheliegend, eine zu ZrAs₂ isotype Phase auch bei Hf—As anzunehmen². Tatsächlich ließ sich ein Pulverdiagramm der Probe mit 66,6 At% As mit einer rhombischen Elementarzelle und den Gitterkonstanten:

$$a = 6,757$$

$$b = 8,923$$

$$\text{und } c = 3,666 \text{ kX} \cdot \text{E.}$$

¹ W. Jeitschko und H. Nowotny, Mh. Chem. **93**, 1107 (1962).

² W. Trzebiatowski, S. Weglowski und K. Lukaszewicz, Roczn. Chem. **32**, 189 (1958).

Tabelle 1*. Auswertung einer Pulveraufnahme von HfAs₂ und Intensitätsberechnung; Cu-K_α-Strahlung

(hkl)	10 ³ · sin ² θ berechnet	10 ³ · sin ² θ gefunden	Intensität berechnet	Intensität gefunden
(110)	20,4	—	—	—
(020)	29,7	30,1	8	sss
(120)	42,7	42,7	120	m
(011)	51,6	51,9	37	m
(200)	51,8		66	
(101)	57,2	—	—	—
(210)	59,2	—	1	—
(111)	64,6	64,6	53	ss
(021)	73,9	—	1,5	—
(130)	79,9	80,3	100	m
(220)	81,5		23	
(121)	86,9	87,2	26	m, K Hf As
(201)	96,0	96,3	190	m
(211)	103,4	103,7	280	st
(031)	111,1	110,3	10	sss
(230)	118,7	119,3	5	sss
(040)	118,9		36	
(310)	124,0		0,5	
(131)	124,1	124,4	460	sst
(221)	125,7		4	
(140)	131,9	131,5	93	s
(320)	146,6	146,6	180	mst
(301)	160,8	—	0,2	—
(231)	162,9	—	6	—
(041)	163,1	—	—	—
(311)	168,2	169,0	43	ss
(240)	170,6		15	
(141)	176,0	176,2	6	mst
(002)	176,0		140	
(330)	183,4	182,9	31	ss
(012)	183,4	—	—	—
(102)	189,0	—	0,1	—
(321)	190,4	190,3	12	sss
(112)	196,4	—	—	—
(150)	198,7	—	0,3	—
(022)	205,7	—	2,5	—
(400)	207,2	—	1,6	—
.
.
.
.
(840)	947,8	—	0,4	—
(4 10 0)	950,1	—	3,5	—
(2 11 0)	950,6	—	0,2	—
(1 11 1)	956,0	—	22	—

* Es wurden nur die ersten und letzten Linien in die Tabelle aufgenommen.
K = Koinzidenz.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ gefunden	Intensität berechnet	Intensität gefunden
(473)	967,3	—	7	—
(591)	969,7	970,3	170	st
(2 10 2)	970,7		82	
(064)	971,4		190	
(582)	975,3		140	
(434)	978,1	—	10	—
(643)	981,1	980,8	170	m
(164)	984,4		60	
(492)	985,0		100	
(681)	985,0	—	3	—
(563)	987,2	—	4	—
(383)	988,0	—	23	—
(841)	992,0	992,1	350	m
(4 10 1)	994,3	—	7	—
(2 11 1)	994,8	994,8	750	st

glatt indizieren. Eine Intensitätsrechnung zeigt, wie aus Tab. 1 hervorgeht, vorzügliche Übereinstimmung für den PbCl_2 -Typ unter Verwendung der Parameter von ZrAs_2 , also: $x_{\text{Hf}} = 0,225$, $y_{\text{Hf}} = 0,841$, $x_{\text{AsI}} = 0,122$, $y_{\text{AsI}} = 0,541$ und $x_{\text{AsII}} = 0,081$, $y_{\text{AsII}} = 0,148$.

Als interatomare Abstände findet man:

$$\text{Hf—As} = 2,77 (5); 2,84 (2); 2,89; 2,92;$$

$$\text{As—As} = 2,58 (2); 2,89 (2);$$

$$\text{Hf—Hf} = 3,67 (2); 3,76 \text{ \AA} (2).$$

Die Röntgendichte ist: $\rho = 9,80 \text{ g/cm}^3$.

Die Phase HfAs

Das Monoarsenid scheint, ähnlich wie das Monophosphid, die stabilste Phase in dem Zweistoff zu sein. Das Röntgenogramm dieser sehr gut durchgebildeten Kristallart läßt sich wieder mit einer hexagonalen Zelle, dem TiP -Typ entsprechend, indizieren. Die Gitterkonstanten sind:

$$a = 3,757 \pm 0,001$$

$$c = 12,655 \pm 0,004 \text{ kX} \cdot \text{E.}$$

$$\text{und } c/a = 3,368_5.$$

Mit dem Gitterparameter: $z = 0,116$ ergibt sich, wie aus Tab. 2 ersichtlich, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten.

Die kürzesten interatomaren Abstände berechnen sich zu: $\text{Hf—As} = 2,62$; $\text{Hf—Hf} = 3,40$ und $\text{As—As} = 3,76 \text{ \AA}$. Die röntgenographische Dichte ergibt sich zu: $\rho = 10,8 \text{ g/cm}^3$.

Wie allgemein beobachtet, sind die entsprechenden Gitterkonstanten bzw. -volumina der Hafniumverbindungen meist kleiner als jene der analogen Zirkoniumphasen.

Die Hf-reiche Phase besitzt ein Linienmuster, das auf eine A 3-Überstruktur hinweist.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von HfAs und Intensitätsberechnung; Cu—K_α-Strahlung

(hkl)	10 ³ · sin ² θ berechnet	10 ³ · sin ² θ gefunden	Intensität berechnet	Intensität gefunden
(100)	55,9	56,4	174	s
(004)	59,1	60,4	370	sst
(101)	59,6		390	
(102)	70,7	71,6	131	s
(103)	89,2	90,1	959	sst
(104)	115,0	116,6	313	m
(006)	133,1	—	12	—
(105)	148,3	149,5	237	m
(110)	167,7	168,8	543	st
(112)	182,5	—	7	—
(106)	189,0	190,7	97	s
(200)	223,6	225,4	24	sss
(114)	226,8	228,8	104	s
(201)	227,3		59	
.
.
.
(1 0 15)	887,5	887,3	67	s
(1 1 14)	892,1	892,2	74	m
(400)	894,4	—	10	—
(401)	898,1	—	27	—
(228)	907,3	907,1	250	st
(317)	907,8		34	
(402)	909,2		8	
(2 1 12)	923,5	923,8	72	s
(403)	927,7	927,5	130	mst
(0 0 16)	946,2	—	34	—
(2 0 14)	948,0	948,1	82	s
(404)	953,5	953,7	67	s
(318)	963,2	962,8	55	ss
(405)	986,8	986,7	139	mst