

# Kristallchemische Untersuchungen an Monophosphiden und -arseniden in den Systemen: Ti—{Cr, Mo, W}—{P, As}

Von

H. Boller und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Februar 1965)

Die Stabilitätsbereiche der für Monophosphide und -arsenide charakteristischen Kristallstrukturen (TiP-, NiAs-, NbAs-, WC-, MnP-Typ) werden in den Dreistoffen untersucht. Folgende ternäre Phasen werden gefunden:  $(\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{P}$  und  $(\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})\text{P}$  mit NiAs-Typ,  $(\text{Ti}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{P}$  mit NbAs-Typ und  $(\text{Ti}_{0,28}\text{W}_{0,72})\text{P}$  mit WC-Typ. MoP geht in  $(\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})\text{P}$  mit einer kontinuierlichen Folge komplexer Zwischenstufen über, wie auch zwischen TiAs mit NiAs-Typ und CrAs mit MnP-Typ ein allmählicher Übergang zu bestehen scheint. Der Strukturtyp steht mit der Zahl der Außenelektronen des Übergangsmetalls in Korrelation.

The regions of stability of the monophosphides and arsenides having TiP-, NiAs-, NbAs-, WC- or MnP-type have been examined within ternary systems. The following ternary phases were found:  $(\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{P}$  and  $(\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})\text{P}$  with NiAs-type,  $(\text{Ti}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{P}$  with NbAs-type, and  $(\text{Ti}_{0,28}\text{W}_{0,72})\text{P}$  with WC-type. There is an almost continuous transition between MoP and  $(\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})\text{P}$ , which can be explained by a series of complex intermediate states. A similar transition appears to occur between TiAs (NiAs-type) and CrAs (MnP-type). The structure type can be correlated with the number of the outer electrons of the transition element.

## Einleitung

Die Monophosphide und -arsenide der 4a bis 8a-Übergangsmetalle (*T*) kristallisieren in eng verwandten Strukturtypen. In dem wesentlichen Bauelement, das unmittelbar aus der WC-Struktur hervorgeht, umgibt ein trigonales Prisma der *T*-Atome das *B*-Atom\*. Der NiAs-Typ läßt sich daraus durch alternierende Besetzung der beiden Metallprismen entlang der

\* *B* = b-Gruppenelement.

*c*-Achse beschreiben. Zusätzliche Verzerrung ergibt den MnP-Typ; durch Verwerfung entsteht der TiP- und NbAs-Typ<sup>1</sup>. Ein Vergleich der weitgehend bekannten, binären Monophosphide und -arsenide obiger Übergangsmetalle legt eine Korrelation zwischen der Zahl der Außenelektronen des *T*-Elementes und dem Strukturtyp nahe. Die Brauchbarkeit dieses Strukturarguments sollte durch Untersuchung der Schnitte bei 50 At% P bzw. As in den Systemen Ti—{Cr, Mo, W}—{P, As} geprüft werden.

### Probenherstellung und experimentelle Technik

Folgende Ausgangskomponenten werden eingesetzt: Titan bzw. Titanhydrid von Metal Hydrides Corp., Beverly, Mass., Molybdän und Wolfram der Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol, Elektrolytchrom, reiner Phosphor, reines Arsen.

Aus den Übergangsmetallen wurden durch Sintern bei 1100—1600° C unter Schutzgas zunächst Vorlegierungen und daraus die Phosphide und Arsenide, wie schon mehrfach beschrieben<sup>1</sup>, hergestellt. Jeweils an die Reaktionsperiode anschließend, wurden die Proben 48 Stdn. bei 1000° belassen und dann abgeschreckt. Auf diese Weise gelang es meist, einheitliche und gut kristallisierte Präparate in Pulverform zu erhalten. In einigen Fällen erwies es sich als vorteilhaft, die Proben nach erneutem Zerkleinern und Mischen einer zweiten Glühbehandlung zu unterwerfen. Ein Angriff des Quarzrohres konnte in keinem Falle beobachtet werden. Die röntgenographische Untersuchung erfolgte durch *Debye—Scherrer*- und Diffraktometer-Aufnahmen.

### Der Schnitt TiP—CrP

TiP mit eigenem Typ wurde zuerst von *Schönberg*<sup>2</sup>, CrP mit B31-Typ<sup>3</sup> auch von *Rundquist*<sup>4</sup> beschrieben.

TiP löst nach dem röntgenographischen Befund 10—15 Mol% Chromphosphid unter geringfügiger Gitterkontraktion (Tab. 1). An diese Mischphase schließt ein heterogener Bereich an, in dem eine ternäre Phase beobachtet wird. Diese ist bei etwa 25 At% Cr homogen. Das Pulverdiagramm derselben läßt sich mit einer hexagonalen Zelle indizieren (Tab. 1), wobei die (*h* $\bar{h}$ 2*l*)-Reflexe mit ungeraden *l* offensichtlich fehlen. Damit führt dies auf die für den NiAs-Typ charakteristische Anordnung. Allerdings legt das im Vergleich zum isoelektronischen VP (NiAs-Typ) merklich kleinere Achsenverhältnis, das interessanterweise einer pseudokubischen Zelle (*c/a*  $\approx$   $\sqrt{3}$ ) entspricht, eine Ordnung der Ti- und Cr-Atome entlang der *c*-Achse nahe. Es wurde deshalb versucht, eine Entscheidung durch Berücksichtigung der anomalen Streuung von CrK $\alpha$ , $\beta$ -Strahlung herbeizuführen. Dazu wurden die Korrekturen für die anomale Dispersion nach

<sup>1</sup> H. Boller und E. Parthé, Acta Cryst. [Kopenhagen] **16**, 1095 (1963).

<sup>2</sup> N. Schönberg, Acta Chem. Scand. **8**, 226 (1954).

<sup>3</sup> H. Nowotny und E. Henglein, Z. anorg. Chem. **239**, 14 (1938).

<sup>4</sup> S. Rundquist, Acta Chem. Scand. **16**, 287 (1962).

*Dauben* und *Templeton*<sup>5</sup> herangezogen. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, läßt sich auch dann keine eindeutige Aussage zu Gunsten einer Ordnung machen. Bemerkenswert ist das starke Hervortreten von (10 $\bar{1}1$ ) gegenüber (1010). Bei den entsprechenden K $\beta$ -Linien tritt dagegen eine Intensitätsumkehr ein, die sich durch den Polarisations- und *Lorentz*-Faktor allein

Tabelle 1. Homogene Bereiche und Gitterparameter (in Å) der Monophosphide und -arsenide

Zusammensetzung	Typ	a	b	c	c/a
TiP	} TiP	3,49 <sub>8</sub>		11,69	3,34 <sub>2</sub>
(Ti <sub>0,85</sub> Cr <sub>0,15</sub> )P		3,49 <sub>7</sub>		11,65	3,33 <sub>9</sub>
TiAs(t)		3,64 <sub>2</sub>		12,05	3,30 <sub>8</sub>
(Ti <sub>0,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> )P	} NiAs	3,35 <sub>7</sub>		5,89 <sub>9</sub>	1,75 <sub>7</sub>
(Ti <sub>0,5</sub> Mo <sub>0,5</sub> )P		3,25 <sub>0</sub>		6,21 <sub>1</sub>	1,97 <sub>6</sub>
TiAs(h)		3,64 <sub>5</sub>		6,10 <sub>9</sub>	1,67 <sub>6</sub>
(Ti <sub>0,57</sub> Cr <sub>0,43</sub> )As		3,60 <sub>1</sub>		5,86 <sub>7</sub>	1,62 <sub>9</sub>
(Ti <sub>0,8</sub> Mo <sub>0,2</sub> )As		3,59		6,20	1,73
MoP	} WC	3,22 <sub>2</sub>		3,19 <sub>3</sub>	0,991
(Ti <sub>0,28</sub> W <sub>0,72</sub> )P		3,22 <sub>8</sub>		3,22 <sub>8</sub>	1,00
(Ti <sub>0,5</sub> W <sub>0,5</sub> )P—(Ti <sub>0,4</sub> W <sub>0,6</sub> )P	NbAs	3,25 <sub>2</sub> —3,24 <sub>8</sub>		11,05—11,04	3,39 <sub>8</sub> —3,39 <sub>9</sub>
CrP	} MnP	5,36 <sub>2</sub>	3,11 <sub>4</sub>	6,01 <sub>2</sub>	
(Ti <sub>0,35</sub> Cr <sub>0,65</sub> )P		5,37 <sub>8</sub>	3,12 <sub>7</sub>	6,03 <sub>0</sub>	
WP		5,73 <sub>4</sub>	3,24 <sub>8</sub>	6,22 <sub>4</sub>	
(Ti <sub>0,2</sub> W <sub>0,8</sub> )P		5,73	3,28	6,25	
CrAs		5,64 <sub>6</sub>	3,44 <sub>3</sub>	6,20 <sub>8</sub>	
MoAs		5,98 <sub>9</sub>	3,36 <sub>8</sub>	6,41 <sub>7</sub>	
(Ti <sub>0,5</sub> Mo <sub>0,5</sub> )As		6,02 <sub>3</sub>	3,41 <sub>4</sub>	6,43 <sub>1</sub>	

nicht erklären läßt. Dies kann als ein weiterer Hinweis für das Vorliegen einer Ordnung aufgefaßt werden, ebenso wie die Tatsache, daß die Phase genau bei gleichen Teilen Titan und Chrom (schmaler Homogenitätsbereich) liegt. Vor allem spricht aber die starke Wechselwirkung entlang der *c*-Achse (relativ kleines *c/a*) für eine Ordnung. Eine endgültige Entscheidung läßt sich jedoch nur durch Neutronenbeugung herbeiführen.

Schließlich löst CrP 15—20 Mol% Titanphosphid unter geringfügiger Vergrößerung des Gitterparameters (Tab. 1).

#### Der Schnitt TiP—MoP

MoP kristallisiert nach *Schönberg*<sup>2</sup> im WC-Typ. Dieser Befund wurde mehrfach bestätigt<sup>6, 7</sup>.

<sup>5</sup> C. H. *Dauben* und D. H. *Templeton*, Acta Cryst. **8**, 841 (1955).

<sup>6</sup> K. *Bachmayer*, H. *Nowotny* und A. *Kohl*, Mh. Chem. **86**, 39 (1955).

<sup>7</sup> S. *Rundquist* und T. *Lundström*, Acta Chem. Scand. **17**, 37 (1963).

TiP löst praktisch kein Molybdänphosphid. Vielmehr tritt im Pulverdiagramm von Proben der Zusammensetzung 45 At% Ti neben dem Muster von TiP bereits eine weitere Phase in Erscheinung, die in engem Zusammenhang mit MoP steht. Es sieht nämlich so aus, als ob MoP Ti-Phosphid unter Gitteraufweitung lösen würde (Abb. 1). Dabei weist das  $c/a$ -Verhältnis ein schwaches, aber deutliches Maximum auf. Allerdings

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsvergleich unter Berücksichtigung der anormalen Dispersion einer Pulveraufnahme von  $(\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{P}$  (CrK $\alpha$ )

$(hkl)$	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ , beob.	$\sin^2 \theta \cdot 10^4$ , ber.	Intensität beob.	Intensität ber., geordneter NiAs-Typ	Intensität ber., gewöhnlicher NiAs-Typ
(0001)	—	377	—	1,8	0,0
(0002)	1514	1508	sss	3,0	3,0
(10 $\bar{1}$ 0)	1552	1553	m $^-$	38,8	38,8
(10 $\bar{1}$ 1)	1935	1930	mst	53,3	44,5
(1012)	3062	3061	st	100	100
(0003)	—	3394	—	0,1	0,0
(11 $\bar{2}$ 0)	4660	4658	m	43,5	43,5
(1013)	4948	4947	ms	10,5	11,5
(11 $\bar{2}$ 1)	5035	5035	sss	0,5	—
(0004)	6040	6034	s	10,8	10,8
(11 $\bar{2}$ 2)	—	6166	—	1,4	1,4
(2020)	6215	6210	ss	4,2	4,2
(2021)	6595	6587	s	9,5	10,1
(1014)	7590	7587	s $^-$	8,5	8,5
(2022)	7723	7718	mst	43,9	43,9
(1123)	—	8052	—	0,7	0,0
(0005)	—	9428	—	0,2	0,0
(2023)	9603	9604	m	31,2	28,2

beobachtet man bereits bei 10 Mol% Ti-Phosphid, ganz deutlich aber bei 25 Mol%, Überstrukturlinien, die sich zwanglos aus einer Verdopplung der  $c$ -Achse erklären lassen. Diese Überstrukturlinien sind unter den gewählten Versuchsbedingungen bei einer noch fast homogenen Probe der Zusammensetzung  $(\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})\text{P}$  am kräftigsten. Von dieser Zusammensetzung an tritt bei Ti-Phosphid-reichen Legierungen in zunehmendem Maße das Muster von TiP auf. Die allmähliche Entwicklung der Überstrukturlinien geht zweifellos auf die Ausbildung eines Gittertyps zurück, dem entweder eine Ordnung der Ti- und Mo-Atome entlang der  $c$ -Achse oder eine Anordnung der P-Atome wie im NiAs-Typ zugrunde liegt. Die Ordnung der Metallatome kann ausgeschieden werden, weil die berechneten Intensitäten für  $\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{P}$  nicht mit der Beobachtung in Einklang stehen —  $(hk\bar{2}l)$ -Reflexe mit  $l = 2n + 1$  müßten sichtbar sein.

Hinsichtlich der NiAs-Struktur sei bemerkt, daß diese jedoch für geringen Austausch Mo/Ti nicht im Gesamtbereich des Kristallits möglich ist, da die beobachteten Intensitäten der Überstrukturlinien (z. B.  $10\bar{1}1$ ) viel zu schwach sind. Die Existenz zweier Phasen — MoP (WC-Typ) + (Ti, Mo)P (NiAs-Typ) — muß andererseits wegen der Einheitlichkeit des Musters und der Schärfe sämtlicher Linien (deutliche  $K\alpha_1 + \alpha_2$ -Aufspaltung) ausgeschlossen werden. Daher handelt es sich offenbar um eine Reihe komplexer Strukturen, etwa derart, daß nach einer bestimmten

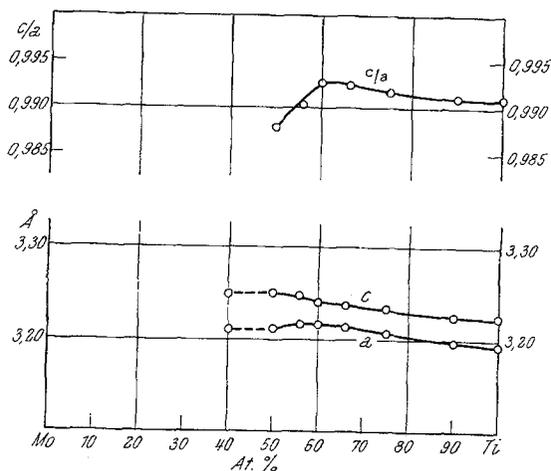


Abb. 1. Verlauf der Gitterparameter der WC-Unterzelle und des Achsenverhältnisses im System TiP—MoP

Abfolge von WC-Schichten eine des NiAs-Typs folgt gemäß dem allgemeinen Rhythmus:  $c' = 2nc$  ( $n =$  ganze Zahl). Die strenge Gültigkeit dieser Periodizität folgt zwingend aus der Schärfe der Überstrukturlinien. Möglicherweise liegt jeweils eine Reihe nur differentiell verschiedener „Phasen“ vor, die sich lediglich bezüglich  $n$  unterscheiden. Die Steuerung der Periodizität  $c'$  erfolgt durch den Mo/Ti-Austausch in der Weise, daß sich  $n$  mit zunehmendem Titangehalt verkleinert, bis schließlich bei einem Austausch von etwa 50 At% Mo  $n = 1$  ist. Dies entspricht dann dem einfachen Nickelarsenidtyp. Obiger Sachverhalt hat eine gewisse Parallele in den kürzlich aufgefundenen Molybdändigermaniden, wo für verschiedene Ge-Defekte verschieden große  $c$ -Achsen entsprechend einer ganzen Zahl von Unterzellen resultieren<sup>8</sup>.

Eine teilweise Ordnung der Ti- und Mo-Atome ist nicht auszuschließen, wengleich diese im NiAs-Typ als Endpunkt der Reihe bei 25 At% Ti sicher statistisch verteilt sind (Tab. 3).

<sup>8</sup> H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. 95, 1544 (1964).

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von  $(\text{Ti}_{0,44}\text{Mo}_{0,56})\text{P}$  mit NiAs-Typ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung)

$(hkl)$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber. (NiAs-Typ)
(0001)	—	143	—	0
(0002)	577	575	ms	13
(1010)	751	749	st	71
(1011)	894	892	ms <sup>+</sup>	16
(0003)	—	1289	—	0
(1012)	1320	1322	sst	100
(1013)	2040	2038	s	4
(1120)	2248	2248	mst	29
(0004)	2291	2292	ms	9
(1121)	—	2391	—	0
(1122)	2824	2821	ms	7
(2000)	2982	2976	s	6
(1014)	3046	3041	m s <sup>-</sup>	11
(2021)	3127	3119	s <sup>-</sup>	2
(1123)	—	3537	—	0
(2022)	3563	3549	m	19
(0005)	—	3581	—	0
(2023)	4270	4265	ss diff.	{ 1
(1015)	4339	4330		
(1124)	4539	4540	m	18
(0006)	—	5157	—	0,4
(2130)	5244	5246	s	5
(2024)	5271	5268	s <sup>+</sup>	5
(2131)	5393	5389	ss	2
(2132)	5817	5819	m	{ 20
(1125)		5829		
(1016)	5903	5906	ms	10
(2133)	6528	6535	ss diff.	{ 2
(2025)	6562	6557		
(3030)	6743	6745	ms <sup>-</sup>	7
(3031)	—	6888	—	0
(0007)	—	7019	—	0
(3032)	7316	7318	sss	2
(1126)	7409	7405	ss	2
(2134)	7530	7538	m <sup>+</sup>	9
(1017)	7767	7768	ss	1
(3033)	—	8034	—	0
(2026)	8133	8133	mst	12
(2135)	8819	8827	ss	3
(2240)	8993	8993	s	11
(3034)	9035	9037	st	21
(2241)	—	9136	—	0
(0008)	9170	9168	s <sup>-</sup>	4
(1127)	—	9267	—	0
(2242)	9568	9566	ss	5
(3140)	9742	9742	s	13
(3141)	—	9885	—	8
(1018)	9917	9917	ms	23

## Der Schnitt TiP—WP

WP kristallisiert nach *Schönberg*<sup>2</sup> im B 31-Typ. Diese Struktur wurde bereits mehrfach bestätigt<sup>4, 6</sup>.

Wie im System TiP—MoP zeigt TiP keine merkliche Löslichkeit für W-Phosphid. Proben der Zusammensetzung 45 At% Ti sind bereits heterogen. Neben dem Muster von TiP tritt jenes einer ternären Kristallart auf,

Tabelle 4. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von (Ti<sub>0,50</sub>W<sub>0,50</sub>)P mit NbAs-Typ (CuK<sub>α1</sub>-Strahlung)

$$\left( z_{\text{As}} = \frac{5}{12} \right)$$

(hkl)	10 <sup>4</sup> · sin <sup>2</sup> θ beob.	10 <sup>4</sup> · sin <sup>2</sup> θ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
(101)	606	611	st	63
(004)	778	778	m	36
(103)	996	1000	mst	53
(112)	1314	1318	sst	100
(105)	1786	1778	m	32
(200)	2248	2246	m	25
(211)	2863	2857	m	{ 13
(116)		2874		
(107)	2942	2945	ms	16
(204)	3030	3024	ms <sup>+</sup>	18
(008)	3111	3112	s <sup>-</sup>	3
(213)	3249	3246	m <sup>-</sup>	16
(215)	4029	4024	m	17
(220)	4495	4493	m <sup>-</sup>	{ 8
(109)		4501		
(301)	5105	5103	ss	3
(217)	5183	5191	ms	14
(224)	5271	5271	s	8
(208)	5366	5358	s <sup>+</sup>	5
(303)	5488	5492	s <sup>-</sup>	4
(312)	5817	5811	mst	22
(11.10)	5988	5986	ms	8
(305)	6269	6270	s	5

der die Zusammensetzung (Ti<sub>0,5-0,4</sub>W<sub>0,5-0,6</sub>)P zukommt. Ein Vergleich mit dem Röntgenogramm des isoelektronischen NbP beweist sofort die Isotypie beider Verbindungen. Die Gitterkonstanten sind aus Tab. 1 ersichtlich. Tab. 4 gibt eine Auswertung des Pulverdiagrammes dieser Phase mit Intensitätsrechnung.

Proben mit Phosphordefekt zeigen oft jene für NbP<sub>1-x</sub> charakteristische Wechselstruktur, bei der alle Linien mit ungeradem *l* diffus sind<sup>1</sup>.

Bei einer Zusammensetzung gemäß (Ti<sub>0,28</sub>W<sub>0,72</sub>)P findet man eine weitere ternäre Kristallart mit WC-Typ, wie Tab. 5 erkennen läßt. Die Gitterparameter gehen ebenfalls aus Tab. 1 hervor. Bemerkenswert ist

das Achsenverhältnis  $c/a = 1,00$ , was eine pseudotetragonale Symmetrie ergibt und damit an die tetragonale Struktur von NbAs anschließt. Die Phase besitzt nur einen geringen homogenen Bereich, der sich jedoch oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  (Einfriertemperatur) in Richtung auf größere Titangehalte ausdehnen dürfte. Ein Hinweis dafür ist das Auftreten der Wechselstruktur bei Legierungen der Zusammensetzung  $(\text{Ti}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{P}_{1-x}$ .

Schließlich löst WP (B 31-Typ) 15—20 Mol% Titanphosphid (Tab. 1).

Tabelle 5. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von  $(\text{Ti}_{0,28}\text{W}_{0,72})\text{P}$  mit WC-Typ ( $\text{CuK}\alpha$ )

$(hkl)$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^4 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
(0001)	571	570	ms	26
(1010)	762	760	mst	74
(1011)	1328	1338	st	100
(1120)	2276	2281	m <sup>+</sup>	25
(0002)		2281		
(1121)	2857	2851	m <sup>-</sup>	15
(1012)	3041	3041	m <sup>+</sup>	18
(2020)		3041		
(2021)	3605	3611	ms	20
(1122)	4554	4562	m <sup>-</sup>	17
(0003)	—	5132	—	1
(2022)	5323	5322	m	8
(2130)		5322		
(2131)	5894	5892	st	23
(1013)		5892		
(3030)	6840	6843	s	7
(1123)	7417	7413	m	11
(3031)		7413		
(2132)	7612	7603	m	17
(2023)	8174	8173	ms	14
(3032)	9126	9124	mst	23
(0004)		9124		
(2240)		9124		
(2241)	9692	9694	m	20

#### Der Schnitt TiAs—CrAs

TiAs tritt sowohl im NiAs- wie auch im TiP-Typ auf<sup>6</sup>. CrAs kristallisiert im MnP-Typ<sup>9</sup>.

Wie bereits mitgeteilt<sup>10</sup>, entspricht der TiP-Typ der Tieftemperaturform ( $< 1000^\circ\text{C}$ ), der NiAs-Typ der Hochtemperaturform.

Zusätze von weniger als 10 Mol% Cr-Arsenid stabilisieren den NiAs-Typ nach tiefen Temperaturen zu, so daß nur dieser in solchen Legierungen beständig ist. Diese Kristallart hat einen sehr weiten homogenen Bereich

<sup>9</sup> H. Nowotny und O. Årstad, Z. physik. Chem. **38**, 461 (1938).

<sup>10</sup> H. Boller und H. Nowotny, Mh. Chem. **96**, 565 (1965).

(bis 57 Mol% Cr-Arsenid). Von dieser Zusammensetzung an beginnt bei weiterem Ti/Cr-Austausch eine zunehmende Aufspaltung der Linien und ein Hervortreten neuer Reflexe gemäß der Ausbildung des MnP-Typs. Ein heterogener Bereich konnte dabei nicht beobachtet werden. Der Übergang besitzt nach dem Verlauf der Gitterparameter vielmehr kontinuierlichen Charakter. Wie Abb. 2 zeigt, gilt dies zweifellos für die  $a$ -Achse.

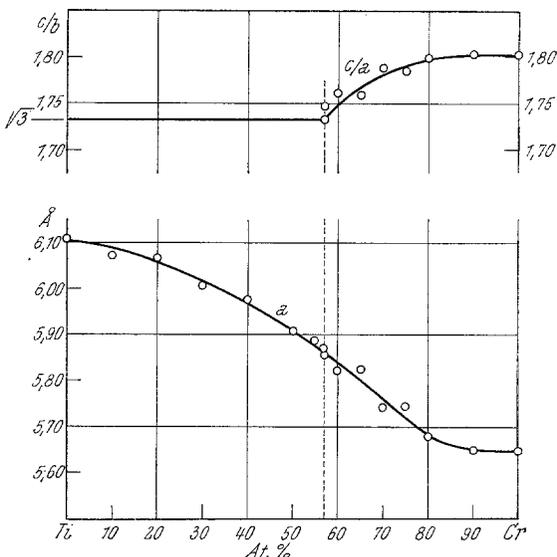


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstante  $a$  und des Achsenverhältnisses  $c/b$  im System TiAs—CrAs

Außerdem mündet das Achsenverhältnis  $c/b$  in den Wert  $\sqrt{3}$  (hexagonales Verhältnis, NiAs-Typ). Damit im Einklang stehen auch die relativen Intensitätsänderungen. So tritt z. B. die Linie (322) immer stärker hervor, während (301) schwächer wird. Diese Tatsache beweist eine zunehmende Verschiebung der Atome in Richtung auf die Punktlagen des NiAs-Typs. Neben der Annahme eines kontinuierlichen Übergangs besteht allerdings noch die Möglichkeit, daß eine Diskontinuität zwischen den beiden Typen in einem sehr schmalen Bereich vorliegt und röntgenographisch nicht faßbar ist. Im übrigen sei auf ähnliche Erscheinungen bei MnAs hingewiesen<sup>11</sup>.

#### Der Schnitt TiAs—MoAs

Über MoAs wurde vor kurzem berichtet<sup>12</sup>. Es kristallisiert wie CrAs im MnP-Typ.

Wieder wird der NiAs-Typ durch geringe Mengen ( $< 10$  Mol%) von Mo-Arsenid stabilisiert. Der homogene Bereich erstreckt sich bis etwa

<sup>11</sup> R. O. Kornelson, Canad. J. Physics **39**, 1728 (1961).

<sup>12</sup> H. Boller und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1272 (1964).

20 Mol% (Tab. 1). Bemerkenswert ist, daß solche (Ti,Mo)As-Legierungen zum Unterschied von binären TiAs-Legierungen einen deutlichen homogenen Bereich bezüglich eines Arsendefektes von fast 10 At% aufweisen. Dabei ändert sich das Achsenverhältnis merklich und das Zellvolumen nimmt etwas zu. So ergab sich bei einer Probe  $(\text{Ti}_{0,9}\text{Mo}_{0,1})\text{As}$   $c/a = 1,70_5$  und  $V = 192$ , bei einer Probe  $(\text{Ti}_{0,9}\text{Mo}_{0,1})\text{As}_{0,67}$   $c/a = 1,68_1$  und  $V = 194$ .

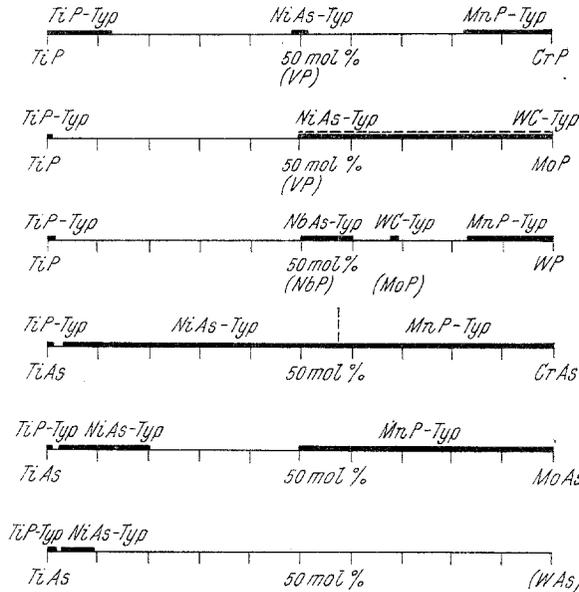


Abb. 3. Abfolge der Strukturtypen bei Monophosphiden und -arseniden

Danach besteht eine geringe Auffüllung des NiAs-Typs, wahrscheinlich bevorzugt durch Molybdänatome.

Auf der molybdänreichen Seite besteht andererseits ein weiter homogener Bereich des MnP-Typs. MoAs löst bis zu 50 Mol% Titanarsenid (Tab. 1).

### Der Schnitt TiAs—(WAs)

Analog wie bei den vorhergehenden Reihen wird wieder der NiAs-Typ durch das 6a-Metall stabilisiert. Allerdings ist die Löslichkeit von Wolfram geringer ( $< 10$  At%). Proben mit höherem Wolframgehalt sind heterogen und zeigen als Hauptbestandteil die ternäre Phase  $(\text{Ti}_{0,4}\text{W}_{0,6})_5\text{As}$ , über die bereits früher berichtet wurde<sup>12</sup>. Eine weitere Phase auf diesem Schnitt existiert nicht. Dies steht in Einklang mit den Befunden im binären System W—As<sup>12</sup>.

### Diskussion

In Abb. 3 sind die Ergebnisse schematisch zusammengestellt. Ein gemeinsames Merkmal ist das Auftreten der einfachen Strukturen — des WC- und NiAs-Typs — im Mittelgebiet. Ferner ist die Verschiebung des NiAs-Gebietes nach der Seite des 4 a-Metalls beim Übergang von Phosphid zu Arsenid charakteristisch. Man kann diesen Sachverhalt auch als eine Stabilisierung der TiAs-Phase nach tieferen Temperaturen durch Erhöhung der Außenelektronenkonzentration des Metalls interpretieren. Dies kommt auch in der Übereinstimmung mit den isoelektronischen, binären Verbindungen, wie VP, zum Ausdruck. Ähnliches gilt auch von  $(\text{Ti}_{0,5}\text{W}_{0,5})\text{P}$  und NbP. Der homogene Bereich der NiAs-Phase wird zudem systematisch von Chrom über Molybdän nach Wolfram kleiner. Gleichzeitig dehnt sich das Gebiet des MnP-Typs gegen das 4a-Metall aus und entspricht bei maximalem Metallaustausch weitgehend dem isoelektrischen VAs.

Obwohl die Lage der Stabilitätsgebiete in verschiedener Weise von der Gleichgewichtstemperatur abhängen kann, zeichnet sich in erster Näherung folgende Sequenz der energetisch wenig verschiedenen Typen mit steigender Außenelektronenkonzentration des Übergangsmetalls oder der Valenzelektronenkonzentration ( $VEK$ ) ab:

TiP (komplex)  $\rightarrow$  NiAs bzw. NbAs\*  $\rightarrow$  WC (einfachster Typ)  $\rightarrow$  MnP (verzerrt).

Die  $VEK$  dürfte bei den Arseniden höher liegen als bei den Phosphiden gleicher Zusammensetzung.

Diese Arbeit kam mit teilweiser Unterstützung des US-Governments zustande, wofür wir danken.

---

\* Offensichtlich ist dieser Typ bei den schwereren Übergangsmetallen bevorzugt.