

Zur Kenntnis des Systems Palladium—Kadmium.

Von

H. Nowotny, A. Stempfl und H. Bittner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1951.)

Über dieses System liegen nur wenige Arbeiten vor¹, die sich ausschließlich mit der Cd-reichen Seite beschäftigen. Vor allem wurde die *Hume-Rothery- γ* -Phase ($\text{Pd}_3\text{Cd}_{21}$) untersucht und erst vor kurzem wurden magnetische Messungen in diesem Bereich durchgeführt².

Wir studierten das System thermisch, röntgenographisch, mikrographisch und magnetisch.

Die Herstellung der Legierungen bereitet wegen des niedrigen Siedepunktes von Kadmium beträchtliche Schwierigkeiten. Nur bis ungefähr 30 At.-% Pd konnten Proben im offenen Tiegel unter Schutzsalz erschmolzen werden. Als solches bewährte sich ein eutektisches Gemisch von Kalziumchlorid und Natriumchlorid. Legierungen über 30 At.-% Pd wurden im Kohlerohröfen unter 150 bis 190 Atm. Stickstoffdruck hergestellt³. Jede Probe, im Gewicht von etwa 10 g, wurde zweimal geschmolzen, um eine gute Durchmischung zu erzielen.

Da sowohl beim Legieren im offenen Tiegel wie auch im Druckofen Verluste an Kadmium auftreten, war es notwendig, die Proben zu analysieren. Bei Pd-reichen, unter Stickstoffdruck hergestellten Legierungen konnten die Analysenergebnisse durch Bestimmung der Gewichtsabnahme beim Schmelzen kontrolliert werden. Es ergaben sich dabei Unterschiede, die nur wenige Promille ausmachten.

¹ Eine Zusammenfassung darüber findet man in *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, 1949, Legierungen der Platinmetalle Ru, Rh, Pd, S. 583.

² H. Nowotny und H. Bittner, *Mh. Chem.* 81, 887 (1950).

³ H. Nowotny, E. Bauer und A. Stempfl, *Österr. Bau-Ztg.*, im Druck.

Tabelle I. Ergebnisse der thermischen Analyse.

Konz. in At.-% Cd	Knickpunkte in °C	Haltepunkte in °C
95,2	—	320
92,6	550	320
88,6	600	320
87,4	615	320
85,0	640	—
83,3	650	—
78,9	664	—
75,0	661	—
71,0	660	—

Thermische Analyse im Bereiche von 70 bis 100 At.-% Cd.

Die Effekte der Primärausscheidung sind so gering, daß man bei der üblichen Thermanalyse kaum Knickpunkte wahrnehmen konnte. Daher wurde diese mittels eines Pt/Pt-Ir Differential-Thermoelementes durchgeführt. Die so gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Die Glühung der Proben erfolgte in einem an anderer Stelle beschriebenen Glühröhr³ bei 30 bis 50 Atm. Stickstoffdruck. Die Temperatur lag je nach dem Palladiumgehalt der Legierungen bei:

750 und 550° C (bzw. 400° C)	45 bis 100 At.-% Palladium,
650 „ 400° C	30 „ 55 „ „ „
400 „ 300° C	0 „ 30 „ „ „

Röntgenanalyse.

Für die röntgenographische Untersuchung wurden aus den geglühten Proben durch Feilen bzw. Zerreiben Pulver erzeugt und diese dann bei den ihnen entsprechenden Glühtemperaturen rekristallisiert. Diese Wärmebehandlung beseitigt die Störung des Gitters an der Oberfläche der Kristalle. Es konnten dadurch in den meisten Fällen sehr gute Diagramme erhalten werden, während nicht rekristallisierte Pulver ausnahmslos diffuse Linien lieferten.

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben die Existenz mehrerer intermediärer Phasen, deren Cd-reichste die bekannte γ -Phase ist. Auf der Palladiumseite fanden wir ferner einen ausgedehnten homogenen Bereich (α). Darauf folgt eine δ -Phase im Gebiete von etwa 34 bis 49 At.-% Cd, die über den ganzen Temperaturbereich stabil ist; sodann eine β -Phase zwischen etwa 55 und 64 At.-% Cd, die oberhalb 325° C besteht. Außerdem liegen Anzeichen für die Existenz einer Phase zwischen β und δ bei höherer Temperatur, sowie einer γ -ähnlichen Phase bei etwa 75 At.-% Cd vor.

Die α -Phase. Der mikrographische Befund der Proben deutet auf eine weitgehende temperaturunabhängige Löslichkeit von Kadmium in Palladium hin und ihre röntgenographische Bestimmung führt für folgende Temperaturen: 400, 550 und 750° C stets auf 26,0 At.-% Cd. Bei 1000° C findet man nach dieser Methode 27,5 At.-% Cd. Der Gang der Gitter-

konstanten des Palladium-Mischkristalls in Abhängigkeit vom Kadmiumgehalt geht aus Abb. 1 hervor. Die Bestimmung erfolgte aus dem (422)-Dublett. Die Gitteraufweitung ist streng additiv, wenn man als Cd^[12]-Radius 1,46 (kürzester halber Abstand im Kadmiummetall) an Stelle des üblichen Wertes 1,52 Å einsetzt. Das Aussehen sowie das mechanische Verhalten der Legierungen ist dem des reinen Palladiums recht ähnlich.

Ein schmales heterogenes Feld ($\alpha + \delta$) trennt den Palladium-Mischkristall von der δ -Phase.

Die δ -Phase (PdCd). Diese Kristallart, deren Struktur bereits früher angegeben wurde⁴, stellt quasi eine Fortsetzung des Palladium-Mischkristalls dar; sie unterscheidet sich vom Mischkristall lediglich durch die Ordnung bei 50 At.-%. Im Gegensatz zu dem bekannten Beispiel eines Ordnungs-Unordnungsvorganges: AuCu_{geord.} - AuCu_{ungeord.} dürfte bei PdCd der ungeordnete Zustand bereits in das Gebiet der Schmelze fallen.

Die Auswertung eines Diagramms der δ -Phase mit 49,0 At.-% Cd geht aus der Tabelle 2 hervor.

Als Gitterkonstanten errechnet man daraus: $a = 4,27_7$, $c = 3,61_5$, $k X \cdot E$ und $c/a = 0,845$. Diese Werte sind recht genau, da sie an rekristallisierten Legierungen ermittelt wurden, während die seinerzeitigen⁴ für nicht wärmebehandelte Proben gelten.

Die Intensitätsberechnung stimmt vollkommen mit der Annahme des L₁₀-Typs überein, obwohl man wegen des gleichen Streuvermögens die Ordnung nicht nachweisen kann. Diese ist aber nicht nur wegen der Analogie mit PdZn, PtZn und PtCd mehr als wahrscheinlich, sondern kann aus der Tetragonalität zwingend gefolgert werden. Als bemerkenswert kann der relativ breite Bereich bis gegen die Zusammensetzung Pd₃Cd₂ erwähnt werden, wo die Ordnung zwangsläufig geringer wird. Trotzdem nimmt das Achsenverhältnis c/a nach der Palladiumseite hin weiter ab (Abb. 2). Legierungen im Gebiete der δ -Phase besitzen ebenfalls eine dem Palladium ähnliche Farbe, sind aber hart und spröde.

Bei höherer Temperatur (etwa über 350° C) folgt mit zunehmendem Kadmiumgehalt eine offenbar metastabile Phase, deren Röntgenogramm bis jetzt noch nicht eindeutig identifiziert werden konnte, aber dem δ verwandt zu sein scheint und daher mit δ' bezeichnet sein soll. Die Pulveraufnahme ist linienreicher als die der δ -Phase und hat auch manche Ähnlichkeit mit derjenigen der Hume-Rothery- γ -Phase.

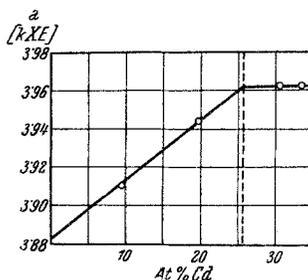


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten im α -Mischkristallbereich. (Proben bei 750° C gegläht.)

⁴ H. Nowotny, E. Bauer und A. Stempf, Mh. Chem. 81, 1164 (1950).

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme mit Intensitätsberechnung für PdCd; Cu—K-Strahlung.

Index	$10 \cdot \sin^2 \Theta$	$10 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.	berechnet
(001)	—	45,2	—	0,0
(110)	—	64,6	—	0,0
β (111)	88,9	89,2	mittelstark	—
(111)	110,3	109,8	sehr stark	61,4
(200)	129,1	129,2	stark	24,4
(201)	—	174,4	—	0,0
(002)	180,6	180,8	mittelschwach	7,1
β (220)	209,7	210,8	sehr schwach	—
(112)	—	245,4	—	0,0
(220)	259,1	258,4	mittelschwach	7,9
β (311)	301,4	300,5	schwach	—
(221)	—	303,6	—	0,0
(202)	310,3	310,0	mittelstark	11,1
(310)	—	323,0	—	0,0
β (222)	358,8	358,2	sehr schwach	—
(311)	368,0	368,2	stark	16,7
β (113)	385,8	385,0	sehr schwach	—
(003)	—	406,8	—	0,0
β (400)	423,5	422,0	sehr schwach	—
(222)	439,9	439,2	mittelschwach	6,5
(113)	472,1	471,4	mittelschwach	5,8
(312)	—	503,8	—	0,0
(400)	517,5	516,6	schwach	2,7
(203)	—	536,0	—	0,0
(401)	—	562,0	—	0,0
β (402)	567,9	569,0	sehr schwach	—
(330)	—	581,4	—	0,0
β (313)	595,4	595,0	schwach	—
(331)	626,9	626,6	mittelschwach	4,8
(420)	647,0	646,0	mittelschwach	4,8
(223)	—	665,2	—	0,0
β (422)	675,1	675,0	schwach	—
(421)	—	691,2	—	0,0
(402)	697,8	697,6	mittelschwach	5,0
β (511) }	722,3	722,0 }	sehr schwach	— }
(004) }				
(313)	729,3	729,8	mittelstark	10,4
(332)	—	762,2	—	0,0
(114)	—	787,8	—	0,0
β (333)	805,8	806,0	sehr schwach	—
(422)	826,0	826,8	mittelstark	12,6
(510)	—	839,8	—	0,0
(204)	850,5	852,4	mittelschwach, diffus	7,2
(511)	884,1	885,0	stark, diffus	16,1
(403)	—	923,6	—	0,0
β (531)	933,4	934,0	schwach	—

Die β -Phase. Nach höheren Cd-Gehalten zu bildet sich über 325°C die *Hume-Rothery*- β -Phase mit einem merklich ausgedehnten Bereich (Abb. 3). Die Auswertung einer Pulveraufnahme mit 58,8 At.-% Cd ergibt eindeutig eine krz. Struktur mit: $a_w = 3,24_7 k X \cdot E$ (siehe Tabelle 3). Für eine Zusammensetzung Pd_2Cd_3 würde die Valenzelektronenkonzentration von etwa $3/2$ resultieren, wenn man an Stelle der Nullwertigkeit die plausible Annahme von 0,6 Valenzelektronen für Palladium trifft, ein Wert, der sich für Nickel und Palladium nach der Theorie von *Mott* und *Jones*⁵ errechnet, aber auch experimentell aus magnetischen

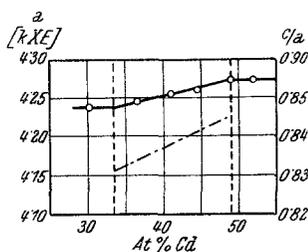


Abb. 2. Verlauf der a -Werte und des Verhältnisses c/a (---) im Bereich der δ -Phase. (Proben bei 750°C gegläht.)

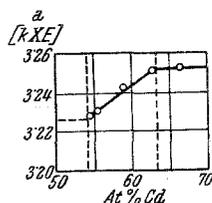


Abb. 3. Verlauf der a -Werte im Bereich der β -Phase. (Proben bei 850°C gegläht.)

Messungen⁶ bestätigt wird. Eine interessante Beobachtung macht man bei dem Zerfall der β -Kristallart. Bei diesem stellt man einmal im Gefüge sichtbare, sehr feindisperse Ausscheidungen fest; zum anderen zeichnet sich das Pulverdiagramm dadurch aus, daß fast alle Reflexe bis auf die (222)-Linie verbreitert sind. Derartige Erscheinungen werden gelegentlich bei Ordnungen über größere Entfernungen⁷ oder bei fehlgeordneten Strukturen angetroffen⁸. Die Legierungen der β -Phase fallen vor allem durch ihre gelbe Farbe auf und sind merklich weicher als jene, die hauptsächlich die δ -Phase enthalten.

Einwandfrei steht bei hohen Temperaturen das Zweiphasengebiet $\beta + \gamma_1$ (γ -ähnliche Kristallart) fest, während bei 400°C bereits neben β eine weitere γ -ähnliche Phase, bzw. unter 325°C neben δ diese γ -ähnliche Kristallart, mit γ' bezeichnet, auftritt. Die Gefügebilder, die γ_1 enthalten, sind typisch infolge des Auftretens von Mikrorissen, die durch innere Spannungen hervorgerufen werden und welche ihrerseits offenbar durch

⁵ *N. F. Mott* und *H. Jones*, *The Theory and Properties of Metals and Alloys*. Oxford: Clarendon Press. 1936.

⁶ Vgl. etwa *W. Klemm*, *Magnetochemie*. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1936.

⁷ Vgl. etwa *H. Lipson*, *Nature* (London) **157**, 124 (1946).

⁸ *H. Jagodzinski*, *Acta Cryst.* **2**, 201 (1949).

teilweises Ausdampfen des Kadmiams entstehen (Abb. 4). Eine Probe mit 75,0 At.-% Cd ist heterogen und zeigt neben der charakteristischen γ_1 -Phase noch die dazu verwandte γ' -Phase. Eine nähere Aufklärung dieser γ' -Phase wurde aber nicht vorgenommen.

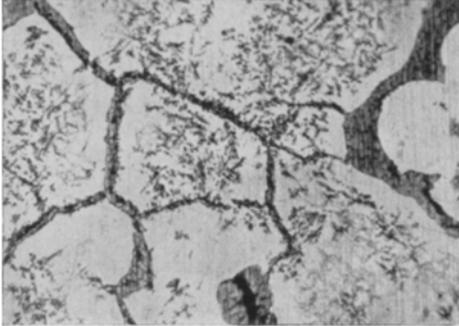


Abb. 4. Gefügebild aus dem heterogenen Feld $\beta + \gamma_1$, 66,5 At.-% Cd. (400fache Vergrößerung.)

Die γ -Phasen. Die eigentliche (einfache) γ -Phase liegt bei ungefähr 82 At.-% Cd. Die Linienmuster von γ und γ_1 sind in Abb. 5 einander gegenübergestellt. Die beiden unterscheiden sich charakteristisch im Abstand zweier Linien, die in der γ -Phase mit $\Sigma h^2 = 146$ und 150 indiziert sind. Ferner ergeben sich merkliche Differenzen in den Intensitäten der Linien, die

bei der einfachen γ -Phase bei $\Sigma h^2 = 46, 128$ und 162 liegen. Im übrigen deutet eine rohe Indizierung des γ_1 -Diagramms auf das Bestehen zahlreicher Reflexe mit ungerader Indexsumme hin, wie überhaupt diese Phase eine geringere Symmetrie als γ aufweisen dürfte. Die Gitterkonstanten betragen für γ_1 (78,0 At.-% Cd): $a = 9,91_5$ und für γ (82,5 At.-% Cd): $a = 9,94_0 k X \cdot E$.

Die γ -Phase läßt sich einwandfrei mit einer kubisch-raumzentrierten Translationszelle indizieren und entspricht weitgehend der üblichen *Hume-Rothery- γ* -Phase, obwohl ihre Zusammensetzung gegenüber $\text{Pd}_3\text{Cd}_{21}$ nach der Kadmiumseite hin abweicht. Mit Rücksicht auf die bereits bei der β -Phase diskutierten Verhältnisse über die Valenzelektronenkonzentration wäre jedoch die Zusammensetzung $\text{Pd}_3\text{Cd}_{14}$; gemäß einer V. E. K. = 21/13 durchaus plausibel. Es hat sich gezeigt, daß mehrere γ -artige Phasen eine gegenüber der einfachen γ -Zelle verdoppelte Kantlänge besitzen. Bei der vorliegenden γ -Phase kann es sich möglicherweise um eine derartige Struktur handeln. Es ist bemerkenswert, daß im eng benachbarten System Ni—Zn ebenfalls neben der gewöhnlichen Phase noch eine γ_1 -Phase vorhanden ist, die sich aus γ bildet. Übereinstimmend liegen beide komplizierter aufgebauten Strukturen auf der Seite des Metalles I. Art.

γ ist ferner von γ_1 dadurch zu unterscheiden, daß es nicht die für γ_1 charakteristischen Spannungsrisse zeigt.

Mikrographisch ergibt sich schließlich das heterogene Gebiet $\gamma + \text{Kadmium-Mischkristall}$ als völlig gesichert. Die gleichfalls mikrographisch bestimmte Löslichkeit von Palladium in Kadmium liegt bei

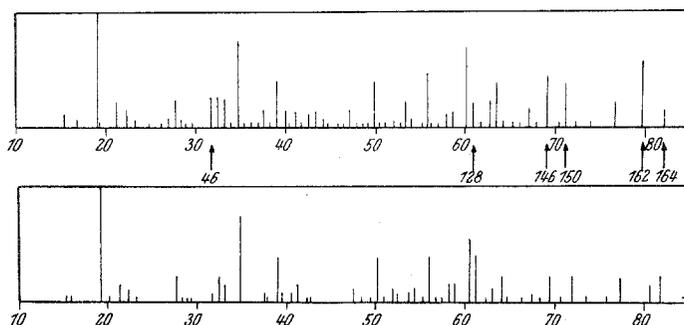


Abb. 5. Linienmuster der γ - und γ_1 -Phase. (γ : oberes Diagramm.)

0,35 At.-% in guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur angegebenen Wert. (Als Ätzmittel wurde eine Lösung von 6 Teilen konz. Salzsäure und 1 Teil Perhydrol, verdünnt mit der gleichen Menge Alkohol, verwendet.)

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme mit Intensitätsberechnung für die β -Phase (58,8 At.-% Cd). Cu—K-Strahlung.

Index	$10 \cdot \sin^2 \Theta$	$10 \cdot \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beobachtet	berechnet
(100)	—	56,0	—	0,0
β (110)	90,9	91,2	mittelschwach	—
(110)	112,5	111,9	sehr stark	9,2
(111)	—	167,9	—	0,0
β (200)	184,0	183,0	schwach	—
(200)	224,0	223,8	mittelstark	1,6
β (211)	274,5	273,8	mittelschwach	—
(210)	—	279,7	—	0,0
(211)	336,4	335,7	stark	4,2
β (220)	365,5	365,2	schwach	—
(220)	447,7	447,6	mittelstark	1,0
β (310)	455,6	456,0	schwach	—
(300) }	—	503,5	—	0,0
(221) }	—			
β (222)	546,2	549,0	sehr schwach	—
(310)	560,1	559,5	mittelstark	1,5
(311)	—	615,5	—	0,0
β (321)	639,5	639,0	schwach	—
(222)	671,0	671,4	mittelschwach	0,5
(320)	—	727,4	—	0,0
(321)	782,5	783,3	stark	3,3
β (330)	821,4	821,0	sehr schwach	—
(400)	895,6	895,2	mittelschwach, diffus	0,6
β (420)	912,6	913,0	sehr schwach	—
(410) }	—	915,1	—	0,0
(322) }				

Die magnetischen Messungen wurden auf einer magnetischen Waage, System Weiß-Foex⁹, an bei 750° C geglühten Proben ausgeführt. Im Gebiet der α -Phase nimmt der Paramagnetismus vom reinen Palladium an rasch ab und die Legierungen, bestehend aus der anschließenden δ -Phase, sind diamagnetisch. Dieser Befund ergibt sich auch für bei 300° C geglühte Proben.

Stark paramagnetisch ist dagegen die β -Phase. Innerhalb ihres homogenen Bereiches nimmt der Paramagnetismus mit steigendem

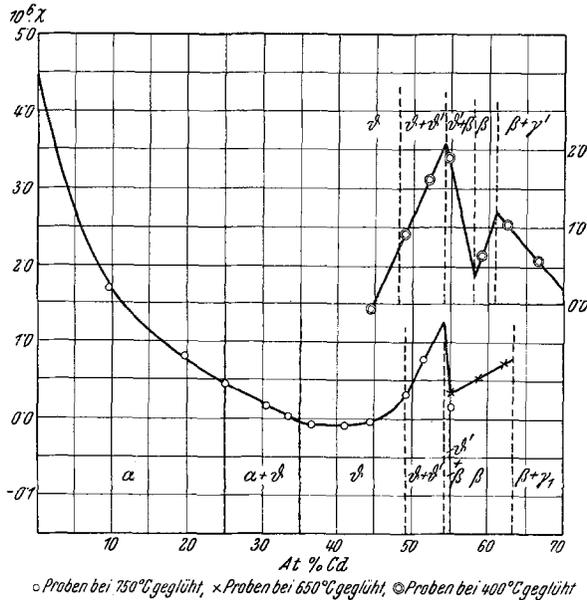


Abb. 6. Ergebnis der magnetischen Messungen in den Bereichen der α -, δ - und β -Phase.

Palladiumgehalt ab. Es wäre nun anzunehmen, daß die Suszeptibilität im anschließenden heterogenen Gebiet $\beta + \delta$ bis zum Diamagnetismus der δ -Phase abnimmt. Dies ist aber nicht der Fall. Bei einer Konzentration von 54 At.-% Cd erreicht der Paramagnetismus einen Betrag, der den Höchstwert im homogenen β -Gebiet beträchtlich übersteigt (Abb. 6). Dies spricht für die Existenz einer weiteren paramagnetischen Phase, für die auch röntgenographische Hinweise bestehen. Diese Erscheinung findet sich sowohl bei Proben, die bei 400° C geglüht wurden, wie auch bei solchen, wo die Wärmebehandlung bei 750° C bzw. 650° C stattfand. Die hier keineswegs vollständig aufgeklärten Verhältnisse bedürfen weiterer Untersuchungen. Es ist recht wahrscheinlich, daß

⁹ Über eine verbesserte Konstruktion wird in dieser Zeitschrift noch berichtet werden.

die β -Phase bei tieferer Temperatur, jedoch oberhalb der Zerfallstemperatur eine Ordnungsumwandlung erleidet, die den Paramagnetismus verstärkt. Es sei erinnert, daß dabei ein Gitter vom $D0_3$ -Typ entstehen könnte, doch läßt sich wegen fast gleichen Streuvermögens von Pd und Cd die eventuelle Ordnung nicht ohne weiteres beobachten. Daß die Zusammensetzung von A_3B etwas abweicht, ist nicht schwerwiegend.

Im Zusammenhang damit ist die Beobachtung interessant, wonach wir in diesem Gebiete neben Paramagnetismus auch diamagnetische Legierungen gefunden haben. Dies hängt offensichtlich vom Reinheitsgrad ab, jedoch nicht in der Weise, daß durch Verunreinigungen unmittelbar paramagnetische Werte vorgetäuscht werden, sondern daß durch die Beimengungen der Paramagnetismus der β -Phase sehr stark beeinflußt wird. Die Wirkung dieser Verunreinigungen, die maximal bis 0,05% gehen, beruht vermutlich auf der Stabilisierung des oben erwähnten Ordnungszustandes.

Für die γ -Phase konnten die schon früher gefundenen Werte bestätigt werden². Auffallend ist, daß im Gebiete $\gamma_1 + \beta$ anschließend an die

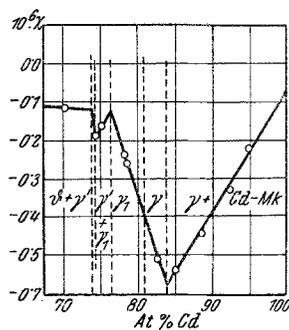


Abb. 7. Ergebnis der magnetischen Messungen im Bereich der γ -Phasen. (Proben bei 300° C gegläht.)

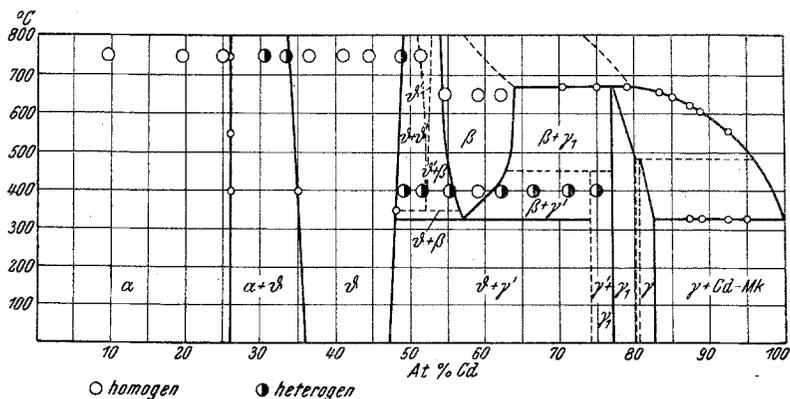


Abb. 8. Zustandsdiagramm Palladium—Kadmium.

γ_1 -Phase der Diamagnetismus zunächst erhalten bleibt und erst im Gebiete von ungefähr 70 At.-% Cd ein Sprung zu paramagnetischen Werten erfolgt. Diese Tatsache läßt den Schluß zu, daß sich hier eine weitere diamagnetische Phase befindet (Abb. 7). Auch röntgenographisch

und mikrographisch bestehen zweifelsfreie Hinweise für die Existenz dieser γ' -Phase.

Auf Grund aller durchgeführten Untersuchungen ergibt sich für das System Palladium—Kadmium folgendes, in Abb. 8 wiedergegebenes Zustandsdiagramm.

Diese Darstellung bezieht sich auf Normaldruck, das heißt, daß wir dabei die Gleichgewichtsverhältnisse über dem Siedepunkt des Kadmioms nicht festlegen. Die Berücksichtigung der Dampfphase würde naturgemäß zu einem komplizierteren Diagramm führen. Es wurde daher keine thermische Analyse bei Temperaturen über 750°C ausgeführt. Die Aufstellung eines Diagramms bei hohen Drucken lag nicht in unserer Absicht.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe mikroskopischer, röntgenographischer und magnetischer Untersuchungen konnten die Gleichgewichtsverhältnisse in dem System Palladium—Kadmium weitgehend aufgeklärt werden. Palladium löst bis maximal 26 At.-% Cd bei 750°C . Mit steigendem Kadmiumgehalt konnten folgende intermediäre Phasen festgestellt werden: Eine tetragonale Phase δ mit einem homogenen Bereich von 34 bis 49 At.-% Cd bei 750°C , die im $L1_0$ -Typ kristallisiert. Bei ungefähr 60 At.-% Cd wurde eine kubisch-raumzentrierte Struktur festgestellt, die unter 325°C in $\gamma' + \delta$ zerfällt. Die schon bekannte *Hume-Rothery*- γ -Phase liegt in dem Bereich von 80 bis 82 At.-% Cd. Außerdem existieren noch zwei weitere γ -ähnliche Strukturen, γ_1 und γ' , die sich an der Palladiumseite an γ anschließen. Es liegen Anzeichen dafür vor, daß bei höherer Temperatur zwischen δ und β noch eine δ' -Phase auftritt, die sowohl zur γ - wie auch zur δ -Struktur verwandt zu sein scheint.

Die Gitterkonstanten der kristallographisch eindeutigen Strukturen und ihr Verlauf mit der Konzentration werden angegeben. Die magnetischen Messungen bestätigen den anomalen Diamagnetismus bei der γ -Phase. Die Legierungen der δ -Phase sind schwach diamagnetisch, während die β - und δ' -Phase paramagnetisches Verhalten zeigen.