

Röntgenanalyse des Systems Arsen–Antimon

W. TRZEBIATOWSKI und E. BRYJAK

Mit einer Abbildung im Text

Das Zustandsdiagramm der Arsen–Antimon-Legierungen wurde nach dem thermoanalytischen Verfahren von N. PARRAVANO und P. DE CESARIS¹⁾, sowie von Q. A. MANSURI²⁾ entworfen. Diese Untersuchungen stimmen qualitativ miteinander überein. In dem zur Untersuchung gelangten Bereiche (bis maxim. 80 Gew.-% As) erstarren die Legierungen zu einer kontinuierlich verlaufenden Mischkristallreihe. In der Gegend von 82,5 (PARRAVANO) bzw. 87 Gew.-% (MANSURI) Antimon zeichnen sich die Erstarrungstemperaturen durch ein ausgeprägtes Minimum aus. Wie man aus vielen bekannten Beispielen folgern kann, weist ein derartiges Minimum auf weitere Umwandlungen in der festen Mischphase hin, für welche aber die genannten Forscher thermoanalytisch keine Anzeichen gefunden haben. Andererseits stellte G. KALB³⁾ durch mikroskopische Untersuchungen von Allemontiten, d. h. natürlich vorkommenden As–Sb-Legierungen fest, daß von Allemont (Frankreich) stammende Proben deutlich zweiphasig sind, wogegen Allemontit von Przibram (Tschechoslowakei) eine „gelartige Struktur zweier innig verwachsenen Komponenten“ aufweist. G. KALB ist der Meinung, daß diese Struktur durch Entmischung einer bei hohen Temperaturen stabilen Mischkristallreihe entstanden ist. Ein Beweis dafür bleibt aber noch aus.

Diese Umstände veranlaßten uns, das System **As–Sb** einer eingehenden Röntgenanalyse zu unterwerfen. Es war zu erhoffen, daß auf diesem Wege vielleicht die in der festen Phase langsam verlaufenden Umwandlungen zu erfassen wären, die sonst auf anderem Wege kaum nachzuweisen sind. Andererseits sollte auch die Struktur der Allemontite näher aufgeklärt werden.

¹⁾ N. PARRAVANO und P. DE CESARIS, *Int. Z. Metallographie* 2 (1912), 70.

²⁾ Q. A. MANSURI, *J. chem. Soc. London* 1928, II, 2107.

³⁾ G. KALB, *Metall u. Erz* 23 (1926), 113.

Versuchsordnung

Legierungen wechselnder Zusammensetzung, in einer Gesamtzahl von 20 Proben, wurden aus reinstem Antimon (Kahlbaum) sowie Arsen (Merck) in evakuierten und zugeschmolzenen Hartglasröhren im elektrischen Ofen erschmolzen. Arsen wurde zwecks besonderer Reinigung vorerst noch zweimal unter Hochvakuum sublimiert. Proben mit einem As-Gehalt von über 60% mußten des hohen Dampfdruckes wegen in dickwandigen, evakuierten und abgeschmolzenen Quarzröhren bei 820° erschmolzen werden. Auf diese Weise wurde auch eine Probe von reinem geschmolzenen Arsen bei 850° erhalten und für die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten verwendet. Die Legierungen wurden nach dem Erkalten gepulvert, analysiert, bei 550° homogenisiert und darauf weiteren Wärmebehandlungen in evakuierten und zugeschmolzenen Glasröhren ausgesetzt. Als Glühtemperaturen wurden außer 550° noch 400°, 300° und 200° gewählt, wobei festgestellt wurde, daß die Gleichgewichtseinstellung besonders bei den niedrigen Temperaturen erst nach sehr langdauernden Temperungen erfolgt. Die letzteren wurden im elektrischen Widerstandsofen unter Konstanthaltung der Temperatur innerhalb $\pm 10^\circ$ vorgenommen. Bei 550°, bzw. in manchen Fällen auch bei $\pm 400^\circ$ mußten Maßregeln getroffen werden, um unliebsame Sublimationserscheinungen, besonders bei den As-reichen Proben, zu verhüten. Dies konnte durch Einsetzen der Glasröhren in ein eisernes Rohr, welches guten Temperatenausgleich bewirkte, erreicht werden. Die Abkühlung der Proben erfolgte an der Luft, mit Ausnahme einer gewissen Menge von Proben, welche von 550° ab sehr langsam (etwa 100—150° pro Tag) mit dem Ofen abgekühlt wurden.

Sämtliche Legierungen wurden nach dem Destillationsverfahren¹⁾ zwei- oder dreifach analysiert. Zu diesem Zwecke wurden sie in konzentrierter Salpetersäure gelöst, darauf mit Schwefelsäure abgedampft und in den Destillationsapparat übergeführt, nach Reduktion mit Hydrazinsulfat und Zusetzung von Salzsäure und Borax destilliert. Das Arsentrichlorid wurde darauf in der Vorlage mittels n/10-KBrO₃ titriert.

Von den wärmebehandelten Legierungen wurden Pulveraufnahmen mittels einer Kamera von 57,8 mm Durchmesser ausgeführt. Soweit es die Beschaffenheit der „letzten“ Linien gestattete, wurden auch Rückstrahltaufnahmen in der symmetrischen Fokuskamera (Durchmesser = 86,3 mm) nach SEEMANN ausgeführt. Der Durchmesser der Kamera war durch Aufnahmen mit Diamantpulver als

¹⁾ H. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen (1930), S. 333.

Eichstoff¹⁾ festgesetzt. Als Strahlungsquelle wurde eine SEEMANN-Röhre mit Fe- bzw. Cr-Anode benutzt.

Versuchsergebnisse

Die Gitterkonstanten der Endglieder der Mischkristallreihe, also des Antimons und des Arsens, wurden durch Präzisionsaufnahmen bestimmt. Während pulverisiertes und rekristallisiertes Antimon sehr gute Linienschärfe ergab, war dies beim sublimierten Arsen nicht der Fall. Erst unter Druck geschmolzenes Arsen lieferte die letzten Linien in auswertbarer Schärfe. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Auf eine Extrapolation wurde verzichtet.

Tabelle 1

Fe K-Strahlung r = Rhomboederkante ω = Rhomboederwinkel

	Film Nr.	hkl	a	hkl	c	c/a	r	ω	Dichte röntg.
Sb	196	{ (312) (314) }	4,3000	{ (128) (10,11) }	11,251	2,616 ₅	4,497 ₈	57° 6,5'	6,68
As	273	(300)	3,750	{ (119) (125) }	10,532	2,808	4,123 ₅	54° 4,5'	5,82

Die Übereinstimmung dieser Werte mit den Angaben von E. R. JETTE und F. J. FOOTE²⁾ für Antimon ($r = 4,497_8$ — $\omega = 57^\circ 6,5'$) ist recht gut, wogegen die Werte für Arsen von den Angaben von W. H. WILLOT und E. J. EVANS³⁾ ($r = 4,135$ — $\omega = 54^\circ 7,5'$) ziemlich weit abweichen, dagegen mit den Werten von G. HÄGG und A. G. HYBINETTE⁴⁾ ($r = 4,123$ — $\omega = 54^\circ 6'$) übereinstimmen.

Da nach den thermoanalytischen Untersuchungen⁵⁾ eine kontinuierlich verlaufende Mischkristallreihe bestehen soll, waren an erster Stelle Pulveraufnahmen von möglichst hoch getemperten und schnell abgekühlten Legierungen erwünscht. Als höchste Glühtemperatur war 550° gewählt, doch mußte sie bei einem 80% übersteigenden As-Gehalt aus bekannten Gründen auf 400° erniedrigt werden. Daran schlossen sich weitere Wärmebehandlungen der Legierungen bei 400°, 300° und 200° an.

¹⁾ W. TRZEBIATOWSKI, Roczniki Chem. 17 (1937), 1.

²⁾ E. R. JETTE u. F. J. FOOTE, J. chem. Physics 1 (1933), 753.

³⁾ W. H. WILLOT u. E. J. EVANS, Philos. Mag. J. Sci. 18 (1934), 114.

⁴⁾ G. HÄGG u. A. G. HYBINETTE, Philos. Mag. J. Sci. 20 (1935), 913.

⁵⁾ N. PARRAVANO, DE CESARIS u. Q. A. MANSURI, l. c.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an erschmolzenen und natürlichen Legierungen sind in Tabelle 2—4 zusammengefaßt worden. Insgesamt sind mehr als 200 Aufnahmen ausgeführt worden. Aus Raumersparnis wird aber nur etwa die Hälfte angeführt. Insbesondere wird auf die Wiedergabe aller Aufnahmen, welche an den bei 200° getemperten Proben ausgeführt worden sind, verzichtet, da bei der Mehrzahl dieser Proben sich keine weiteren Besonderheiten ergaben. Sofern nach einer Wärmebehandlung von derselben Probe ein Pulver- sowie ein Rückstrahldiagramm aufgenommen wurde, so fand in der Tabelle nur eine davon ihre Aufnahme. Der Verlauf der Gitterkonstanten der bei übereinstimmender Temperatur d. h. bei 400° homogenisierten Legierungen ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Tabelle 2

Glühtemperatur 550°, Fe K-Strahlung

F = Fokussierungsaufnahme *P* = Pulveraufnahme

Proben Nr.	As At.-%	Glühdauer in Stdn.	Abkühlung in Stdn.	Film Nr.	<i>r</i>	ω	Bemerkungen
11	4,8	144	100	<i>F</i> 280	4,4837	56° 56'	
12	10,7	144	100	<i>F</i> 284	4,4672	56 45	
1	15,3	96	72	<i>F</i> 197	4,4501	56 33	
9	21,3	325	Luft	<i>P</i> 435	4,429	56 24	
9	21,3	96	72	<i>F</i> 199	4,4298	56 24	
21	25,0	325	Luft	<i>F</i> 440	4,425	56 12	
21	25,0	144	72	<i>P</i> 478	4,416	56 28	
14	27,6	280	Luft	<i>P</i> 422	$\alpha = 11,08$	—	Temperung d. β -Phase + 2 Fremmlinien (α)
14	27,6	600	Luft	<i>P</i> 433	4,384	56 12	
2	28,8	325	Luft	<i>F</i> 441	4,4024	56 10	
2	28,8	96	72	<i>F</i> 201	4,4024	56 10	
17	30,9	230	Luft	<i>P</i> 375	4,409	56 8	Glüh-temperatur 500°
17	30,9	144	72	<i>P</i> 477	4,393	56 12	
15	34,9	144	Luft	<i>P</i> 474	4,379	56 9	
15	34,9	93	4	<i>F</i> 320	4,3768	55 59	
3	40,9	325	Luft	<i>P</i> 434	4,354	55 48	Probe 3 aus 300° <i>P</i> 349 ($\alpha + \beta$) → α verwaschene Linien
3	40,9	96	72	<i>F</i> 208	4,3498	55 56	
3	40,9	600	Luft	<i>P</i> 436	4,321	56 11	
16	46,3	93	Luft	<i>P</i> 319	4,323	55 35	
16	46,3	144	72	<i>P</i> 476	4,317	55 59	
4	51,0	335	Luft	<i>P</i> 438	4,315	55 40	
4	51,0	96	72	<i>F</i> 231	4,3007	55 47	
5	56,3	230	230	<i>F</i> 244	4,2807	55 38	
18	66,0	144	Luft	<i>P</i> 475	4,270	55 6	
6	70,7	325	Luft	<i>P</i> 437	4,246	54 55	
6	70,7	230	230	<i>F</i> 246	4,2468	54 48	
19	77,2	282	Luft	<i>P</i> 424	4,218	54 31	
Allemonit } Przibram } desgl.	53,3 53,3	325 237	Luft 230	<i>P</i> 443 <i>P</i> 272	4,282 4,268	55 34 55 28	einphasiger Mischkristall

Tabelle 3

Glühtemperatur 400°, Fe K-Strahlung

F = Fokussierungsaufnahme, P = Pulveraufnahme

Luftkühlung

Proben Nr.	As At.-%	Glühdauer in Stdn.	Film Nr.	r	ω	Bemerkungen
11	4,8	792	F 393	4,4837	56° 56'	Temperung d. β -Phase + 2 Fremmlinien
12	10,7	792	F 394	4,4672	56 45	
1	15,3	792	F 389	4,4501	56 33	
9	21,3	792	F 390	4,4298	56 24	
21	25,0	792	F 412	4,425	56 12	
14	27,6	792	P 396	$a = 11,10$	—	
2	28,8	792	F 397	4,4024	56 10	
17	30,9	792	P 392	4,389	56 15	
15	34,9	792	P 406	4,380	56 7	
3	40,9	792	P 398	4,356	55 56	
3	40,9	792	P 413	4,319	55 43	
				$a = 11,09$	—	Probe 3 aus 300° P 349 ($\alpha + \beta$)
16	46,3	792	P 411	4,325	55 41	
16	46,3	792	P 408	$a = 11,10$	—	Probe 16 a. 300° P 353 (β)
4	51,0	792	F 399	4,3138	55 42	
5	56,3	792	P 402	4,310	55 34	
18	66,0	792	P 404	4,265	55 15	
6	70,7	792	F 400	4,2468	54 48	
19	77,2	792	P 409	4,231	54 29	
8	86,1	792	P 444	4,134	54 8	Rekristall. Stück Pulver (β -Phase)
8	86,1	792	P 401	$a = 11,09$	—	
20	89,5	792	P 410	4,166	54 16	
10	93,0	792	P 403	4,132	54 5	Probe nicht ein- heitl. + 1 Fremmlinie
22	96,7	993	P 467	4,135	54 8	
22	96,7	993	P 468	4,123	54 9	
Allemonit Przibram	53,3	792	P 388	4,289	55 10	
Allemonit	71,4	792	P 391	4,230	54 28	

Aus den angeführten Versuchsdaten ist zunächst zu entnehmen, daß die Existenz einer kontinuierlichen Mischkristallreihe zwischen Arsen und Antimon bestätigt wird. Es ist weiter zu verzeichnen, daß die Gitterkonstanten der Proben Nr. 11, 12, 1 und 9, also bis zu einem Gehalt von 21,3 Atom-% As, von der

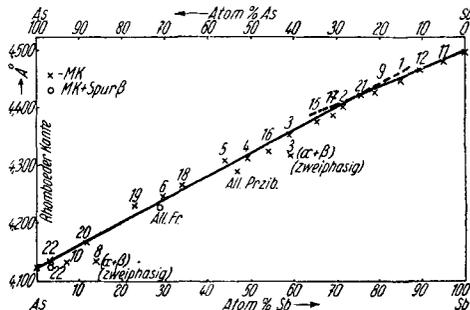


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten der As - Sb Mischkristalle nach Temperatur bei 400°

Tabelle 4
 Glühtemperatur 300°, Fe K-Strahlung
F = Fokussierungsaufnahme, *P* = Pulveraufnahme
 Luftkühlung

Proben Nr.	As At.-%	Glühdauer in Stdn.	Film Nr.	<i>r</i>	ω	Bemerkungen
11	4,8	1703	<i>F</i> 347	4,4837	56° 56'	
12	10,7	1703	<i>F</i> 348	4,4672	56 45	
1	15,3	2113	<i>F</i> 335	4,4501	56 33	
9	21,3	2113	<i>F</i> 336	4,4298	56 24	
21a	25,0	1000	<i>P</i> 420	4,409	56 19	
21b	25,0	1000	<i>P</i> 416	$a = 11,10$	—	(β) } Probe nicht (α) } einheitlich
21b	25,0	1000	<i>P</i> 421	4,289	55 55	
21a	25,0	2460	<i>P</i> 458	4,412	56 13	} <i>P</i> 420 weitere 1460 Std. gegl. β } <i>P</i> 416 und 421 nach Zusammen- mischung weitere 1460 Stdn. gegl. Temperung d. β -Phase
21b	25,0	2460	<i>P</i> 457	$a = 11,09$	—	
14	27,6	1703	<i>P</i> 345	$a = 11,11$	—	}
2	28,8	2113	<i>F</i> 339	4,4024	56 10	
17	30,9	2460	<i>P</i> 459	4,400	56 17	
15	34,9	1560	<i>P</i> 350	4,381	56 8	
3	40,9	550	<i>F</i> 296	4,3509	55 49	} ($\alpha + \beta$) Probe 3 <i>F</i> 296 weitere 1563 Stdn. gegl. (β)
3	40,9	2113	<i>P</i> 349	4,356	55 56	
16	46,3	1560	<i>P</i> 353	$a = 11,08$	—	}
4	51,0	2113	<i>F</i> 342	4,3094	55 38	
5	56,3	550	<i>F</i> 299	4,293	55 29	
18	66,0	2690	<i>P</i> 460	4,270	55 6	verwasch. Linien
6	70,7	1560	<i>F</i> 344	4,2468	54 48	
19	77,2	2690	<i>P</i> 461	4,231	54 29	+ 1 Fremdlinie (β)
8	86,1	2110	<i>P</i> 337	4,134	54 8	} + 1 Fremdlinie (β) verwaschene Linien
20	89,5	2690	<i>P</i> 462	4,174	54 11	
10	93,0	2110	<i>P</i> 338	4,131	54 4	+ 1 Fremdlinie (β)
Allemonit } Przibram }	53,3	2110	<i>P</i> 346	4,289	55 8	} einphasiger Mischkristall diffuse Linien — nicht auswertbar Probe <i>P</i> 334 weit. 2550 Stdn. gegl. β diffuse Linien einphas. MK + 1 Fremdlinie (β)
Allemonit	71,4	2010	<i>P</i> 334	—	—	
Allemonit	71,4	4560	<i>P</i> 456	4,235	54 29	

Glühbehandlung vollständig unabhängig sind. Dagegen weisen die Gitterkonstanten einer weiteren Anzahl von Proben kleine, aber gut nachweisbare und reproduzierbare Änderungen auf, welche bei den entsprechenden Legierungen in einer Abhängigkeit von der Glühbehandlung stehen. In dieser Hinsicht stellen nur die Proben Nr. 2, 15 und 6 eine Ausnahme dar. Die Änderungen in den Abmessungen des Ele-

mentarkörpers lassen sich bei den Proben Nr. 17, 3, 16 und 4 bereits bei den Temperungen von 550° erkennen (Tabelle 2), und zwar bewirkt eine langsame Abkühlung von dieser Temperatur eine Abnahme der Gitterkonstante gegenüber den von derselben Temperatur abgeschreckten Proben. Denselben Verlauf der Gitterkonstanten zeigen die zuletzt genannten Proben, sowie Probe Nr. 5 auch nach langdauernden Glühungen bei 400° , 300° sowie auch 200° auf (Tabelle 3 und 4). Besonders gut ist dies aus dem Verhalten der Probe Nr. 4 zu ersehen (vgl. Tabelle 5), von welcher Rückstrahlaufnahmen in der Fokussierungskamera nach allen Temperungen angefertigt werden konnten.

Tabelle 5

Probe Nr. 4 51,0 At.-% As; Fokussierungsaufnahmen Fe K -Strahlung

Glüh- temperatur	Dauer Stdn.	Abkühlung Std.	Film Nr.	r	ω
550°	96	72	F 231	4,300	$55^{\circ} 47'$
550	335	Luft	F 488	4,3201	55 32
400	792	„	F 399	4,3138	55 42
300	2113	„	F 342	4,3094	55 38
200	1350	„	F 365	4,3054	55 40

Von den As-reicheren Proben zeigt Probe Nr. 18 nur einen Unterschied zwischen der Temperatur bei 550° und 400° , dagegen weist Probe Nr. 6 (70,7 Atom-% As) überhaupt keine Änderungen mehr auf, was durch Präzisionsaufnahmen festgestellt wurde. Die As-reichsten Proben Nr. 19 und 20 zeichnen sich dagegen durch ein entgegengesetztes Verhalten aus. Hier bewirken niedrige Glühtemperaturen (300 und 200°) eine Vergrößerung der Gitterkonstante gegenüber der Einwirkung von höheren Glühtemperaturen (400°). Dies liefert den Beweis dafür, daß die Zunahme der Gitterkonstante, die vorhin beschrieben wurde, nicht etwa durch Sublimation kleiner Mengen von Arsen vorgetäuscht wurde, da sonst dieser Umstand viel mehr bei den As-reichsten Proben ins Gewicht fallen müßte.

Wie weiter aus den Tabellen 2—4 zu entnehmen ist, wurde in einer Anzahl von Legierungen eine Umwandlung festgestellt, welche sich durch die Bildung einer neuen Phase äußert, die wir mit β bezeichnen wollen. Die Umwandlung des Mischkristalls erfolgte bei 300° in den Proben Nr. 21, 3 und 16, wobei Nr. 21 und 16 keine Spuren des Mischkristalls mehr aufwiesen, dagegen Nr. 3 zweiphasig erscheint. Im letzten Falle waren nach 550 Stunden Glühdauer im Pulverdiagramm noch keine Anzeichen einer neuen

Phase nachzuweisen. Die Umwandlung setzte also erst nach weiterer Temperung innerhalb 550—2113 Stunden ein. Im allgemeinen muß hervorgehoben werden, daß diese Umwandlung recht träge erfolgt und öfters ausbleiben kann. So wurden z. B. von Nr. 21 zwei identisch behandelte Proben separat bei 300° insgesamt 2460 Stunden lang geglüht (Tabelle 4). Dabei erfolgte die Umwandlung nur in einer Probe (*b*), blieb aber in der zweiten (*a*) vollständig aus. Andererseits scheint auch eine Pulverisierung der Legierungen einen Einfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit zu haben, da bei Temperungen grob zerkleinerter Proben niemals eine Umwandlung beobachtet werden konnte.

Die Bildung der β -Phase ist noch in einem Falle zu verzeichnen, nämlich in Probe Nr. 14 (22 Gew.-% As), welche durch unerwünschten Zufall beim Tempern eine höhere Temperatur als 550° erreichte. Die Probe sublimierte in zwei Teile, wobei der Rückstand (19,0 Gew.-% = 27,6 Atom-% As) sich einheitlich als β erwies. Desgleichen erfolgte bei Probe Nr. 8 (86,1 Atom-% As) eine teilweise Rekrystallisation während der Temperung bei 400° (792 Stunden) (Tabelle 3), so daß eine grobkörnige Partie und ein loses Pulver hinterblieb. Das letztere erwies sich wieder als reine β -Phase, die erstere als homogener Mischkristall. (Eine Analyse war leider wegen mangelhafter Menge nicht ausführbar.) Außerdem muß hervorgehoben werden, daß Proben Nr. 19 und 10 im Pulverdiagramm eine schwache Linie ($\theta = 17^\circ 45'$) erkennen lassen, welche der β -Phase zugeordnet werden kann [(111) vgl. Tabelle 6], diese Proben erweisen sich also als zweiphasig mit einem großen Überschuß an dem MK. Diese Linie tritt auch bei der Probe Nr. 8 (400°) auf.

Das Pulverdiagramm der β -Phase (Tabelle 6) läßt sich kubisch indizieren. Die aus den intensiven Linien berechnete Gitterkonstante beträgt $a = 5,545 \text{ \AA}$. Eine größere Anzahl schwacher Linien veranlassen aber die Gitterkonstante zu verdoppeln. Da nur ungemischte Indizes zu verzeichnen sind, liegt eine allseitig flächenzentrierte Zelle vor. Der Wert der Gitterkonstante schwankt in den Grenzen von 11,06—11,12 \AA , eine bestimmte Abhängigkeit von der Zusammensetzung bzw. der Wärmebehandlung läßt sich nicht erkennen. Desgleichen führten Dichtebestimmungen (Probe Nr. 16 und 21) zu keiner eindeutigen Feststellung der Atomzahl in der Zelle, wenn eine einfache Atomsstitution angenommen wird.

Die β -Phase kann durch Tempern bei 550° wiederum in den Mischkristall übergeführt werden. Doch erfolgt diese Rückwandlung

Tabelle 6

Probe Nr. 21b, 25,0 Atom-% As. 300°. 2450 Stunden getempert
Pulverdiagramm P 457. Fe K-Strahlung

Lf. Nr.	Int.	Indizes		$\sin^2 \theta$		Lfd. Nr.	Int.	Indizes		$\sin^2 \theta$	
		kleine Zelle	große Zelle	gef.	ber.			kleine Zelle	große Zelle	gef.	ber.
1	ss	111 (β)	222	0,0757	0,0747	14	m	331	662	0,5762	0,5752
2	st	111	222	0,0919	0,0908	15	m	420	840	0,6071	0,6065
3	m	200	400	0,1230	0,1211	16	ss	—	{ 753 }	0,6280	0,6281
4	ss	—	331	0,1468	0,1438				{ 911 }		
5	ss	220 (β)	440	0,2021	0,1994	17	s	—	931	0,6889	0,6886
6	st	220	440	0,2440	0,2422	18	m	422	844	0,7259	0,7266
7	ss	311 (β)	622	0,2759	0,2742				{ 771 }		
8	st	311	622	0,3359	0,3331	19	ss	—	{ 933 }	0,7490	0,7492
9	m	222	444	0,3655	0,3633				{ 755 }		
10	m	—	{ 551 }	0,3875	0,3860	20	m	—	{ 951 }	0,8106	0,8098
			{ 711 }						{ 773 }		
11	s	—	{ 553 }	0,4474	0,4466	21	sst	{ 511 }	10,22	0,8176	0,8176
			{ 731 }					{ 333 }	666		
12	ss	400	800	0,4854	0,4844	22	m	—	953	0,8702	0,8702
13	ss	—	733	0,5090	0,5071						

$$a_{(666)} = 11,105 \text{ \AA}$$

langsam. Eine 280-stündige Temperung der β -Phase (Probe Nr. 14, Tabelle 2) bei 550° läßt erst die ersten Anzeichen einer Umwandlung erkennen. Nach 600 Stunden sind im Pulverdiagramm nur noch die Interferenzen des MK zu erkennen, die allerdings noch stark diffus ausfallen. Die Gitterkonstante dieses MK ist aber um etwa 0,03 Å kleiner als zu erwarten war. Dasselbe wurde bei der Probe Nr. 3 (Tabelle 2) festgestellt.

Wie anfangs erwähnt, wurden auch die natürlichen As-Sb-Legierungen die „Allemontite“ in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen. Insbesondere standen uns Proben von Allemont (Frankreich) sowie von Przibram (Tschechoslowakei) zur Verfügung¹⁾. Pulverdiagramme, deren letzte Linien stark diffus ausfallen, ergaben, daß diese aus rhomboedrischen, zu den erschmolzenen Legierungen analogen Strukturelementen aufgebaut sind. Allemontit von Allemont erwies sich in Übereinstimmung mit G. KALB²⁾ als zweiphasig. Der eine Bestandteil ist ein As-reicher MK, der zweite stellt, nach der Gitterkonstante geschätzt, praktisch reines Arsen dar. Die diffusen

¹⁾ Herrn Prof. M. KAMIEŃSKI danken wir freundlichst für die Überlassung der Proben aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts der T. H. Lwów.

²⁾ G. KALB, l. c.

Linien gestatten nicht, die Gitterkonstante genügend genau festzusetzen, jedenfalls ist der Sb-Gehalt der letzten Phase sehr gering. Die Struktur des Allemontits von Prziham erwies sich dagegen als einphasig und entspricht einem üblichen MK.

Tabelle 7
Pulveraufnahmen von Allemontiten. Fe K-Strahlung

Bezeichnung	As At.-%	Film Nr.	Ergebnis	<i>r</i>	ω
Prziham . .	53,3	P 209	{ einphasiger Mischkristall }	4,275	55° 51'
Allemont . .	71,4	P 274	{ zweiphasiger I Mischkristall II }	4,11 ± 0,01 4,27	53 55 36

Die Allemontite wurden ebenfalls den angeführten Wärmebehandlungen ausgesetzt (Tabelle 2—4). Allemontit (Prziham) erleidet dabei keine nennenswerten Änderungen. Das Pulverdiagramm zeigt nur verbesserte Linienschärfe und eventuell kleine Unterschiede in den Abmessungen der Gitterkonstante. Dagegen verändert Allemontit von Allemont weitgehend seine Struktur. Eine Temperung bei 550° bewirkte sofort eine Sublimation der As-reichsten Phase, was sonst bei entsprechender durchschnittlicher Zusammensetzung noch nicht der Fall ist (Probe Nr. 6). Die Temperung bei 400° führt einen Konzentrationsausgleich zwischen den beiden Strukturelementen herbei. Man erhält einen Mischkristall, dessen Gitterkonstante etwa 70 Atom-% entspricht. Bei 300° geht diese Diffusion in demselben Sinne, aber sehr langsam vor. Nach 2010 Stunden ist das Diagramm überhaupt nicht zu entziffern, nach 4560 Stunden (über 6 Monate) Glühdauer kann es ausgewertet werden, obwohl die Linien immer noch stark diffus ausfallen.

Diskussion

Die angeführten Untersuchungen gestatten, den Aufbau der As-Sb-Legierungen von einem neuen Standpunkte aufzufassen. Einerseits sind dafür die Änderungen der Gitterkonstante des Mischkristalls in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung sowie der Wärmebehandlung maßgebend, andererseits seine Umwandlung, die zur Bildung der β -Phase führt.

Beobachtet man den Verlauf der Gitterkonstante mit der atomaren Zusammensetzung der Legierungen nach einer Temperung bei 400° (vgl. Tabelle 3), so lassen sich drei Intervalle unterscheiden. Das erste reicht von 0 bis etwa 20/25 Atom-% As-Gehalt, das zweite

von da ab bis etwa 70 Atom-% As, das letzte findet mit dem reinen Arsen sein natürliches Ende.

Das erste Intervall (0–20/25 Atom-% As) zeichnet sich durch die vollständige Unabhängigkeit der Gitterkonstanten von der Wärmebehandlung, sowie durch einen ausgezeichneten linearen Verlauf dieser Konstante mit der atomaren Zusammensetzung der Legierungen, aus. Dieses Verhalten liefert den Beweis, daß in diesen Grenzen der Sb-reiche MK bis zu den niedrigsten Temperaturen (200°) erhalten bleibt und somit keine Löslichkeitsgrenzen überschritten werden.

Im zweiten Intervall (20/25–70 Atom-% As) verhalten sich die Legierungen in dieser Hinsicht anders. Der lineare Verlauf der Gitterkonstanten von Legierungen, die bei derselben Temperatur getempert und abgeschreckt worden sind, bleibt zwar im allgemeinen erhalten, doch ist eine Änderung in der Neigung der Graden gegenüber dem ersten Intervall wahrzunehmen (Abb. 1). Weiter tritt auch die im vorangehenden Kapitel beschriebene Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Glüh Temperatur auf. In diesem Intervall erfolgt auch unter Umständen die Umwandlung des MK in die β -Phase. Es steht nahe, die Änderungen der Gitterkonstante mit einer Überschreitung von Löslichkeitsgrenzen und Bildung der β -Phase in Zusammenhang zu setzen.

Die β -Phase, die eine kubische Struktur besitzt, kann nicht eine definierte Zusammensetzung besitzen. Dafür sprechen insbesondere die Pulverdiagramme der Proben Nr. 21 (25 Atom-% As), Nr. 14 (27,6 Atom-%) und Nr. 16 (46,3 Atom-% As) die trotz starker Exponierung nicht die Spur von fremden, insbesondere auch von einem MK stammenden Interferenzen, erkennen lassen. Auch das Verhalten der Probe Nr. 3 (40,9 Atom-% As) nach Tempern bei 300° (vgl. Tabelle 4) spricht dafür. Diese Aufnahme (P 349) zeigt ein Gemisch von MK und β -Phase an, wobei der MK nur kleine Änderungen seiner Abmessungen aufweist. Die β -Phase muß also als eine intermediäre Kristallart von weiterem Existenzbereich angesehen werden. Andererseits ist es merkwürdig, daß die Abmessungen der Elementarzelle nur in engen Grenzen schwanken.

Die Rückwandlung der β -Phase in den Mischkristall erfolgt bei Temperaturen oberhalb 400°, da Pulverdiagramme nach einer Temperung bei dieser Temperatur noch keine Anzeichen von MK-Interferenzen lieferten, die letzten jedoch nach Tempern bei 550° erscheinen. Es muß hervorgehoben werden, daß Nr. 6 eine Mittelstellung zwischen dem II. und III. Intervall einnimmt.

Im dritten Intervall (70—100 Atom-% As) muß mit einer starken Druckabhängigkeit der Gleichgewichtslage gerechnet werden, da Arsen nach den Untersuchungen von W. HEIKE und A. LEROUX¹⁾ bei 812° schmilzt. Diese Legierungen neigen leicht zur Zersetzung durch Sublimation (z. B. Probe Nr. 8) und weisen im Pulverdiagramm öfters die Gegenwart einer gewissen Menge der β -Phase auf, wie dies das Auftreten der (222)-Linie beweist. Da die β -Phase jedenfalls viel Sb-reicher ist, wird verständlich, daß der Mischkristall noch As-reicher wird und dann eine kleinere Gitterkonstante aufweist, wie es dem linearen Verlaufe entsprechen würde.

Von den natürlichen As-Sb-Legierungen reiht sich die Probe von Prziham ohne weiteres in die allgemeine MK-Reihe ein, obgleich die Gitterkonstante etwas kleiner ausfällt, als es ein synthetischer MK derselben Zusammensetzung nach den angewandten Glühtemperaturen aufweisen würde. Im Gegensatz dazu befinden sich die Strukturelemente des Allemontits von Allemont nicht im Gleichgewichte. Das Zustandekommen einer derartigen zweiphasigen Legierung ist mit dem Zustandsdiagramm nicht in Einklang zu bringen. Es mußten bei seiner Entstehung unbekannte Umstände, z. B. andere Druckverhältnisse mitgewirkt haben. Bei 400° und 300° Glühtemperatur macht sich wiederum die β -Phase bemerkbar. Auffallend ist noch die Übereinstimmung der Abmessungen des Sb-reicheren Mischkristalls des Allemontits von Allemont mit dem Mischkristall von Prziham.

Das As-Sb-System befolgt also die allgemeine Regel, daß lückenlose MK-Reihen mit einem Minimum auf der Erstarrungskurve, Umwandlungen in der festen Phase erfahren. Nimmt man die Atomradien der drei rhomboedrischen Halbmetalle, also des As, Sb und Bi in Betracht ($r_{As} = 1,25$, $r_{Sb} = 1,44$ und $r_{Bi} = 1,55$), so ist auch ihre Differenz zwischen As und Sb größer als zwischen Sb und Bi, welche wie bekannt eine einfache lückenlose MK-Reihe bilden, wie dies röntgenographische Untersuchungen²⁾ einwandfrei festgestellt haben. Hingegen können wir von den As-Bi-Legierungen, welche bis jetzt nur thermoanalytisch untersucht worden sind³⁾, feststellen, daß die beiden Komponenten nur eine sehr geringe gegenseitige Löslichkeit aufweisen. Eine Pulveraufnahme einer etwa 20 Gew.-% As enthaltenden Legierung erwies sich nach 100 stündiger

¹⁾ W. HEIKE u. A. LEROUX, Z. anorg. Chem. **92** (1915), 119.

²⁾ W. F. EHRET u. M. B. ABRAMSON, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934), 385.

³⁾ W. HEIKE, Int. Z. Metallographie **6** (1914), 209.

Temperung bei 220° als zweiphasig (Bi- und As-Gitter), wobei die Bi-Phase etwa $0,01 \text{ \AA}$ gegenüber reinem Bi verkleinert war. In diesem Falle ist auch der Atomradienunterschied am größten.

Zusammenfassung

Es wurden 20 Proben vakuumgeschmolzener As–Sb-Legierungen nach verschiedenen Wärmebehandlungen röntgenographisch durch Pulver- und Rückstrahlaufnahmen untersucht. Auf diese Weise wurden auch zwei Proben von Allemontiten (Allemont und Przibram) behandelt und ihre Struktur ermittelt.

Es ergab sich, daß das zur Zeit bekannte Zustandsdiagramm der As–Sb-Legierungen unzureichend ist, um die beobachteten Vorgänge zu erklären. Die Existenz einer lückenlosen MK-Reihe bei höheren Temperaturen konnte zwar bestätigt werden, doch weist der Verlauf der Gitterkonstanten des Sb-reichen Mischkristalls von etwa $20/25$ Atom-% As an Änderungen in der Abhängigkeit von der Wärmebehandlung auf, die nur durch Entmischungs- bzw. Umwandlungsvorgänge zu deuten sind. An mehreren Proben verschiedener Zusammensetzung ($25,0$ – $46,3$ Atom-% As) konnte eine Umwandlung des Mischkristalls in eine neue Phase (β) beobachtet werden. Diese β -Phase kristallisiert regulär im flächenzentrierten Translationsgitter. Aus dem Verhalten der Legierungen muß auf einen weiteren Existenzbereich dieser Phase geschlossen werden. Die Umwandlungstemperatur darf zwischen 400 – 550° liegen.

Von den Allemontiten zeigt die Probe von Przibram ($53,3$ Atom-% As) eine homogene Mischkristallstruktur, die sich in die allgemeine MK-Reihe eingliedert. Dagegen weist die Probe von Allemont ($71,4$ Atom-% As) eine zweiphasige MK-Struktur auf, die sich in dem untersuchten Temperaturintervall (550 – 300°) nicht im Gleichgewichte befindet, sondern durch Diffusion ihre Konzentration zum Ausgleich bringt, wobei wieder ein homogener Mischkristall entsteht.

Dem Vorstand des „Fundusz Kultury Narodowej“ sprechen wir für die Bereitstellung der Mittel zur Anschaffung der Röntgenanlage unseren besten Dank aus.

Lwów (Lemberg), Institut für anorganische Chemie, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1938.