

## Weitere magnetische Messungen an Hume-Rothery- $\gamma$ -Phasen.

Von  
H. Bittner und H. Nowotny.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Juli 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> konnte gezeigt werden, daß zahlreiche Hume-Rothery- $\gamma$ -Phasen\* anomal diamagnetisch sind. Es ergab sich dabei ein Zusammenhang zwischen dem Mindestwert der Volumenssuszeptibilität und dem Atomgewicht der Partner sowie die Tatsache, daß dieser Mindestwert stets auf der Seite des Metametalls liegt. Diese Erscheinung steht mit dem besonderen Charakter der Brillouinzone dieser Phasen in Beziehung; eine Erklärung kann auf Grund des Bandmodells der Elektronentheorie gegeben werden.

Mit Hilfe der von einem von uns<sup>2</sup> beschriebenen magnetischen Apparat, die gegenüber der zuerst benutzten einige Verbesserungen erfuhr, wurden nunmehr weitere Messungen an Legierungen mit H.-R.- $\gamma$ -Phasen durchgeführt. Von den seinerzeit untersuchten Systemen wurden inzwischen die Paare Pd—Zn(Cd), Pt—Zn(Cd) noch wesentlich genauer erforscht; was die magnetischen Suszeptibilitäten angeht, stimmen diese weitgehend mit den früher ermittelten Werten überein<sup>3</sup>. Es verblieben noch einige Systeme mit Hg bzw. mit den 3wertigen Metametallen als B-Partner. Wegen des komplizierten Aufbaues des  $\gamma$ -Gebietes bei Cu—Al<sup>4</sup> wurde dieses Paar nochmals eingehend magnetochemisch studiert.

---

<sup>1</sup> H. Nowotny und H. Bittner, Mh. Chem. **81**, 887 (1950).

\* Im folgenden mit H. R.- $\gamma$ -Phasen bezeichnet.

<sup>2</sup> H. Bittner, Mh. Chem. **82**, 978 (1951).

<sup>3</sup> H. Nowotny, A. Stempfl und H. Bittner, Mh. Chem. **82**, 949 (1951). — H. Nowotny, E. Bauer und A. Stempfl, *ibid.* **82**, 1086 (1951). — H. Nowotny, E. Bauer, A. Stempfl und H. Bittner, *ibid.* **83**, 222 (1952).

Die aus Reinmetallen hergestellten Proben wurden, soweit notwendig, chemisch analysiert und gefügeanalytisch untersucht; die einzelnen Phasen wurden röntgenographisch bestimmt bzw. identifiziert.

Meßergebnisse.

1. Kupfer—Aluminium.

Dieses System ist insofern bemerkenswert, als hier neben der eigentlichen H.-R.- $\gamma$ -Phase noch eine Reihe von  $\gamma$ -ähnlichen Kristallarten auftritt, die seit der röntgenographischen Analyse durch A. J. Bradley, A. J. Goldschmidt und H. Lipson<sup>5</sup> eindeutig unterschieden werden können. Es gibt in diesem Bereich folgende Phasen:  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\zeta$ ,  $\eta_2$  und  $\eta_1$ ; davon sind  $\gamma$ ,  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  recht nahe verwandt.  $\gamma$  ist die typische H.-R.- $\gamma$ -Phase.

Die Legierungen wurden teils unter Schutzsalz, teils in evakuierten Quarzampullen erschmolzen. Sie wurden anschließend 24 Stdn. bei 750° und endlich 100 Stdn. bei 500° getempert. Legierungen folgender Konzentrationen gelangten zur Messung: 12,1; 15,5; 16,0; 16,9; 17,9; 18,0; 20,3; 20,4; 21,7; 23,2 und 26,1 Gew. % Al. Es sei ausdrücklich erwähnt, daß die Herstellung von Legierungen bestimmter Zusammensetzung einerseits wegen des Abbrandes, andererseits aber auch in abgeschlossenen Röhren wegen des Seigerns auf Schwierigkeiten stößt. Aus den magnetischen Messungen bekommt man den in Abb. 1 wiedergegebenen Verlauf der Suszeptibilitäten.

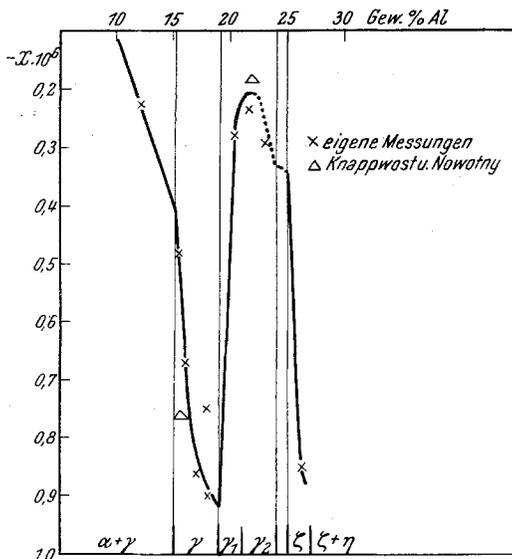


Abb. 1. Suszeptibilitätsverlauf in den  $\gamma$ -Phasen von Cu—Al.

Abb. 1. Suszeptibilitätsverlauf in den  $\gamma$ -Phasen von Cu—Al. Es sei ausdrücklich erwähnt, daß die Herstellung von Legierungen bestimmter Zusammensetzung einerseits wegen des Abbrandes, andererseits aber auch in abgeschlossenen Röhren wegen des Seigerns auf Schwierigkeiten stößt. Aus den magnetischen Messungen bekommt man den in Abb. 1 wiedergegebenen Verlauf der Suszeptibilitäten.

An das heterogene Gebiet  $\alpha + \gamma$  schließt sich der starke Abfall der typischen H.-R.- $\gamma$ -Phase an, wobei, wie erwartet, mit zunehmendem Gehalt an Al der Mindestwert der Suszeptibilität erreicht wird. Mit

<sup>4</sup> A. Knappwost und H. Nowotny, Z. Metallkunde **33**, 153 (1940).

<sup>5</sup> J. Inst. Met. **63**, 149 (1938).

Rücksicht auf den Übergang  $\gamma \rightarrow \gamma_1$  dürfte das Minimum den Betrag von  $-0,9 \cdot 10^{-6}$  nicht wesentlich unterschreiten. Überraschenderweise steigt anschließend der Suszeptibilitätswert trotz der geringfügigen Gitteränderung  $\gamma \rightarrow \gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  sehr stark an; die  $\gamma$ -ähnlichen Phasen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  sind nicht deutlich anomal diamagnetisch. Nicht völlig geklärt ist die Zuordnung der Legierungen bis 23 Gew% Al in bezug auf  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ . Die Röntgenogramme dieser Legierungen zeigen das Linienmuster einer Art Mischung von  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ , obwohl ein derartiges heterogenes Feld ausgeschlossen sein soll. Es sieht aber eher aus, als ob mit steigendem Al-Gehalt zuerst die Kristallart von  $\gamma_2$  und dann erst die von  $\gamma_1$  auftreten würde<sup>6</sup>. Tatsächlich ist auch  $\gamma_2$  dem  $\gamma$  ähnlicher als  $\gamma_1$ . In vollkommener Übereinstimmung mit diesem Befund, sowohl magnetisch als auch röntgenographisch, stehen die Untersuchungen von *G. A. Knappwost* und *H. Nowotny*<sup>4</sup>, deren Ergebnisse in das Diagramm ebenfalls mitaufgenommen wurden. Die Interferenz mit  $\Sigma h^2 = 98$  ist bei den Proben mit 20,3 und 20,4% Al kaum schwächer als die folgende Interferenz, während dies bei der Legierung mit 21,7 bzw. 22,0 (nach *Knappwost* und *Nowotny*) eindeutig der Fall ist. Dagegen kann man einen Unterschied zwischen diesen Diagrammen und dem des  $\gamma$  klar beobachten. Es ist recht wenig wahrscheinlich, daß dies durch Konzentrationsverschiebungen erklärt werden kann.

Eine Legierung mit 23,2% Al ist, im Gegensatz zu den erwähnten Proben, im Gefüge zweiphasig und enthält auch nach röntgenographischen Befunden neben  $\gamma_2$  die Kristallart  $\zeta$ ; die darauf folgende Probe mit 26,1 Gew.% Al zeigt Homogenität ( $\zeta$ ).

Interessant ist nun der neuerliche Abfall der magnetischen Suszeptibilität bis auf fast  $-0,85 \cdot 10^{-6}$ .

Demnach beeinflussen ganz geringfügige elektronische Unterschiede die Art des Diamagnetismus in solchen  $\gamma$ -Phasen sehr stark.

Messungen mit noch höheren Al-Konzentrationen wurden nicht mehr durchgeführt.

## 2. Kupfer—Indium.

Von den zu Cu—Al homologen Systemen konnte nur das mit Indium untersucht werden. Leider war das zur Verfügung stehende Indiummetall nicht ganz frei von ferromagnetischen Verunreinigungen, so daß wir uns mit einer grundsätzlichen Feststellung des Auftretens von anomalem Diamagnetismus begnügen mußten. Die  $\chi - 1/H$ -Diagramme zeigten im Vergleich zu anderen Meßreihen eine ziemlich starke Neigung, wodurch die Sicherheit der Extrapolation leidet.

Legierungen mit 40,4; 42,5; 44,0; 45,7 und 50,0 Gew.% In wurden

<sup>6</sup> Zum Vergleich wurden die schematischen Diagramme bei *W. Köster* und *K. Moeller*, Z. Metallkunde **33**, 278 (1941) herangezogen.

durch Schmelzen unter Schutzsalz hergestellt, bei 500° 48 Stdn. und anschließend bei 350° 200 Stdn. getempert. Gefüge und Struktur wurden,

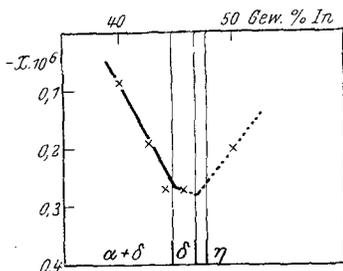


Abb. 2. Suszeptibilitätsverlauf in der  $\gamma$ -Phase des Systems Cu—In.

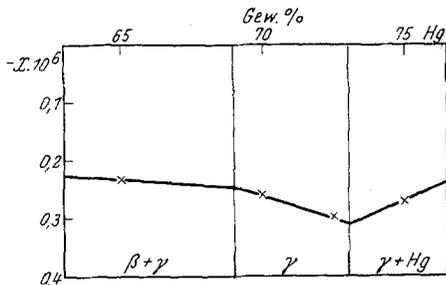


Abb. 3. Verlauf der  $\chi$ -Werte bei Ag—Hg.

weitgehend in Einklang mit der Literatur<sup>7</sup>, identifiziert. Die magnetischen Messungen führen zu der in Abb. 2 gegebenen Darstellung.

Da die Legierung mit 45,7% In noch homogen ist, dürfte sich gegenüber *F. Weibke* und *H. Eggers*<sup>8</sup> die Grenze  $\delta/\delta + \epsilon$  um etwa 1% gegen In verschieben; außerdem ist mit unseren Messungen auch eine geringe Verschiebung der Grenze  $\alpha + \delta/\delta$  besser in Einklang. Die darauffolgende  $\eta$ -Phase hat ebenfalls ein  $\gamma$ -ähnliches Gitter. Der anomale Diamagnetismus ist bei Cu—In nicht mehr so ausgeprägt, was durchaus im Sinne der von uns beobachteten Regel (Abhängigkeit vom Atomgewicht) liegt.

### 3. Silber—Quecksilber.

Von diesem Paar sind die *H.-R.- $\gamma$* -Phasen seit langem bekannt<sup>9</sup>. Die durch Verreiben von reduziertem Ag-Pulver mit Hg hergestellten Legierungen wurden bei 400° in abgeschmolzenen Glasampullen homogenisiert und dann 200 Stdn. bei 100° getempert. Proben zwischen 65 und 68 Gew.% Hg waren heterogen und enthielten  $\beta + \gamma$ . Im Gebiet der *H.-R.- $\gamma$* -Phasen lagen zwei Legierungen mit 70 und 72,5 Gew.% Hg und schließlich wurde noch eine Probe mit 75 Gew.% Hg, die aus  $\gamma + \text{Hg}$  (nach *M. Hansen*<sup>7</sup>) bestand, gemessen. Den Verlauf der  $\chi$ -Werte zeigt Abb. 3).

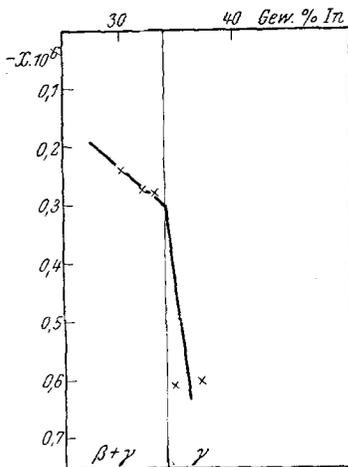


Abb. 4. Suszeptibilitäten im Bereich der  $\gamma$ -Phase von Ag—In.

<sup>7</sup> *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierungen.

<sup>8</sup> *F. Weibke* und *H. Eggers*, Z. anorg. allgem. Chem. **22**, 273 (1934).

<sup>9</sup> *E. Hellner*, Z. Metallkunde **42**, 17 (1951).

Charakteristisch ist darin wieder das Minimum auf der Seite des B-Metalls. Gemäß dem hohen Atomgewicht liegt die zugehörige Minimal-suszeptibilität nur bei mittleren Werten (etwas unter  $-0,3 \cdot 10^{-6}$ ).

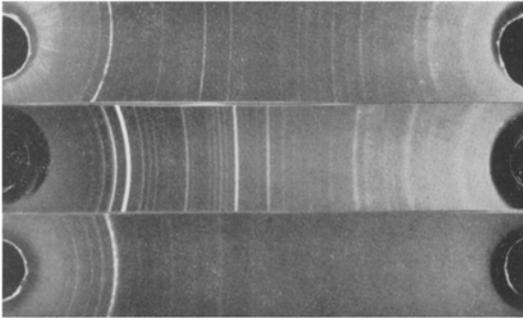


Abb. 5. Vergleich der Röntgendiagramme verschiedener  $\gamma$ -Phasen. Von oben nach unten: Ag—In, Cu—Zn, Cu—In.

mit E. Hellner<sup>9</sup> das Auftreten eines A 3-Gitters; die In-reicheren Proben, ebenfalls in Übereinstimmung mit dieser Arbeit, eine H.-R.- $\gamma$ -Phase.

Die  $\chi-1/H$ -Geraden hatten bei den Proben aus diesem System, im Gegensatz zu Cu—In, keine Neigung, d. h., daß sich hier kein ferromagnetischer Einfluß mehr bemerkbar macht. Offensichtlich wird die ferromagnetische Ver-

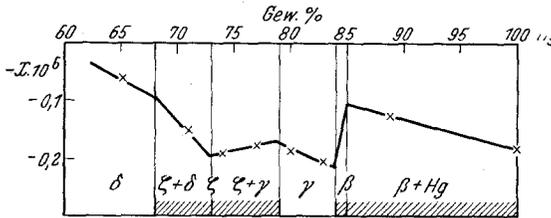


Abb. 6. Suszeptibilitätsverlauf im System Pd—Hg.

unreinigung des In von diesen Legierungen gelöst. Der anomale Diamagnetismus ist hier recht stark ausgeprägt. Auffallend ist, daß der Mindestwert der Suszeptibilität hier viel tiefer liegt, als bei der entsprechenden Cu—In-Phase. Dies erklärt sich nun dadurch, daß bei Ag—In eine typische H.-R.- $\gamma$ -Phase vorliegt, die mit der klassischen  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ -Phase im Diagramm übereinstimmt. Dagegen zeigt die Cu—In- $\gamma$ -Phase wohl ein  $\gamma$ -ähnliches, aber doch merklich verschiedenes Diagramm\* (Abb. 5).

In unserer ersten Arbeit wurde bereits festgestellt, daß kompliziert aufgebaute Strukturen bei Legierungen vielfach anomalen Diamagnetismus zeigen.

\* Die  $\gamma$ -Phase des Systems Cu—In scheint strukturell vielmehr der  $\zeta$ -Phase im System Cu—Al verwandt zu sein.

#### 4. Silber—Indium.

Die Herstellung der Proben (30,2; 32,0; 33,0; 34,8; 37,0 Gew. % Indium) erfolgte durch Schmelzen der Komponenten unter Schutzsalz. Die Legierungen wurden anschließend 48 Stdn. bei  $500^\circ$  und 200 Stdn. bei  $150^\circ$  getempert.

Die Proben mit 30,2; 32,0 und 33,0 % In zeigen übereinstimmend

### 5. Palladium—Quecksilber.

Der Aufbau dieses Systems, soweit er die obige Fragestellung berührt, wurde von uns bereits ermittelt<sup>10</sup>. Die magnetischen Messungen stehen mit diesen Phasenverhältnissen in Einklang (siehe Abb. 6).

Eine typische  $\gamma$ -Phase wurde nicht festgestellt, jedoch eine  $\gamma$ -ähnliche Kristallart, die mit einem Mindestwert von rund  $-0,2 \cdot 10^{-6}$  gerade an der Grenze des anomalen Diamagnetismus liegt. Der Mindestwert liegt auch hier wieder auf der Seite des Metametalls.

### Zusammenfassung.

Es werden magnetische Messungen an Hume-Rothery- $\gamma$ -Phasen der Systeme: Cu—Al, Cu—In, Ag—Hg, Ag—In und Pd—Hg mitgeteilt. In Übereinstimmung mit bereits beobachteten Gesetzmäßigkeiten ergibt sich, daß alle  $\gamma$ -Phasen und die meisten  $\gamma$ -ähnlichen Verbindungen anomal diamagnetisch sind; ferner, daß der Mindestwert der magnetischen Suszeptibilität stets auf der Seite des Metametalls liegt.

---

<sup>10</sup> H. Bittner und H. Nowotny, Mh. Chem. 83, 287 (1952).