

Untersuchungen im System V—As*.

Von

K. Bachmayer und H. Nowotny.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 30. August 1955.)

Im System V—As konnten bisher mit Sicherheit die Phasen VAs und V₃As nachgewiesen werden. Daneben bestehen Kristallarten nahe der Zusammensetzung „V₂As“. Die Verbindung VAs kristallisiert im *B* 31-Typ mit den Gitterkonstanten: $a = 6,304 \text{ k } X \cdot E$, $b = 5,867 \text{ k } X \cdot E$ und $c = 3,327 \text{ k } X \cdot E$, während die Verbindung V₃As mit der *A* 15-Struktur: $a = 4,74 \text{ k } X \cdot E$ isotyp ist.

Die Arsenide der Übergangsmetalle sind in ihrem strukturellen Aufbau teilweise bekannt. Es bestehen naturgemäß ausgeprägte Analogien zu den Phosphiden und Antimoniden, gelegentlich aber auch zu den Chalkogeniden einerseits und zu den Siliziden andererseits.

Im Mittelgebiet, das heißt um 50 At.-%, ist bei den stärker unedlen Metallpartnern der *B* 1-Typ, sonst der *B* 8-Typ oder eine seiner Abarten zu erwarten. Von den Monoarseniden der 3 *a*-Gruppe kristallisiert LaAs¹ im *B* 1-Typ, während NiAs (*B* 8-Typ) in der 8 *a*-Gruppe der klassische Vertreter dieser Kombinationen selbst ist. Dazwischen liegen die bekannten Monoarsenide TiAs² mit einer Überstruktur des *B* 8-Typs — daneben tritt auch der reine *B* 8-Typ auf — CrAs³, MnAs, FeAs und CoAs⁴ mit der *B* 31-Struktur, einem verwackelten *B* 8-Typ.

Das in dieser Reihe noch fehlende VAs wurde von uns aus reinem Vanadin (99,6%) und reinem Arsen (Fa. Backer, USA) durch Glühen der Pulver bei 850° in evakuierten Quarzampullen hergestellt. Die Abkühlung erfolgte langsam im Ofen.

* Herrn Prof. Dr. A. Klemenc zum 70. Geburtstage zugeeignet.

¹ A. Jandelli und R. Botti, Atti accad. Lincei (Rend.) **25**, 498 (1937).

² K. Bachmayer, H. Nowotny und A. Kohl, Mh. Chem. **86**, 39 (1955).

³ H. Nowotny und O. Årstad, Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 461 (1938).

Wie nachstehende Tabelle 1 zeigt, kristallisiert die Phase VAs im $B\bar{3}1$ -Typ wie das benachbarte CrAs. Als Gitterkonstanten erhält man: $a = 6,304 \text{ k } X \cdot E$, $b = 5,867 \text{ k } X \cdot E$ und $c = 3,327 \text{ k } X \cdot E$. Mit den Parametern von FeAs⁴: $x_V = 0,19$; $y_V = 0,01$; $x_{\text{As}} = 0,58$; $y_{\text{As}} = 0,20$,

Tabelle 1. Auswertung der Pulveraufnahme von VAs
(Cu-K α -Strahlung).

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(110)	—	32,1	—	0,0	(312)	365,5	365,3	sss	0,6
(200)	—	59,6	—	0,0	(132)	384,1	383,7	ss	1,5
(101)	—	68,4	—	0,2	(241)	389,2	388,3	sss	0,6
(020)	—	68,8	—	0,1	(510)	389,7	389,7	sss	0,7
(210)	76,9	76,8	ms	7,0	(430)	—	393,2	—	0,1
(120)	—	83,7	—	0,6	(340)	409,7	409,3	ss	0,5
(111)	85,5	85,6	m	11,5	(322)	—	416,9	—	0,0
(021)	122,6	122,3	s	2,2	(501)	426,0	426,0	ss	0,4
(220)	129,6	128,4	mst	3,9	(232)	427,0	428,4	sss	0,2
(211)		130,3		8,5	(520)	—	441,3	—	0,1
(121)	137,9	137,2	m	8,6	(511)	—	443,2	—	0,0
(310)	151,4	151,3	ss	1,5	(150)	446,0	444,9	ss	0,2
(130)	170,7	169,7	s	2,6	(431)	446,0	446,7	s	2,0
(221)	—	181,9	—	0,1	(402)	—	452,4	—	0,1
(301)	188,1	187,6	s	3,5	(341)	466,9	462,8	ss	0,3
(320)	—	202,9	—	0,7	(412)	466,9	469,6	ss	0,7
(311)	—	204,8	—	0,1	(521)	—	494,8	—	0,0
(002)	213,2	214,0	s	2,6	(103)	—	496,4	—	0,0
(230)		214,4		0,3	(151)	—	498,4	—	0,2
(131)	223,3	223,2	sss	0,9	(042)	501,7	499,2	ss	0,2
(400)	—	238,4	—	0,1	(332)	—	502,9	ss	0,4
(112)	—	246,1	—	0,0	(142)	—	503,1	—	0,4
(410)	256,1	255,6	ss	1,0	(440)	—	513,6	—	0,0
(321)		256,4		0,7	(113)	—	513,6	—	0,6
(231)	—	267,9	—	0,2	(422)	—	521,2	—	0,0
(202)	—	273,6	—	0,0	(530)	—	527,3	—	0,0
(040)	—	275,2	—	0,6	(600)	—	536,4	—	0,1
(022)	—	282,8	—	0,0	(251)	543,6	543,1	ss	1,4
(330)	—	288,9	—	0,3	(242)	—	548,8	—	0,1
(140)	290,3	290,1	ss	0,4	(023)	—	550,3	—	0,2
(212)		290,8		1,6	(610)	—	553,6	—	0,0
(122)	—	297,7	—	0,1	(213)	—	558,3	—	0,4
(420)	—	307,2	—	0,4	(350)	—	564,1	—	0,2
(411)	—	309,1	—	0,2	(123)	566,1	565,2	ss	0,8
(041)	—	328,7	—	0,6	(441)	—	567,1	—	0,6
(240)	—	334,8	—	0,1	(531)	—	580,8	—	0,1
(331)	342,2	342,4	ss	0,0	(512)	—	603,2	—	0,6
(222)		342,4		1,4	(620)	605,7	605,2	ss	0,5
(141)	343,6	343,6	ss	0,3	(611)	607,2	607,2	ss	0,2
(421)		360,7		0,1	(432)	—	607,2	—	0,3

⁴ K. E. Fylking, Ark. Kemi (Mineral. Geol.), Ser. B 11, 48 (1934).

Tabelle 2. Interatomare Abstände in VAs ($k X \cdot E$).

V—V	$\left\{ \begin{array}{l} 3,03 \\ 2,92 \\ 4,25 \end{array} \right.$
V—As	$\left\{ \begin{array}{l} 2,52 \\ 2,69 \\ 2,48 \\ 2,49 \end{array} \right.$
As—As	3,04

ergibt sich auch hier eine vollkommene Übereinstimmung zwischen berechneten Intensitäten und den gefundenen.

Das Studium der in analoger Weise hergestellten Legierungen zwischen VAs und As zeigt, daß unter den gewählten Bedingungen keine As-reichere Phase besteht.

Bei den Arseniden der Übergangsmetalle aus der nächsten und übernächsten langen Periode sind dagegen die Diarsenide gegenüber den MAs-Phasen (M = Metall) stabil. Allerdings gibt es ein solches Diarsenid auch bei Fe—As.

Von den Arseniden, die metallreicher als MAs sind, ist eine Phase der ungefährnen Zusammensetzung M_3As_2 zu nennen, die bei Cr, Mn, Fe und vermutlich auch bei Ni als Hochtemperaturphase oder möglicherweise als metastabile Verbindung auftritt. Diese Kristallarten liefern meist sehr linienreiche und gelegentlich diffuse Röntgendiagramme. Zumeist wird sich der Aufbau vom B 8-Typ herleiten, ähnlich wie dies z. B. auch von den Fe-Chalkogeniden bekannt ist.

Eine geschlossene Gruppe bilden die M_2As -Phasen, von denen Cr_2As^3 , Mn_2As^5 und Fe_2As^6 im C 38-Typ kristallisieren. Ein Ti_2As scheint zu existieren, ist aber mit den genannten Verbindungen nicht isotyp. Bei Co und Ni wurden mehrere metallreichere Phasen nachgewiesen; sie sind aber strukturell noch nicht näher untersucht worden.

In dem Konzentrationsgebiet um „V₂As“ befindet sich auch im System V—As mindestens eine Kristallart. Die in diesem Gebiete erhaltenen Röntgenogramme zeichnen sich ebenfalls durch großen Linienreichtum aus. Eine Aufklärung der hier bestehenden Phasen gelang bisher nicht.

Noch metallreichere Arsenide der Übergangsmetalle wurden bis jetzt nur bei Mn, Co und Ni nachgewiesen, in Übereinstimmung mit einer Regel, daß die Verbindungen der Übergangsmetalle im allgemeinen mit

⁵ H. Nowotny und F. Halla, Z. physik. Chem., Abt. B **36**, 322 (1937).

⁶ M. Elander, G. Hägg und A. Westgren, Ark. Kemi (Mineral. Geol.), Ser. B **12**, 1 (1935).

der 5 b-Gruppe (N, P, As, Sb, Bi) bei den Nitriden metallreiche, gegen die Bismutide zu immer metallärmere und an sich weniger zahlreiche Phasen bilden.

Im Falle des untersuchten Systems V—As fanden wir noch ein V_3As , dessen Röntgendiagramm einwandfrei mit der A 15-Struktur⁷ indiziert und berechnet werden konnte. Dies ist ein höchst bemerkenswerter Zusammenhang, da sich nunmehr die Isotypie auf V_3Si ⁸, V_3Ge ⁹ und V_3As erstreckt; die Phase weist also nicht die M_3P -Struktur auf, die bei Cr, Mo, Mn, Fe und Ni isotyp gefunden wurde. Aus nachfolgender Tabelle 3 errechnet man für die Gitterkonstante $a = 4,74 \text{ kX} \cdot E$.

Tabelle 3. Auswertung der Pulveraufnahme von V_3As (Cr-K α -Strahlung)¹⁰.

Index	$10^8 \cdot \sin^2 \Theta$ gef.	$10^8 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(110)	117,0	116,4	s	5,1
(200)	233,6	232,8	mst	25,9
(210)	290,3	291,0	st	43,7
(211)	348,8	349,2	st	52,1
(220)	—	465,6	—	0,8
(310)	—	582,0	—	1,3
(222)	—	698,4	—	3,0
(320)	756,0	756,6	s	18,5
(321)	814,7	814,8	sst	65,5
(400)	931,2	931,2	m	46,0

Tabelle 4. Interatomare Abstände in V_3As .

Atom	Umgebende Atome	Interatomarer Abstand, $\text{kX} \cdot E$
V	2 V	2,37
	8 V	2,90
	4 As	2,65
As	12 V	2,65

Der Bereich nach dem reinen Vanadin zu wurde vorläufig nicht näher untersucht.

⁷ Sogenannter β -Wolframtyp, jetzt W_3O - bzw. Cr_3O -Typ. Vgl. G. Hägg und N. Schönberg, Acta Crystallogr. (Kopenhagen) 7, 351 (1954).

⁸ H. J. Wallbaum, Z. Metallkunde 31, 362 (1939).

⁹ H. J. Wallbaum, Naturwiss. 32, 76 (1944).

¹⁰ Die schwachen Fremdlinien der in dieser Probe noch vorhandenen As-reichereren Phase wurden fortgelassen.