

# Ein Beitrag zur Kenntnis ternärer Phosphorlegierungen.

Von

H. Nowotny und E. Henglein.<sup>1</sup>

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Jän. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Febr. 1948.)

Die Phosphide der Metalle aus der Eisengruppe bzw. der zu dieser benachbarten Übergangsmetalle weisen mehrere charakteristische Regelmäßigkeiten auf, die bereits eingehend behandelt wurden.<sup>2</sup> Auffallend ist die weitgehende Isotypie der entsprechenden „Subphosphide“<sup>3</sup> mit einer Zusammensetzung  $\text{Me}_3\text{P}$  und  $\text{Me}_2\text{P}$ .<sup>4</sup> Eine Ausnahme bildet das System Co-P, in dem keine Phase  $\text{Me}_3\text{P}$  besteht; außerdem kristallisiert  $\text{Co}_2\text{P}$  nicht im C 22-Typ, sondern in einem im Vergleich zu diesem etwas verwackelten Gitter.<sup>5</sup> Nicht völlig geklärt scheinen die Verhältnisse betreffend  $\text{Cr}_2\text{P}$  zu sein. Während wir diese Phase nicht nachweisen konnten,<sup>6</sup> nehmen R. Vogel und G. W. Kasten<sup>7</sup> auf Grund der thermischen Analyse des Zustandsdiagrammes Cr-Fe-P eine solche an, obwohl diese Autoren einen unmittelbaren Nachweis für die Existenz eines  $\text{Cr}_2\text{P}$  nicht bringen. Sie bemerken, daß wegen des hohen P-Gehaltes Legierungen gemäß dieser Zusammensetzung sich nicht herstellen ließen. Nach Untersuchungen von E. Faller und W. Biltz<sup>8</sup> gilt das Bestehen von  $\text{Cr}_2\text{P}$  für gesichert. Die schematische Wiedergabe des Röntgenogrammes, das diese für  $\text{Cr}_2\text{P}$  erhalten, läßt keine Isotopie mit der C 22-Struktur erkennen.

<sup>1</sup> Vgl. H. Nowotny, Naturwiss. **26**, 631 (1938).

<sup>2</sup> H. Nowotny, Z. Elektrochem. **49**, 254 (1943).

<sup>3</sup> Bezeichnungsweise nach W. Biltz, vgl. etwa, Z. anorg. allg. Chem. **238**, 395 (1938).

<sup>4</sup> Me bedeutet Metall.

<sup>5</sup> H. Nowotny, Z. anorg. allg. Chem. **254**, 31 (1947).

<sup>6</sup> H. Nowotny und E. Henglein, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 14 (1938).

<sup>7</sup> R. Vogel und G. W. Kasten, Arch. Eisenhüttenwes. **12**, 287 (1939).

<sup>8</sup> E. Faller und W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 209 (1941).

Die Vermutung liegt dabei nahe, daß die nach dem Befund von *Vogel* und *Kasten* ziemlich hochschmelzende (nach Extrapolation über 1600°) Phase Cr<sub>2</sub>P im C 22-Gitter nur dann kristallisiert, wenn ein kleiner Teil der Cr-Atome durch Fe ausgetauscht wird. So ist auch das Kobalt enthaltende Mineral Schreibersit (Fe, Ni, Co)<sub>3</sub>P, das sich durch sein natürliches Vorkommen in Meteoriten auszeichnet, mit Fe<sub>3</sub>P isotyp.<sup>9</sup> In Anbetracht der Tatsache, daß in den besagten Phasen eine bemerkenswerte Austauschbarkeit der Metalle möglich ist, sowie wegen der Bedeutung des Phosphors in der Metallurgie des Eisens, war es von Interesse, ein systematisches Studium der Dreistoffsysteme in Angriff zu nehmen. Da nach *B. Steenberg*<sup>10</sup> die benachbarte Phase Cu<sub>3</sub>P eine zu Fe<sub>3</sub>P zwar nicht isotyp, aber sehr verwandte Struktur besitzt, haben wir die kupferhaltigen Subphosphide in die Untersuchung mit einbezogen. Es wurde deshalb der Aufbau bei 25 und 33,3 At% P in den Dreistoffsystemen: Cr-Mn-P, Cr-Fe-P, Cr-Ni-P, Mn-Fe-P, Mn-Ni-P, Fe-Ni-P, Cr-Cu-P, Mn-Cu-P, Fe-Cu-P und Ni-Cu-P näher betrachtet.

#### Herstellung der Proben.

Dies geschah nach Zusammenmischen der Pulver in molaren Verhältnissen in der früher beschriebenen Weise.<sup>11</sup> Das Aufheizen (bis 1200°) vollzog sich sehr langsam (70 Stunden), desgleichen die Abkühlung. Die meisten der so hergestellten Legierungen zeigten äußerlich eine vollkommen gleichmäßige Beschaffenheit und hatten metallisches Aussehen. Der andere Teil der Proben war dagegen grob, heterogen und hatte den Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht; insbesondere galt dies für die chromhaltigen Legierungen. Diese ließen sich überdies wegen der Reaktionsträgheit von Chrom und Phosphor nur durch stufenweise Zulegierungen herstellen. Im Falle des Systems Cr-Cu-P gelingt es selbst durch diese Maßnahme nicht, eine homogene Probe der Zusammensetzung 50 At% Cr; 16,6 At% Cu; 33,3 At% P zu erhalten, vermutlich wegen der hier bestehenden Mischungslücke im Randsystem Chrom-Kupfer.

Als Ausgangsstoffe benutzten wir Merck-Fabrikate; Chrommetall mit 0,5% Fe, 0,5% Al, 0,3% Si und 0,05% C; Mangan mit mindestens 97% Mn (Rest vorwiegend Eisen und Kieselsäure sowie 0,08% S) reinstes „Ferrum reductum“; reinstes, im Wasserstoff reduziertes Nickel (kobaltfrei) sowie Elektrolytkupfer p. a. Der verwendete rote Phosphor hatte etwa 0,05% in HNO<sub>3</sub> unlösliche Anteile, sowie Spuren von Eisen, Arsen und Chlorid.

<sup>9</sup> *F. Heide, E. Herschkowitsch und E. Preuß*, Chem. d. Erde 7, 483 (1932).

<sup>10</sup> *B. Steenberg*, Ark. för Kem. Mineral. Geol. B. 12A, Nr. 26 (1938).

<sup>11</sup> *O. Årstad und H. Nowotny*, Z. phys. Chem. Abt. B 38, 356 (1937).

### Die Untersuchung der Dreistoffsysteme.

Die einzelnen Phasen in den so erhaltenen Legierungen wurden jeweils auf Grund von Pulveraufnahmen identifiziert.

*Cr-Mn-P:* Der Röntgenbefund auf dem Schnitt  $\text{Cr}_3\text{P}-\text{Mn}_3\text{P}$  spricht für eine vollkommene Mischreihe zwischen  $\text{Cr}_3\text{P}$  und  $\text{Mn}_3\text{P}$ , da die Probe mit 50 Mol%  $\text{Mn}_3\text{P}$  völlig homogen ist (Abb. 1) und das Röntgenogramm der Probe mit 25 Mol%  $\text{Mn}_3\text{P}$  ebenfalls fast nur die Linien des  $\text{Me}_3\text{P}$ -Gitters zeigt. Eine weitere Legierung, die aus einer Mischung von 75 Mol%  $\text{Mn}_3\text{P}$  und 25%  $\text{Cr}_3\text{P}$  hergestellt wurde, war sicherlich nicht im Gleichgewicht. Diese Probe enthielt nämlich noch praktisch unverändertes  $\text{Cr}_3\text{P}$  und die Phase  $\text{Me}_2\text{P}$ . Die Nichtgleichgewichte werden auf der Manganseite zweifellos durch das Bestehen der stabilen  $\text{Me}_2\text{P}$ -Phase begünstigt, aus der sich nur sehr träge durch peritektische Umsetzung die Phase  $\text{Mn}_3\text{P}$  bildet.

Auf dem Schnitt mit 33,3 At% P lassen die Röntgenogramme der Legierungen mit 75 Mol%  $\text{Mn}_2\text{P}$  nur die Linien des C 22-Typs erkennen. Die Proben mit 25 und 50 Mol%  $\text{Mn}_2\text{P}$  enthalten ebenfalls in der Haupt- sache das C 22-Gitter, daneben erscheinen schwach die Linien einer  $\text{Me}_3\text{P}$ -Phase, die weitgehend mit  $\text{Cr}_3\text{P}$  übereinstimmt. Demnach hat sich hier die Phase  $\text{Cr}_2\text{P}$  nicht gebildet. Da die Gitterkonstanten von  $(\text{Mn}, \text{Cr})_2\text{P}$  bei den Proben mit 25 bzw. 50 Mol%  $\text{Mn}_2\text{P}$  nur sehr ungenau zu bestimmen waren, kann die Grenzkonzentration nicht genauer angegeben werden; sie dürfte nahe 50% liegen. Extrapoliert man nun das Zellenvolumen des  $(\text{Mn}, \text{Cr})_2\text{P}$ -Mischkristalls, so ergibt sich für die fiktive, isotype  $\text{Cr}_2\text{P}$ -Phase:  $V = 107 \text{ \AA}^3$ .

*Cr-Fe-P:* Die auf dem Schnitt  $\text{Cr}_3\text{P}-\text{Fe}_3\text{P}$  liegenden Legierungen mit 25, 50 und 60%  $\text{Cr}_3\text{P}$  sind nach dem Röntgenogramm homogen. Bei einer Probe mit 75%  $\text{Cr}_3\text{P}$  war keine Gleichgewichtseinstellung erreicht; sie enthielt neben einem  $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{P}$ -Mischkristall und einer nicht identifizierbaren Phase noch freies Chrom. Abb. 1 gibt die Volumina der Elementarzellen von  $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{P}$  wieder, aus deren Verlauf auf eine lückenlose Mischreihe geschlossen werden kann. Der Schnitt bei 33,3 At% P ist insofern bemerkenswert, als der Gang der Gittervolumina von  $(\text{Cr}, \text{Fe})_3\text{P}$

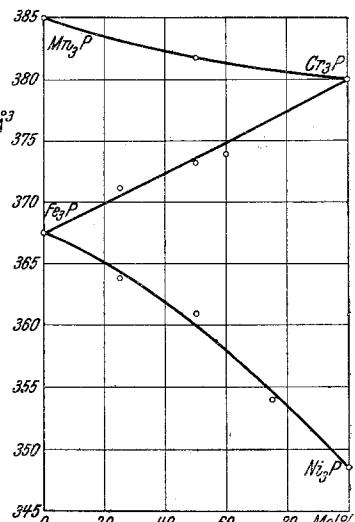


Abb. 1. Verlauf des Volumens der Elementarzelle bei  $\text{Me}_3\text{P}$ -Mischkristallen.

wieder eine fast vollkommene Mischreihe nahelegt, obwohl die zu C 22-isotypen Cr<sub>2</sub>P-Struktur fehlt (Abb. 2). Die Mischkristallgrenze muß nahe Cr<sub>2</sub>P liegen (zwischen 75 und 100 Mol% Cr<sub>2</sub>P).

Die Gitterkonstanten für Fe<sub>2</sub>P mußten neu bestimmt werden, da sich mit den von *G. Hägg*<sup>12</sup> bestimmten Werten stets ein im Vergleich zum Mischkristall viel zu kleines Volumen der Elementarzelle ergab. Wir fanden:  $a = 5,93_0$ ;  $c = 3,45_3$  Å und  $c/a = 0,588_5$ . Vergleicht man die Raumerfüllung bei den verschiedenen isotypen C 22-Gittern, so ist ebenfalls für das Volumen des Elementarkörpers von Fe<sub>2</sub>P ein höherer Wert als der nach Hägg errechnete zu erwarten.

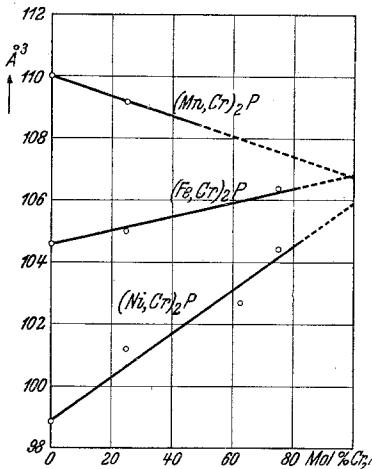


Abb. 2. Verlauf des Volumens der El.-Zelle bei Me<sub>3</sub>P-Mischkristallen.

Für ein im C 22-Typ kristallisierendes (fiktives) Cr<sub>2</sub>P-Gitter kann man nunmehr extrapolierte Werte zugrunde legen:  $a = 5,98$  und  $c = 3,44$  Å. Das entsprechende Volumen der Elementarzelle würde rund 106,7 Å<sup>3</sup> betragen in guter Übereinstimmung mit dem vorhergehenden Wert.

Da einerseits auch die reinen Metalle Chrom und Eisen bei hohen Temperaturen lückenlos ineinander übergehen<sup>13</sup> und die beiden Verbindungen CrP und FeP isotyp sind, hat man für das Dreistoffsysteem Cr-Fe-P bis zu Gehalten von 50 At% P sehr einfache Verhältnisse

zu erwarten. Das Ergebnis bestätigt demnach weitgehend die von *Vogel* und *Kasten* gefundenen Mischkristallreihen Cr<sub>3</sub>P-Fe<sub>3</sub>P und Cr<sub>2</sub>P-Fe<sub>2</sub>P.

*Cr-Ni-P*: Auf dem Schnitt mit 25 At% P gelang es nicht, einwandfreie Legierungen herzustellen. In keinem Fall entsprachen die erhaltenen Proben dem Gleichgewichtszustand. In den Proben mit 25 und 75 Mol% Cr<sub>3</sub>P war noch freies, nicht reagiertes Chrom vorhanden. Die Legierung mit 50 Mol% Cr<sub>3</sub>P bestand aus Me<sub>3</sub>P und einer nicht identifizierbaren Phase. Ob letztere — für eine damit isotyp im System Cr-Fe-P bestehende Phase liegen ebenfalls Anzeichen vor — bei Erreichung des Gleichgewichts stabil ist, muß eingehenderen Untersuchungen vorbehalten bleiben. Da das Röntgenogramm der Legierung mit 25 At% Cr<sub>3</sub>P zweifelsfrei auch das Me<sub>3</sub>P-Gitter erkennen läßt, dürfte auch hier eine merkliche Mischbarkeit Cr<sub>3</sub>P-Ni<sub>3</sub>P bestehen.

<sup>12</sup> *G. Hägg*, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis IV, 7, 26 (1929).

<sup>13</sup> Siehe *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Springer-Verlag, Berlin 1936.

Nach dem Röntgenbefund der Proben auf dem Schnitt  $\text{Ni}_2\text{P}-\text{Cr}_2\text{P}$  liegt wieder eine weitgehende Mischbarkeit vor. Einige schwache Linien des Röntgenogrammes röhren im Falle der Probe mit 75 Mol%  $\text{Ni}_2\text{P}$  von der  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase her; in den Legierungen mit 25 bzw. 50 Mol%  $\text{Ni}_2\text{P}$  ist noch etwas Chrom vorhanden (ungenügende Reaktion). Der Gang des Volumens für das  $(\text{Ni}, \text{Cr})_2\text{P}$ -Gitter geht aus Abb. 2 hervor, wobei für  $\text{Ni}_2\text{P}$  neu bestimmte Gitterkonstanten zugrunde gelegt sind ( $V = 98,8 \text{ \AA}^3$ ). Der Wert bei 25 Mol%  $\text{Cr}_2\text{P}$  ist unsicher. Die Extrapolation des Volumens für ein isotopes  $\text{Cr}_2\text{P}$  führt auf rund  $106 \text{ \AA}^3$ . Als Zellenvolumen für ein im C 22-Typ kristallisierendes  $\text{Cr}_2\text{P}$  ergibt sich aus den drei Extrapolationen:  $V = 106,5 \text{ \AA}^3$ .

**Mn-Fe-P:** Eine Legierung mit 75 Mol%  $\text{Fe}_3\text{P}$  und 25 Mol%  $\text{Mn}_3\text{P}$  ist homogen und besteht aus einem  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{P}$ -Mischkristall, dessen Zellenvolumen mit  $370,8 \text{ \AA}$  nahe dem linear interpolierten Wert liegt. Bei zwei weiteren Proben auf diesem Schnitt war die peritektische Reaktion  $\text{S} + \text{Me}_2\text{P} = = \text{Me}_3\text{P}$  noch nicht abgelaufen. Diese Legierungen enthielten dementsprechend in der Hauptsache einen  $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{P}$ -Mischkristall. Auf dem Schnitt  $\text{Mn}_2\text{P}-\text{Fe}_2\text{P}$  findet man stets das Gitter des C 22-Typs. Die Vermessung der Diagramme macht hier wegen der diffusen Linien einige Schwierigkeiten; jedoch liegen die Durchschnittswerte der Interferenzen des  $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{P}$ -Mischkristalls eindeutig zwischen jenen von  $\text{Mn}_2\text{P}$  einerseits und  $\text{Fe}_2\text{P}$  anderseits. Am Bestehen einer lückenlosen Mischreihe ist, wie Abb. 3 erkennen lässt, nicht zu zweifeln.

**Mn-Ni-P:** Bezüglich des Schnittes bei 25 At% P liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie im vorstehend besprochenen System. Die Probe mit 25 Mol%  $\text{Ni}_3\text{P}$  enthält wieder in der Hauptsache die  $\text{Me}_2\text{P}$ -Phase (C 22-Typ). Dagegen zeigt das Röntgenogramm der Probe gemäß einer Zusammensetzung  $\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{1,5}\text{P}$  neue Linien, die nicht durch Interferenzen von Phasen der Randsysteme erklärt werden können. Da sich die Linien einer einheitlichen, hexagonalen Phase gut zuordnen lassen, scheint hier jedenfalls ein lückenloser Übergang  $\text{Mn}_3\text{P}-\text{Ni}_3\text{P}$  nicht zu bestehen. Die sicherlich nicht im Gleichgewicht befindliche Probe mit 75 Mol%  $\text{Ni}_3\text{P}$  besteht neben einem  $(\text{Mn}, \text{Ni})_2\text{P}$ -Mischkristall (C 22-Typ) aus einer Phase, deren Gitter eng mit der C 22-Struktur zusammenhängt. Möglicherweise handelt es sich hier um ein ähnliches metallisches Trägergitter, jedoch

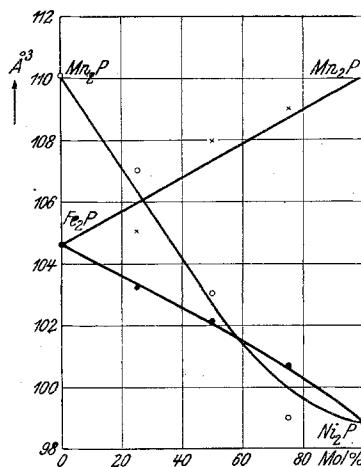


Abb. 3. Verlauf des Volumens der El.-Zelle bei  $\text{Me}_2\text{P}$ -Mischkristallen.

mit weniger als 33,3 At% P. Die Legierungen auf dem Schnitt  $Mn_2P-Ni_2P$  sind praktisch homogen und lassen auf eine lückenlose Mischkristallreihe schließen. Einige schwache Linien röhren hier von der  $Ni_7P_3$ -Phase her. In Abb. 3 sind die Volumina der Elementarzellen von  $(Mn, Ni)_2P$  eingetragen.

**Fe-Ni-P:** Dieses System wurde bis etwa 33,3 At% P mittels thermischer Analyse von *R. Vogel* und *H. Baur*<sup>14</sup> untersucht. Hinsichtlich des Gebietes bei 25 und 33,3 At% P finden sie eine vollkommene Mischbarkeit von  $Fe_3P$  und  $Ni_3P$ , was wir röntgenographisch vollauf bestätigen. Die Röntgenogramme der auf diesem Schnitt liegenden Proben zeigen stets die Linien einer einzigen Phase. Aus Abb. 1 sind die Zellenvolumina von  $(Fe, Ni)_3P$  für 25, 50 und 75 Mol%  $Ni_3P$  ersichtlich. Das Achsenverhältnis  $c/a$  bleibt praktisch ungeändert. Ganz analoge Verhältnisse zeigt der Schnitt  $Fe_2P-Ni_2P$ . Der Röntgenbefund liefert den unmittelbaren Nachweis, daß  $Fe_2P$  und  $Ni_2P$  eine lückenlose Mischreihe bilden. Die Auswertung der hier sehr gut vermeßbaren Linien des C 22-Gitters ergeben den in Abb. 3 dargestellten Gang des Volumens. *Vogel* und *Baur* vermuten eine lückenlose Mischreihe zwischen  $Fe_2P$  und „ $Ni_5P_2$ “, während  $Fe_2P$  nur 30%  $Ni_2P$  lösen soll. Dieses Resultat ist in Anbetracht des strukturellen Aufbaues ganz unwahrscheinlich, denn  $Fe_2P$  und  $Ni_2P$  sind isotype Phasen, dagegen besitzt „ $Ni_5P_2$ “ ein völlig anderes Gitter.<sup>15</sup> Das von den genannten Autoren angegebene Zustandbild muß daher entsprechend dem neuen Befund revidiert werden. Man kann schließen, daß ein glatter Übergang sowohl für das Eutektikum Metall —  $Me_3P$  wie auch für das Peritektikum  $Me_2P +$  Schmelze =  $Me_3P$  besteht. Die Projektionen der Rinnen dürften zur Seite Fe-Ni parallel verlaufende Geraden sein.

### Kupferhaltige Legierungen.

Diese unterscheiden sich von den eben besprochenen Dreistoffsystmen allgemein dadurch, daß bei Kupfer-Phosphor die Phase  $Cu_3P$  nicht zu  $Fe_3P$  isotyp ist und daß keine  $Me_2P$ -Phase besteht.

Im System *Cr Cu-P* zeigen  $Cr_3P$  und  $Cu_3P$  keinerlei gegenseitige Mischbarkeit. Die Legierungen auf dem Schnitt bei 33,3 At% P sind im wesentlichen zweiphasig und enthalten  $Cu_3P + CrP$ . Es bestehen jedoch Anzeichen für die Bildung einer ternären Phase. Ein durch Cu stabilisiertes  $Cr_2P$  mit C 22-Type konnte eindeutig nicht festgestellt werden. Nach den Proben mit 25 At% P im System

*Mn-Cu-P* läßt sich die Löslichkeit zwischen  $Mn_3P$  und  $Cu_2P$  nicht beurteilen, da die peritektische Umsetzung auf der Mn-P-Seite gehemmt wird. Man findet Heterogenität: (C 22-Typ) + Kupfer.

<sup>14</sup> *R. Vogel* und *H. Baur*, Arch. Eisenhüttenwes. 5, 269, 32 (1931).

<sup>15</sup> Der Phase  $Ni_5P_2$  kommt in Wirklichkeit die Formel  $Ni_7P_3$  zu; siehe *H. Nowotny* und *E. Henglein*, Z. physik. Chem. Abt. B 40 281 (1938).

Die Probe mit der Zusammensetzung 25 Mol%  $Mn_3P$  enthält dagegen  $MnP +$  Kupfer + eine ternäre Phase, die mit jener im System Cr-Cu-P isotyp ist. Eine mögliche, aber nicht eindeutige Indizierung führt auf eine hexagonale Zelle mit etwa der gleichen  $a$ -Achse, wie es beim C 22-Typ der Fall ist, aber mit einer rund dreifachen  $c$ -Achse. Im Schnitt bei 33,3 At% zeigt die Probe mit 75 Mol%  $Mn_2P$  fast nur die Linien des C 22-Gitters. Die Auswertung des Röntgenogrammes liefert eine gegenüber  $Mn_2P$  veränderte Zelle ( $V = 109,5 \text{ \AA}^3$ ,  $c/a = 0,575$ ). Da die Probe mit 50 Mol%  $Mn_2P$  außer der Phase  $Cu_3P$  nur mehr ganz wenig von dem  $(Mn, Cu)_2P$ -Mischkristall enthält, dürfte die maximale Löslichkeit etwas unterhalb 25 Mol% „ $Cu_2P$ “ liegen. Damit kann das Volumen eines fiktiven  $Cu_2P$ -Gitters mit C 22-Struktur auf:  $LV = 107 \text{ \AA}^3$  abgeschätzt werden. Die Legierung mit 25 Mol%  $Mn_2P$  besteht im wesentlichen aus  $MnP$  und  $Cu_3P$ .

#### Die Verhältnisse im System

*Cu-Fe-P* entsprechen weitgehend dem eben behandelten. Über den Schnitt bei 25 At% P lässt sich keine Aussage machen. Die Legierung bei 75 Mol%  $Mn_3P$  ist zweiphasig ( $Fe_2P +$  Kupfer). Äußere Merkmale, daß die Reaktion nicht genügend fortgeschritten war, konnten hier nicht beobachtet werden. In der Probe mit 50 Mol%  $Mn_3P$  findet man in der Hauptsache  $Fe_2P$  und  $Cu_3P$ . Für letztergenannte Phase ergeben sich als Gitterkonstanten:

$$a = 6,94_0, c = 7,13_5 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 1,02_8.$$

Der  $a$ -Wert von *B. Steenberg*<sup>10</sup> ist fehlerhaft berechnet. Auf Grund der Zahlentafel, die dieser Autor angibt, errechnet sich ein vollkommen übereinstimmender  $a$ -Wert von 6,940 Å. Zu einem ähnlichen Resultat gelangt auch *H. Haraldsen*<sup>16</sup>. Damit klärt sich auch der nach *Steenberg* berechnete Unterschied zwischen Röntgendichte und pyknometrisch bestimmter Dichte auf.

Bei 33,3 At% P besteht nach dem Röntgenbefund auf der Seite von  $Fe_2P$  eine Löslichkeit, die schätzungsweise rund 20 Mol%  $Cu_2P$  beträgt, da die Probe mit 75 Mol%  $Fe_2P$  weitgehend homogen ist. Die Diagramme der Legierungen mit 50 bzw. 25 Mol%  $Fe_2P$  zeigen in der Hauptsache die Interferenzen von  $Cu_3P$ . Das Zellenvolumen des  $(Fe, Cu)_2P$ -Mischkristalls unterscheidet sich sehr wenig von dem des  $Fe_2P$ . Im System

*Ni-Cu-P* findet man eine hohe Löslichkeit von  $Cu_3P$  in  $Ni_3P$ ; dagegen scheint  $Cu_3P$  nur wenig  $Ni_3P$  aufzunehmen. Die Legierungen mit 50 und 75 Mol%  $Cu_3P$  sind fast homogen und enthalten in der Hauptsache einen  $(Ni, Cu)_3P$ -Mischkristall. Die maximalen Gitterkonstanten des  $(Ni, Cu)_3P$ -Mischkristalls betragen:  $a = 9,02_0$ ,  $c = 4,46_8 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,495$  mit einem Volumen der Elementarzelle von  $363 \text{ \AA}^3$ . Die dazugehörige

<sup>16</sup> *H. Haraldsen*, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 351 (1939).

Homogenitätsgrenze von  $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{P}$  dürfte nahe 50 Mol% liegen. Im Schnitt bei 33,3 At% P besteht ein homogener  $(\text{Ni}, \text{Cu})_2\text{P}$ -Mischkristall, der sich bis etwa 25 Mol%  $\text{Cu}_2\text{P}$  erstreckt. Die beiden anderen Legierungen mit 25 bzw. 50 Mol%  $\text{Ni}_2\text{P}$  sind heterogen. Neben dem  $(\text{Ni}, \text{Cu})_2\text{P}$ -

Mischkristall lässt sich röntgenographisch in der Hauptsache noch das  $\text{Cu}_3\text{P}$ -Gitter erkennen. Als maximale Gitterkonstanten ergeben sich für den  $(\text{Ni}, \text{Cu})_2\text{P}$ -Mischkristall:

$$a = 5,84_5, c = 3,40_8 \text{ \AA}, c/a = 0,58_3.$$

Aus dem sich daraus errechnenden Volumen von 100,7 Å findet man für ein fiktives  $\text{Cu}_2\text{P}$  mit C 22-Struktur ein extrapoliertes Volumen von 106 bis 107 Å<sup>3</sup> in Übereinstimmung mit dem aus  $(\text{Mn}, \text{Cu})_2\text{P}$  ermittelten Werte. Die in der Legierung mit 25 Mol%  $\text{Ni}_2\text{P}$  noch vorhandenen Interferenzen dürften wahrscheinlich einer ternären Phase zukommen.

#### Besprechung der Versuchsergebnisse.

Abb. 4 vermittelt einen Überblick über die Mischbarkeit der  $\text{Me}_3\text{P}$ - und  $\text{Me}_2\text{P}$ -Phase in den untersuchten ternären Phosphorlegierungen. Die isotypen  $\text{Me}_3\text{P}$ -Phasen bilden lückenlose Mischreihen bei Mn-Cr, Cr-Fe, Fe-Ni, dagegen scheint bei den anderen Systemen jeweils eine mehr oder

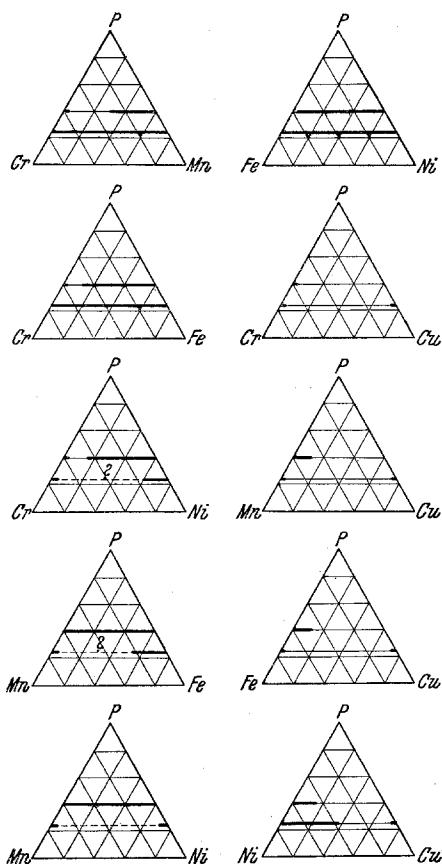


Abb. 4. Darstellung der Mischbarkeit von  $\text{Me}_3\text{P}$  und  $\text{Me}_2\text{P}$ -Phasen.

weniger große Mischungslücke zu bestehen. Wegen der teilweise bestehenden Nichtgleichgewichte bei manchen Proben wollen wir der Tatsache allein, daß offenbar nur die  $\text{Me}_3\text{P}$ -Phasen lückenlos mischbar sind, deren Volumen gerade am nächsten stehen, keine allzu große Bedeutung beimessen. Allerdings fällt auf, daß auch in den Randsystemen der Metalle ähnliche Verhältnisse herrschen, indem bei den Paaren, die im Volumen am wenigsten abweichen, z. B. Cr-Fe und Fe-Ni ein homogener Übergang besteht. Ein solcher ist vermutlich auch bei Mn-Ni möglich;

es bildet sich hier aber die anormale Mischreihe  $\gamma$ -Mn (tetragonal) -Ni (kubisch). Die weitgehende Mischbarkeit der kongruent schmelzenden  $\text{Me}_2\text{P}$ -Phasen ist demnach noch verständlicher, da hier relativ weniger Metallatome austauschen. Die Tendenz zur Mischbarkeit muß in dem Maße zunehmen, als die Konzentration des gleichbleibenden Partners, also Phosphor wächst. Dagegen überrascht die praktisch lückenlose Mischreihe in den Cr-haltigen Systemen, obwohl offensichtlich die isotype  $\text{Cr}_2\text{P}$ -Phase fehlt. Ein genaues Studium dieser Verhältnisse steht noch aus.<sup>17</sup> Die Mischbarkeit der Phosphide in den kupferhaltigen Systemen scheint das gleiche Merkmal aufzuweisen, wonach die Austauschbarkeit der Metallatome symbat geht mit jener, wie sie beim reinen Metallpaar vorliegt. Die lückenlose Mischreihe Ni-Cu macht die hohe Löslichkeit von  $\text{Cu}_3\text{P}$  in  $\text{Ni}_3\text{P}$  bzw. von „ $\text{Cu}_2\text{P}$ “ in  $\text{Ni}_2\text{P}$  verständlich. Dieses Verhalten charakterisiert gleichzeitig die ausgeprägt metallischen Eigenschaften der Phosphide; damit stimmt auch überein, daß erst die darauffolgende phosphorreicher Phase  $\text{MeP}$  in dem für den Übergang von metallischer zu salzartiger Bindung typischen NiAs-Gitter auftritt.<sup>18</sup>

### Zusammenfassung.

Die Schnitte bei 25 und 33,3 At% P in den Dreistoffsystemen Cr-Mn-P, Cr-Fe-P, Cr-Ni-P, Cr-Cu-P, Mn-Fe-P, Mn-Ni-P, Mn-Cr-P, Fe-Ni-P, Fe-Cu-P und Ni-Cu-P werden röntgenographisch untersucht. Es wird das Ergebnis von *Vogel* und Mitarbeitern hinsichtlich der Mischbarkeit von  $\text{Fe}_3\text{P}$ - $\text{Ni}_3\text{P}$  bzw.  $\text{Cr}_3\text{P}$ - $\text{Fe}_3\text{P}$  bestätigt.

Eine solche Mischreihe bilden auch  $\text{Cr}_3\text{P}$  und  $\text{Mn}_3\text{P}$ . Dagegen dürften  $\text{Cr}_3\text{P}$  und  $\text{Ni}_3\text{P}$  nur begrenzt mischbar sein;  $\text{Fe}_3\text{P}$  nimmt mindestens 25 Mol%  $\text{Mn}_3\text{P}$  auf.  $\text{Ni}_3\text{P}$  löst rund 50 Mol% des nicht isotypen  $\text{Cu}_3\text{P}$ , während zwischen den isotypen Phasen  $\text{Mn}_3\text{P}$  und  $\text{Ni}_3\text{P}$  sowie zwischen  $\text{Cr}_3\text{P}$ ,  $\text{Mn}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$  einerseits und  $\text{Cu}_3\text{P}$  keine merkliche Löslichkeit beobachtet wurde.

Lückenlose Mischreihen bilden auch  $\text{Mn}_2\text{P}$ - $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$ - $\text{Ni}_2\text{P}$  sowie  $\text{Ni}_2\text{P}$ - $\text{Mn}_2\text{P}$ . Obwohl keine isotype  $\text{Cr}_2\text{P}$ -Phase gefunden wird, besteht ein praktisch homogener Übergang zwischen  $\text{Fe}_2\text{P}$ - $\text{Cr}_2\text{P}$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}$ - $\text{Cr}_2\text{P}$ .  $\text{Mn}_2\text{P}$  löst rund 50 Mol%  $\text{Cr}_2\text{P}$ ;  $\text{Mn}_2\text{P}$  sowie  $\text{Fe}_2\text{P}$  nehmen jeweils etwa 20 Mol%  $\text{Cu}_2\text{P}$  auf.

<sup>17</sup> Nach den von *Vogel* und *Kasten* angegebenen Schmelzflächen im System Cr-Fe-P muß man annehmen, daß unsere Sintertemperaturen bzw. Sinterzeiten etwas zu niedrig lagen.

<sup>18</sup> Allerdings handelt es sich bei CrP, MnP und FeP um den verzerrten B 31-Typ.