

Beitrag zur Kenntnis der Arsenide der Übergangsmetalle

Von

Ursula Hennig und F. Pawlek*

Mitteilung aus dem Institut für Metallhüttenkunde der
Technischen Universität Berlin

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Dezember 1963)

Es wurden orientierende thermische und röntgenographische Untersuchungen an Proben des Systems Fe—Ni—As durchgeführt. Im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich längs der Verbindungslinie Fe_2As — Ni_5As_2 wurde das Auftreten einer neuen Phase, deren Zusammensetzung zu etwa FeNiAs angenommen werden kann, beobachtet. Die Röntgenbeugungsdiagramme dieser Phase lassen sich mit den hexagonalen Gitterdaten $a = 6,07$; $c = 3,58 \text{ \AA}$ indizieren und deuten auf eine strukturelle Ähnlichkeit mit $\beta\text{-Co}_2\text{As}$ hin.

Anlässlich einer Untersuchung über die Konstitution von Hüttenzwischenprodukten, insbesondere von Speisen, trat das Problem der röntgenographischen Identifizierung der in dem der Speisebildung zugrunde liegenden Vielstoffsystem Cu—Fe—Ni—Co—As—Sb—Sn—S—Pb existenten Phasen auf. Während die binären Teilsysteme schon des öfteren bearbeitet wurden, ist über den Aufbau der in Frage kommenden ternären Teilsysteme erheblich weniger bekannt. Wenn auch für den Zweck der Identifizierung der in technischen Produkten auftretenden Phasen eine vollständige Kenntnis der Zustandsdiagramme nicht notwendig ist, so mußte doch geklärt werden, ob unter den für das vorliegende Problem interessierenden Versuchsbedingungen eine evtl. auftretende Mischkristallbildung zu so starker Veränderung der Gitterkonstanten führt, daß die

* Seinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. *Franz Halla*, zum 80. Geburtstag gewidmet.

Identifizierung vermittelt der üblichen Hilfsmittel¹ schon im Bereich kleiner Beugungswinkel auf Schwierigkeiten stößt oder ob mit bisher unbekanntem Phasen gerechnet werden muß. Die Ergebnisse einiger Untersuchungen im System Fe—Ni—As sollen im folgenden mitgeteilt werden.

Zur Herstellung der Proben wurden Carbonyleisenpulver, Carbonylnickelpulver und gepulvertes Arsen in entsprechenden Mengenverhältnissen unter Berücksichtigung eines geringen Arsen-Abbrandes gemischt und die Mischungen tablettiert. Die Tabletten wurden in einen auf 1100° C erhitzten Kohletiegel eingebracht; nach völligem Aufschmelzen erfolgte langsame Abkühlung im Ofen zur Aufnahme der Zeit—Temperatur-Kurve. Die Proben wurden sodann erneut aufgeschmolzen, nach Entfernen des Thermoelementes noch einige Minuten bei der Temperatur von 1100° C belassen, der Tiegel mit der Probe sodann aus dem Ofen genommen und an Luft abgekühlt. Die Reguli, deren Gesamtgewicht etwa 50 g betrug, wurden von der dünnen, die Oberfläche bedeckenden Oxidschicht befreit, zerschlagen und ein Teil zur Analyse, ein anderer für die Röntgenuntersuchungen verwendet.

Die analytische Bestimmung aller drei Elemente erfolgte, nachdem die Probe in Lösung gebracht worden war, mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Analysen im Verlauf einiger Kontrollversuche zeigten, daß in der Zeit vom erstmaligen Aufschmelzen der Proben über die Aufnahme der Abkühlungskurven bis zur endgültigen Erstarrung keine merklichen Konzentrationsänderungen auftraten.

Die Identifizierung der Phasen geschah an gepulverten Proben durch Goniometer- und Debye—Scherrer-Aufnahmen im Bereich von $d = 6,50$ bis $1,13 \text{ \AA}$.

In der Abb. 1 sind die Lagen der erschmolzenen Proben, die um die Verbindungslinie der binären Phasen Fe_2As und Ni_5As_2 streuen, in dem

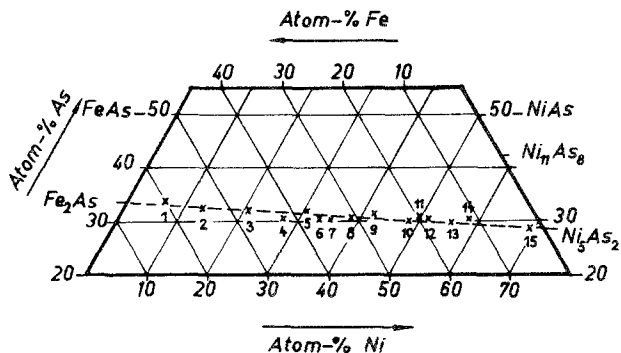


Abb. 1. Zusammensetzung der Probeschmelzen, dargestellt im Dreistoffsystem Fe—Ni—As

Konzentrationsdreieck Fe—Ni—As dargestellt. In den binären Randsystemen treten unter normalen Bedingungen einmal die Phasen des Systems Fe—Ni, zum anderen $\beta\text{-Ni}_5\text{As}_2$, $\beta'\text{-Ni}_5\text{As}_2$, $\gamma\text{-Ni}_x\text{As}_y$, $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$,

¹ X-Ray Powder Data-File m. Index, ASTM Spec. Techn. Publ. 48-L, ASTM (1962).

NiAs, Fe_2As , Fe_3As_2 und FeAs auf, deren Existenzbereiche bekannt²⁻⁴ und deren Feinstrukturdiagramme mit Ausnahme der bei Raumtemperatur nicht beständigen Fe_3As_2 -Phase beschrieben sind^{1, 3, 4}.

Abb. 2 zeigt — projiziert auf die Verbindungslinie Fe_2As — Ni_5As_2 — die Ergebnisse der röntgenographischen und thermischen Untersuchungen. Die Phasen β - Ni_5As_2 und Fe_2As konnten mühelos mittels der von Heyding und Calvert^{3, 4} gegebenen Werte identifiziert werden. Die Ersetz-

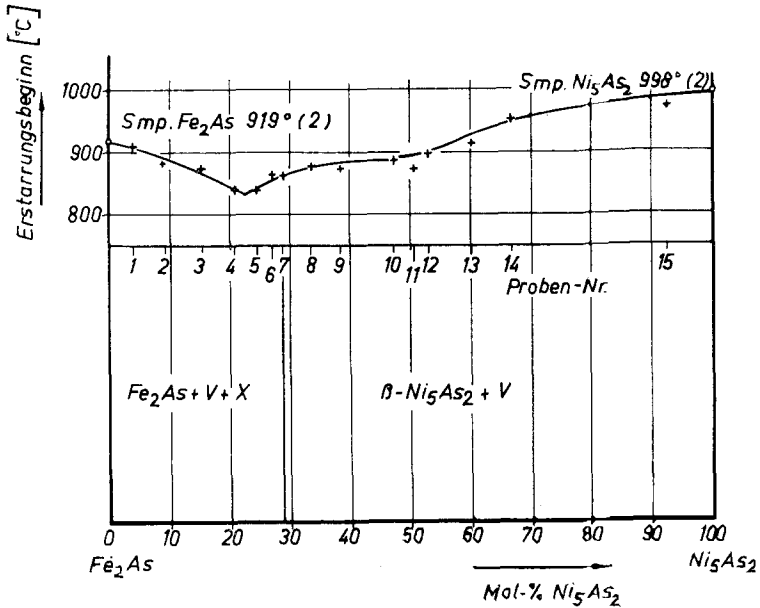


Abb. 2. Temperatur des Erstarrungsbeginns und röntgenographisch nachgewiesene Phasen (Zusammensetzung der Schmelzen, projiziert auf die Verbindungslinie Fe_2As — Ni_5As_2)

barkeit von Fe durch Ni in Fe_2As bzw. diejenige von Ni durch Fe in Ni_5As_2 ist offensichtlich — die Fe- bzw. Ni-reichsten Proben 1 und 15 sind schon deutlich mehrphasig — nicht sehr groß und führt zu keinen auffallenden Linienverschiebungen im Beugungsbild. In allen Proben tritt jedoch eine neue Phase, hier mit V bezeichnet, auf, bei einem Atomverhältnis Ni/Fe > 1 neben β - Ni_5As_2 , bei einem Verhältnis Ni/Fe < 1 neben Fe_2As . In den Röntgendiagrammen der Proben 1—7, in denen V neben Fe_2As erkennbar ist, erschienen außerdem einige zusätzliche Reflexe, die bisher noch nicht gedeutet werden konnten. Ob sie einer weiteren Verbindung oder einem thermischen Umwandlungsprodukt von V, das aus ungeklärten

² M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Comp., Inc. (1958).

³ R. D. Heyding und L. D. Calvert, Canad. J. Chem. **35**, 449 (1957).

⁴ R. D. Heyding und L. D. Calvert, l. c. **35**, 1205 (1957).

Ursachen nur in Gegenwart von Fe_2As auftritt, zuzuordnen sind, muß vorerst dahingestellt bleiben. Sie werden in Abb. 2 einer Phase X unter den hier gemachten Vorbehalten zugeordnet.

Wärmebehandlungen der Proben — sechsstündige Erwärmung auf 300 oder 400° C in Argonatmosphäre — brachten keine wesentlichen Veränderungen hinsichtlich der Art der auftretenden Phasen, lediglich in Probe 7 sind die vor der Wärmebehandlung noch schwach sichtbaren Fe_2As -Reflexe vollständig verschwunden. In dieser Probe treten lediglich die auf Grund vergleichender Betrachtungen mit Ni-reicheren Proben nicht der Phase V zuzuordnenden Röntgenlinien relativ schwach neben denen der Phase V auf, so daß für V näherungsweise eine Zusammensetzung mit einem Atomverhältnis $\text{Ni}:\text{Fe} = 1:1$, entsprechend $5\text{Fe}_2\text{As} \cdot 2\text{Ni}_5\text{As}_2$, angenommen werden kann. Falls die Phase V einen gewissen Homogenitätsbereich aufweist, könnte ihr die Formel FeNiAs zugeschrieben werden; diese Zusammensetzung liegt allerdings dann nicht mehr exakt auf dem Schnitt $\text{Fe}_2\text{As}-\text{Ni}_5\text{As}_2$.

In die Tab. 1 sind in den Spalten 1—6 zum Vergleich die Intensitäten, Indizierung und d -Werte der Phasen $\beta\text{-Ni}_5\text{As}_2$ und Fe_2As nach Literaturangaben, in den Spalten 7—10 die beobachteten Intensitäten und d -Werte (gewonnen aus Goniometeraufnahmen) der V-reichen Proben 7 und 9 eingetragen. Während Probe 9 noch etwas $\beta\text{-Ni}_5\text{As}_2$ enthält, sind in Probe 7 nur V und X nachzuweisen. Der Versuch einer Indizierung des von der Phase V gelieferten Beugungsbildes führt zu einem hexagonalen Gitter mit $a = 6,071 \text{ \AA}$, $c = 3,58 \text{ \AA}$, $c/a = 0,589$. Die sich damit ergebende Indizierung sowie die mit diesen Gitterkonstanten berechneten Netzebenenabstände sind aus den Spalten 12 und 13 ersichtlich. Ein Vergleich mit den Kristallstrukturen anderer Arsenide zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der zur Reflexion gelangenden Netzebenen wie auch der relativen Intensitäten mit der von *Heyding* und *Calvert*³ beschriebenen Phase $\beta\text{-Co}_2\text{As}$, welche oberhalb etwa 400° C beständig ist und welche die Fe_2P -Struktur besitzen soll. Die von den genannten Bearbeitern auf ihren Debye—Scherrer-Aufnahmen beobachteten relativen Intensitäten sind ebenfalls in Spalte 11 der Tab. 1 aufgeführt. Auch die Abmessungen der Elementarzelle, die für $\beta\text{-Co}_2\text{As}$ bei 475° C zu $a = 6,06 \text{ \AA}$, $c = 3,56 \text{ \AA}$, $c/a = 0,587$ angegeben werden, sind fast identisch. Während die Endglieder der untersuchten Probenreihe in ihrem Gitteraufbau keine Ähnlichkeiten mit den in Frage kommenden Phosphiden der Übergangsmetalle zeigen, kann eine enge Verwandtschaft zwischen der hier beschriebenen Fe + Ni-haltigen Phase der ungefähren Zusammensetzung FeNiAs , $\beta\text{-Co}_2\text{As}$ und Fe_2P vermutet werden.

Die thermische Analyse ergab bei den Proben mit $\text{Ni}/\text{Fe} > 1$ nur einen mit der verwendeten Meßapparatur deutlich meßbaren Effekt bei Beginn der Erstarrung, während bei den Fe-reicheren Proben noch

schwache Sekundäreffekte auftraten. Das Fehlen eines ausgeprägten Schmelzpunktmaximums sowie die schleichende Enderstarrung mit nicht mehr meßbaren thermischen Effekten deuten eine peritektische Bildungsweise der Phase V an.

Die hier gemessenen Temperaturen des Erstarrungsbeginns liegen höher als die von *Gürtler* und *Savelsberg*⁵ mitgeteilten.

Während der Drucklegung wurde uns eine Arbeit von *Ramdohr* und *Schmitt*⁶ bekannt, in der ein neues Nickeleisenarsenid-Mineral, der Oregonit, beschrieben wird. Die dort mitgeteilten Ergebnisse röntgeno-

Tabelle 1. Röntgenbeugungsdiagramme einiger im System Fe—Ni—As auftretender Phasen

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
	Ni ₃ As ₂ (4)		Fe ₂ As (3)			Probe 9		Probe 7			V		
<i>J</i> beob.	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber.}	<i>J</i> beob.	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber.}	<i>J</i> beob.	<i>d</i> _{beob.}	<i>J</i> beob.	<i>d</i> _{beob.}	<i>J</i> _{beob.} β-Co ₂ As	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber.}	
—	—	—	3	001	5,97	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	5	5,25	—	—	—	100	5,26	
—	—	—	—	—	—	10	3,58	5	3,59	—	001	3,58	
25	111	3,29	—	—	—	5	3,31	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	5	3,20	—	—	—	
25	004	3,12	—	—	—	5	3,15	—	—	—	—	—	
—	—	—	20	101	3,10	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	25	3,03	20	3,04	20	110	3,04	
40	112	2,99	20	002	2,99	10	3,00	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	10	2,96	10	2,97	5	101	2,96	
20	104	2,76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	202	2,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	40	110	2,56	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	60	111	2,36	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	{	85	2,31	80	2,32	90	111	2,32
30	114	2,30	—	—	—	{	15	2,21	—	—	—	—	
55	211	2,20	—	—	—	{	15	2,16	—	—	—	—	
60	204	2,15	—	—	—	{	100	2,12	100	2,12	100	201	2,12
—	—	—	—	—	—	{	—	—	25	2,03	—	—	
100	115	2,02	—	—	—	{	65	2,02	—	—	—	—	
—	—	—	50	003	1,99	{	50	1,98	35	1,99	80	210	1,99
100	{213 106	1,97 1,96	—	—	—	{	55	1,97	—	—	—	—	
—	—	—	100	112	1,95	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	20	1,93	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	15	1,91	—	—	—	

⁵ W. Gürtler und W. Savelsberg, Metall u. Erz **29**, 84 (1932).

⁶ P. Ramdohr und M. Schmitt, N. Jb. Min., Mh. **1959**, 239.

Fortsetzung von Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Ni ₂ As ₂ (4)		Fe ₂ As (3)			Probe 9		Probe 7			V	
<i>J</i> beob.	<i>hkl</i>	<i>d</i> ber.	<i>J</i> beob.	<i>hkl</i>	<i>d</i> ber.	<i>J</i> beob.	<i>d</i> beob.	<i>J</i> beob.	<i>d</i> beob.	<i>J</i> beob. β-Co ₂ As	<i>hkl</i>	<i>d</i> ber.
40	214	1,81	65	200	1,81	10	1,82	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	20	1,79	20	002	1,79
50	116	1,78	—	—	—	30	1,78	—	—	—	—	—
—	—	—	40	103	1,75	50	1,75	35	1,75	80	300	1,75
—	—	—	—	—	—	50	1,73	40	1,74	80	211	1,74
35	{ 304 } { 215 }	1,66	—	—	—	10	1,67	—	—	—	—	—
—	—	—	5	211	1,57	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5	202	1,55	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	10	1,52	5	1,52	30	220	1,52
—	—	—	10	004	1,50	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	5	1,456	5	1,460	70	310	1,458
50	225	1,407	—	—	—	5	1,415	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	5	1,351	—	—	10	311	1,351
—	—	—	45	203	1,34	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	15	1,328	10	1,330	20	212	1,330
40	226	1,319	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	316	1,286	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	5	1,284	—	—	—
30	{ 411 } { 218 }	1,281 1,280	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	35	220	1,28	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	30	213	1,258	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	20	1,251	15	1,253	40	302	1,253
50	324	1,242	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	11.10	1,173	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	5	1,172	—	103	1,172
—	—	—	—	—	—	5	1,158	5	1,159	—	222	1,158
—	—	—	15	204	1,154	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	10	1,148	—	—	20	410	1,148
—	—	—	5	310	1,147	—	—	—	—	—	—	—
40	415	1,145	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	30	1,143	25	1,144	60	321	1,143
40	{ 330 } { 326 }	1,136 1,135	15	105	1,136	—	—	—	—	—	—	—

graphischer Untersuchungen erlauben die Annahme, daß das in der Natur vorkommende Mineral Oregonit mit der hier beschriebenen synthetisch hergestellten Phase FeNiAs identisch ist.