

# Über die Systeme: Platin—Zink und Platin—Kadmium.

Von

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

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Nov. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dez. 1951.)

Bezüglich Herstellung und Wärmebehandlung der Legierungen sowie der Untersuchungsmethoden sei auf die früheren Veröffentlichungen verwiesen<sup>1</sup>.

Die Paare Pt—Zn bzw. Pt—Cd weisen eine weitgehende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Palladiumsystemen auf<sup>1</sup>. In allen vier Systemen bestehen ausgedehnte  $\alpha$ -Bereiche (Pd- bzw. Pt-Mischkristalle), eine  $\vartheta$ -Phase mit einem homogenen Gebiet von 50 bis 60 At.-% Edelmetall sowie eine bzw. mehrere  $\gamma$ -Phasen (*Hume-Rothery- $\gamma$ -Phasen* bzw. dazu verwandte Verbindungen). Daneben tritt jeweils eine Phase bei etwa 40 At.-% Pd bzw. Pt auf, die allerdings in den verschiedenen Systemen nicht gleiche Struktur besitzt. In den Kombinationen der beiden Edelmetalle mit Zink gibt es außerdem noch zwischen  $\gamma$  und dem Zink-Mischkristall je eine Phase.

## Das System Platin—Zink.

Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß im  $\alpha$ -Bereich bei 25 At.-% Zn eine Ordnungsphase  $\text{Pt}_3\text{Zn}$  ( $L_{12}$ -Typ) kristallisiert. Der Verlauf der Gitterkonstanten  $a_w$  von Proben (bei 750° C gegläht und abgeschreckt) in diesem Gebiet geht aus Abb. 1 hervor. Mit zunehmendem Zinkgehalt nimmt  $a_w$  bis etwa 24 At.-% Zn ab, hierauf spaltet die Gitterkonstante auf (Tetragonalität).

Die Ordnungsstruktur  $\text{Pt}_3\text{Zn}$  folgt aus der Auswertung einer Pulver-

---

<sup>1</sup> H. Nowotny, A. Stempfl und H. Bittner, Mh. Chem. 82, 949 (1951). — H. Nowotny, E. Bauer und A. Stempfl, ibid. 82, 1086 (1951).

aufnahme einer Legierung mit 25 At.-% Zn, deren Gitterkonstante  $a_w = 3,88_5 k X \cdot E$  beträgt.

Die Änderung der Gitterkonstanten (Abb. 1), verglichen mit dem aus den Radien berechneten Gang, läßt auf eine merkliche Kontraktion der Zinkatome schließen, wie das häufig beim Zusammentritt eines sehr edlen Partners mit einem unedleren Metall oder einem Metametal vorkommt.

Von 830° C abgeschreckte Legierungen mit 25 At.-% Zn zeigen keine Überstrukturlinien mehr; dagegen weist das Diagramm dieser Probe — bei 750° C gegläht und abgeschreckt — Überstrukturlinien auf. Demnach können wir die Umwandlungstemperatur: Ordnung-Unordnung bei etwa 800° C annehmen.

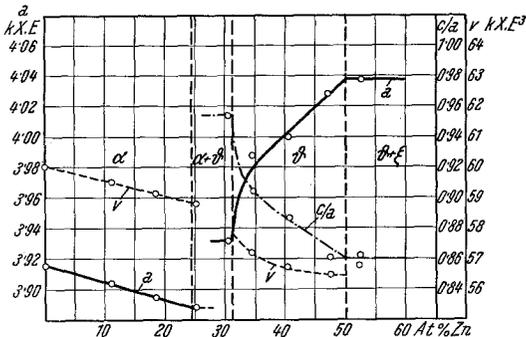


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten  $a$ ,  $c/a$  und des Volumens der El. Zelle im Gebiet von  $\alpha$ ,  $\alpha + \vartheta$  und  $\vartheta$  im System Pt—Zn.

mit sinkender Temperatur stärker werdende Ausscheidung der  $\vartheta$ -Phase zusammen. Mikrographisch läßt sich zwischen 24 und 31 At.-% Zn ein heterogenes Gebiet:  $\alpha + \vartheta$  feststellen. Aus den Schliffbildern von Legierungen mit 25 At.-% Zn, die teils von 750° C und teils von 500° C abgeschreckt wurden, ist ferner eine beträchtliche Zunahme der Heterogenität bei tiefen Temperaturen zu erkennen; während die bei 750° C geglähte Probe nur schwach heterogen ist, liegt in der bei 500° C getemperten Legierung bereits ein Mengenverhältnis von  $\alpha : \vartheta$  wie etwa 3 : 1 vor. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei genügend hoher Temperatur der  $\alpha$ -Bereich bis zu wesentlich höheren Zn-Konzentrationen geht, wobei sich dann bei tieferen Temperaturen  $\vartheta$  als Ordnungsphase ausscheiden könnte. Sowohl die erwähnte Abnahme der Heterogenität mit steigender Temperatur wie auch der starke Abfall des  $a$ - bzw. der starke Anstieg des  $c/a$ -Wertes im Bereich der  $\vartheta$ -Phase bei etwa 31 At.-% Zn deuten darauf hin.

Im Gebiet der  $\vartheta$ -Phase streuen die Werte von  $a$  und  $c/a$  etwas, was aber wegen der bei Platinsystemen häufig beobachteten langsamen Gleichgewichtseinstellung nicht weiter zu verwundern braucht. Die

Interessant ist, daß die Linien der Ordnungsstruktur auch im Röntgenogramm einer Probe von 25,0 At.-% Zn, die bei 500° C gegläht und abgeschreckt wurde, nicht auftreten; allerdings beobachtet man einen diffusen (422)-Reflex. Dies hängt vermutlich mit einer Störung des Ordnungsvorganges durch die

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von Pt<sub>3</sub>Zn (25,0 At.-% Zn, bei 750° C gegläht und abgeschreckt) mit Cu—K-Strahlung.

Index	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> Θ beob.	10 <sup>3</sup> sin <sup>2</sup> Θ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
(100)	38,7	39,15	sehr schwach	0,4
(110)	77,4	78,3	sehr schwach	0,5
β (111)	95,0	95,0	mittelstark	—
(111)	116,4	117,4	stark	6,7
β (200)	127,3	127,7	mittelschwach	—
(200)	156,5	156,8	stark	3,8
(210)	194,9	195,7	sehr schwach	0,5
(211)	233,6	234,9	sehr schwach	0,4
β (220)	254,6	255,0	mittelschwach	—
(220)	311,1	313,2	stark	4,1
β (311) }	349,7	{ 350,5	mittelstark	{ —
(221) }		{ 352,3		{ 0,25
(300) }		{ 352,3		{ 0,07
β (222)	383,3	383,0	schwach	—
(310)	390,1	391,5	sehr schwach	0,25
(311)	430,4	430,6	stark	6,2
(222)	469,5	469,8	mittelstark	2,0
(320)	508,7	508,9	sehr schwach	0,2
(321)	548,8	548,1	sehr schwach	0,5
β (331)	606,5	606,0	mittelschwach	—
(400)	626,9	626,4	mittelschwach	1,6
β (420)	639,5	638,0	mittelschwach	—
(410) }	667,7	665,6	sehr schwach	{ 0,25
(322) }				{ 0,25
(411) }				{ 0,3
(330) }	705,7	704,7	sehr schwach	{ 0,15
(331)	744,7	743,9	stark	8,5
β (422)	766,4	765,0	mittelschwach	—
(420)	783,2	783,0	stark	9,8
(421)	822,7	822,2	schwach	1,0
(332) }	865,1	{ 861,3	mittelstark	{ 0,6
β (511) }		{ 862,0		{ —
(422)		939,6		939,6

$$a = 3,88, k X \cdot E.$$

θ-Phase, die sich wie bei den Palladiumsystemen nach der Seite des echten Metalles hin erstreckt (Abb. 4), ist röntgenographisch in nachstehender Tabelle 2 ausgewertet. Die dafür verwendete Legierung mit 47,2 At.-% Zn (bei 750° C gegläht, abgeschreckt und rekristallisiert) ist mikroskopisch homogen.

Bei der Intensitätsberechnung der Pt-Phasen wurde der Absorptionsfaktor berücksichtigt.

Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich die Homogenitäts-

grenze der  $\vartheta$ -Phase nach der Seite des Edelmetalles. Bei 400° C ergibt sich die Zn-reiche Grenze der  $\vartheta$ -Phase zu etwa 47,5 At.-% Zn.

Das an  $\vartheta$  anschließende Zweiphasengebiet, das nach mikroskopischen wie röntgenographischen Beobachtungen zwischen 50 und 62,5 At.-% Zn liegt, enthält neben  $\vartheta$  oberhalb 700 bzw. 750° C eine mit  $\xi$  bezeichnete Phase und eine  $\xi_1$ -Phase unterhalb dieser Temperatur.

Die  $\xi$ -Phase ist homogen im Gebiet von 62,5 bis 64,5 At.-% Zn (750° C) und entspricht etwa einer Zusammensetzung  $\text{PtZn}_{1,7}$ . Im Gegensatz zu dem  $\alpha$ -Mischkristall und der  $\vartheta$ -Phase, die in der Farbe dem reinen Platin

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme der  $\vartheta$ -Phase  $\text{PtZn}$  (47,2 At.-% Zn, bei 750° C gegläht und abgeschreckt) mit Cu—K-Strahlung.

Index	$10^8 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^8 \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
$\beta$ (001)	39,4	39,6	sehr schwach	—
(001)	47,9	48,5	schwach	1,2
$\beta$ (110)	58,1	59,4	sehr schwach	—
(110)	71,9	72,8	mittelschwach	1,65
$\beta$ (111)	98,6	99,0	mittelschwach	—
(111)	120,9	121,3	sehr stark	10,6
(200)	145,2	145,6	stark	4,6
$\beta$ (002)	155,8	158,0	schwach	—
(201) }	194,2	194,1	stark	1,6
(002) }		194,2		1,6
$\beta$ (220)	237,3	237,5	sehr schwach	—
(112)	266,0	267,0	mittelschwach	1,0
$\beta$ (202)	276,1	277,0	mittelschwach	—
(220)	291,1	291,2	mittelstark	2,3
(202) }	338,9	339,8	stark	3,9
(221) }		339,8		1,0
(310)	363,9	364,0	schwach	0,9
$\beta$ (222)	396,7	396,0	sehr schwach	—
(311)	412,3	412,5	sehr stark	6,8
(003)	—	436,9	—	0,2
$\beta$ (400)	476,5	475,0	sehr schwach	—
(222)	484,3	485,4	mittelstark	3,1
(113)	509,6	509,7	mittelstark	3,1
(312)	558,3	558,2	mittelschwach	1,6
$\beta$ (331)	576,5	574,5	sehr schwach	—
(400) }	584,2	582,4	mittelschwach	1,7
(203) }		582,6		0,8
$\beta$ (420)	594,6	594,0	sehr schwach	—
(401)	632,8	631,0	schwach	0,9
(330)	653,7	655,2	sehr schwach	0,5
(331)	702,6	703,8	mittelstark	4,0
(420) }	728,6	728,0	mittelstark	4,2
(223) }		728,2		1,1

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
$\beta$ (422)	752,3	752,0	schwach	—
(421)	776,7	776,6	stark	2,7
(402)		776,6		5,0
(004)		776,8		1,3
(313)	802,3	801,0	stark	11,1
$\beta$ (511)	811,9	811,0	sehr schwach	—
(332)	849,8	849,4	mittelschwach	1,9
(114)		849,6		1,9
$\beta$ (224)	873,3	871,0	sehr schwach	—
$\beta$ (333)	888,6	890,0	sehr schwach	—
(422)	923,6	922,2	sehr stark	23,6
(204)		922,4		11,8
(510)		946,4		4,2
$\beta$ (440)	948,2	949,0	mittelschwach	—

$$a = 4,02_9 \quad c/a = 0,860.$$

$$c = 3,46_6$$

gleichem, hat diese Phase einen gelblichen Farbton. Auch mechanisch unterscheidet sie sich von den oben genannten Phasen. Während der  $\alpha$ -Mischkristall hart und zäh, die  $\beta$ -Phase sehr hart und spröde ist, weist die  $\xi$ -Phase eine geringe Härte auf und erinnert im mechanischen Verhalten etwas an die  $\gamma$ -Phasen. Solche Legierungen sind daher auch leicht zerreibbar.

Die Struktur der  $\xi$ -Phase konnte durch die folgende Auswertung einer Pulveraufnahme der Legierung mit 64,7 At.-% Zn weitgehend aufgeklärt werden (Tabelle 3). Das Gitter ist nicht wie das der entsprechenden Phasen der Palladiumsysteme kubisch-raumzentriert; die Indizierung gelingt hier mittels einer hexagonalen Elementarzelle mit:  $a = 4,10_3 k X \cdot E$ ,  $c = 2,73_9 k X \cdot E$  und  $c/a = 0,668$ . Einige ganz schwache Interferenzen bleiben dabei unberücksichtigt. Allerdings läßt sich das damit deuten, daß die Tieftemperaturmodifikation  $\xi_1$  eine ähnliche, aber niedriger symmetrische Struktur besitzt (Aufspaltung der Reflexe gegenüber den  $\xi$ -Interferenzen). Außerdem ist infolge der Rekristallisation der Pulver eine geringe Konzentrationsverschiebung möglich, wodurch dann von einer Nachbarphase derartige Linien auftreten können. Auf Grund der Gefügeuntersuchung ergibt sich eine Zusammensetzung, die gegenüber  $PtZn_2$  etwas nach der platinreichen Seite verschoben liegt. Mit einer experimentell ermittelten Dichte von 12,27 g/ccm erhält man, die Formel  $PtZn_{1,7}$  zugrunde gelegt, ziemlich genau ein Formelgewicht in der Elementarzelle. Mit  $PtZn_2$  ergäbe sich bereits ein merklicher Unterschied zwischen experimenteller und röntgenographischer Dichte. Eine Achsenverdopplung kann ebensowenig die

fraglichen Interferenzen erklären, so daß nach dieser Überlegung der C 32-Typ nahegelegt wird. Mit der Raumgruppe  $D_{6h}^1$  kommen demnach die Punktlagen: 1 Platin in 000 und 2 Zink in  $\pm (1/3, 2/3, 1/2)$  in Frage. Merkwürdigerweise ist die Übereinstimmung nur mangelhaft, wenn auch die starken Interferenzen richtig wiedergegeben werden. Etwas besser wird der Vergleich bei Berücksichtigung der Tatsache, daß 0,3 Zn-Atome fehlen, also 1,7 Zn-Atome statistisch mit den entsprechenden Lücken über die zweizählige Punktlage verteilt sind. Aber auch dann ergeben sich bei den Reflexen mit hohen  $\sin^2 \theta$ -Werten Unstimmigkeiten. Besonders die  $(h-k \bmod 3)$  und ungeraden  $l$ -Reflexe fallen zu schwach aus. Die beste Übereinstimmung in den Intensitäten läßt sich erreichen, wenn der  $z$ -Parameter 0,45 gewählt wird, was in der Raumgruppe  $D_3^2$  möglich ist, und wenn man die 1,7-Atome Zink nicht nur auf die Plätze  $\pm (1/3, 2/3, 0,45)$ , sondern auch über die Punktlage  $1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2$  und  $1/2, 1/2, 1/2$  statistisch mit Lücken verteilt, und zwar  $2/3$  der 1,7-Zn-Atome auf die zweizählige und  $1/3$  auf die dreizählige Lage. Mit dieser Annahme erhalten wir eine genügende Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. Man darf nicht außer acht lassen, daß bei der starken Absorption des Platins Regelungs- und Habituseffekte ebenfalls die Intensitäten fälschen können.

Es ist jedoch nicht ganz ausgeschlossen, daß eine größere Zelle (rhomboedrisch) mit mehr freien Parametern vorliegt. In jedem Falle ist aber die Struktur dem C 32-Typ ganz nahe verwandt. Der C 32-Typ weist mitunter Abarten auf, so z. B. in  $\text{BiIn}_2$ , wo alle drei Atome statistisch über die Plätze 000,  $\pm (1/3, 2/3, 1/2)$  verteilt sind<sup>2</sup>.

Als kürzester Abstand Pt—Pt in der  $\xi$ -Phase ergibt sich  $2,74 k X \cdot E$ , was mit dem Platinradius des Reinmetalles vollkommen übereinstimmt; für Pt—Zn (in  $1/3, 2/3, 0,45$ ) erhält man  $2,67 k X \cdot E$ , für Zn—Zn:  $2,38 k X \cdot E$ ; das bedeutet eine merkliche Kontraktion des gegenüber Platin unedlen Zn-Atoms, wobei allerdings den Lückenplätzen Rechnung getragen werden muß<sup>3</sup>.

Die bei tiefen Temperaturen beständige  $\xi_1$ -Phase dürfte nichts anderes sein als eine etwas weniger symmetrische Modifikation von  $\xi$ , da das Röntgenogramm von  $\xi_1$  dem von  $\xi$  grundsätzlich ähnlich ist, aber jeweils eine Aufspaltung der Interferenzen zeigt. Einen deutlichen Hinweis auf einen schmalen, aber sicher vorhandenen heterogenen Bereich

<sup>2</sup> E. S. Makarow, Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. 68, 509 (1949).

<sup>3</sup> Im *Gmelin*, 1950, Syst.-Nr. 68 (Die Legierungen der Platinmetalle Os, Ir, Pt), Teil A, S. 750, wird für eine Phase  $\text{PtZn}_2$  der C 1-Typ angegeben. Ein Vergleich mit dem Originalzitat: U. Dehlinger, Z. Elektrochem. 46, 627—634 (1940), zeigt, daß Dehlinger nicht  $\text{PtZn}_2$ , sondern  $\text{PtIn}_2$  untersuchte und daß demnach ein Druckfehler vorliegt.

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme der  $\xi$ -Phase  $PtZn_{1,7}$  (64,7 At.-% Zn, bei 750° C gegläht und abgeschreckt) mit Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
$\beta$ (100)	38,4	38,2	mittelschwach	—
(100)	46,5	46,8	mittelstark	29,5
(001)	77,4	78,7	sehr schwach	1,6
$\beta$ (101)	102,3	102,2	mittel	—
$\beta$ (110)	113,1	114,2	mittelschwach	—
(101)	125,5	125,5	sehr stark	39,0
(110)	139,7	140,4	stark	20,5
$\beta$ (200)	151,4	152,5	sehr schwach	—
(200)	187,4	187,2	mittel	5,2
$\beta$ (201) }	219,7	{ 217,0	mittel	{ —
(111) }		{ 219,2		{ 6,4
(201)	266,0	266,0	stark	11,2
(002)	314,3	315,0	mittelschwach	2,6
(210)	328,2	327,6	mittelschwach	3,5
(102)	363,0	361,8	mittelschwach	5,1
$\beta$ (112)	371,4	371,0	schwach	—
(211)	405,5	406,3	stark	11,9
(300)	420,9	421,2	mittelschwach	3,6
(112)	456,4	455,4	mittelstark	6,0
(301) }	502,6	{ 500,0	mittel	{ 1,6
(202) }		{ 502,2		{ 2,2
(220)	560,9	561,6	mittelschwach	4,9
(310)	609,1	608,4	mittelschwach	1,7
(221) }	643,7	{ 640,4	mittel	{ 0,6
(212) }		{ 642,6		{ 5,6
(311)	686,7	687,1	mittel	11,0
(003)	—	708,3	—	0,2
(302)	735,5	736,2	mittel	4,8
(400)	748,5	748,8	schwach	1,6
(103)	756,8	755,6	mittelschwach	3,9
(401)	826,7	827,5	mittelschwach	3,1
(113)	847,3	849,2	mittelschwach	2,9
(222)	875,6	876,6	mittelschwach	10,0
(320) }	895,1	{ 889,2	mittel-mittelschwach	{ 2,8
(203) }		{ 896,0		{ 7,0
(312)	921,2	923,4	mittel	4,1
(321)	964,9	967,9	mittelstark	24,0
(410)	975,0	982,8	mittelschwach	18,0

zwischen  $\xi$  und  $\xi_1$  gibt eine Aufnahme der bei 700° C geglähten Probe mit 64,7 At.-% Zn, die aus beiden genannten Phasen besteht.

Auf  $\xi$  und  $\xi_1$  folgt dann nach höheren Zn-Gehalten zu ein heterogenes Feld  $\xi + \gamma_1$  bzw.  $\xi_1 + \gamma_1$ . Die mikroskopischen Befunde der bei 750° C bzw. 400° C geglähten Proben stehen mit den Röntgenogrammen voll-

kommen im Einklang. Legierungen mit 69,3 und 73,2 At.-% Zn bestehen aus  $\text{PtZn}_2$  und  $\gamma_1$ .  $\gamma_1$  stellt wieder die verwickelter aufgebaute *Hume-Rothery*- $\gamma$ -Phase dar.

Die Phasen  $\gamma$  und  $\gamma_1$  sind bei etwa 74 bis 80 At.-% Zn beständig und unterscheiden sich ähnlich wie bei Pd—Zn und Pd—Cd strukturell (nur vielleicht nicht so stark), indem  $\gamma$  als die B-metallreichere Phase wieder einfacher aufgebaut ist. Mikroskopisch lassen sich die beiden Phasen, speziell was das Auftreten von Spannungsrissen betrifft, kaum differenzieren. Nach dem Röntgenogramm scheint das Gitter von  $\gamma$  besser durchgebildet zu sein als jenes von  $\gamma_1$ . Möglicherweise befindet sich in diesem Konzentrationsgebiet noch eine weitere  $\gamma$ -artige Phase.

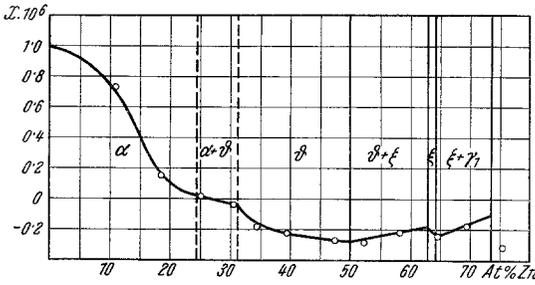


Abb. 2. Ergebnisse der magnetischen Messungen an von 750° C abgeschreckten Pt—Zn-Legierungen.

Nach der Zn-reichen Seite zu besteht ein Zweiphasenfeld  $\gamma + \Gamma$ , wobei die  $\Gamma$ -Phase etwa einer Zusammensetzung  $\text{PtZn}_8$  entspricht. Ihr Gitter dürfte wegen des großen Linienreichtums ihres Röntgenogramms sehr kompliziert bzw. niedrig symmetrisch sein, erinnert aber an eine  $\gamma$ -Struktur.

Ein letztes Zweiphasenfeld wird schließlich von  $\Gamma$  und dem Zn-Mischkristall gebildet. In diesem Konzentrationsgebiet wurden thermische Untersuchungen durchgeführt, die die Liquidus- und Soliduslinien festzulegen ermöglichten. Die Temperaturen der beiden peritektischen Reaktionen:  $S + \gamma = \Gamma$  und  $S + \Gamma = \text{Zn—Mk}$  fallen auf Grund der thermoanalytischen Messungen an den Legierungen mit 87,4; 90,8; 93,1 und 96,5 At.-% Zn praktisch mit dem Zn-Schmelzpunkt zusammen. Die Liquiduslinie steigt sehr rasch an und liegt für eine Legierung von 87,4 At.-% Zn bereits bei rund 900° C.

Die magnetischen Messungen bestätigen die in Abb. 4 wiedergegebenen Phasenfelder weitgehend.

Wie zu erwarten, fällt der Paramagnetismus von Platin im Pt-Mischkristall wieder stark; dabei scheint der Ordnungszustand  $\text{Pt}_3\text{Zn}$  eine besondere Rolle zu spielen, weil in diesem Gebiet äußerst geringe paramagnetische  $\chi$ -Werte auftreten (Abb. 2). Wie die übrigen studierten  $\beta$ -Phasen ist auch  $\text{PtZn}$  diamagnetisch; der niedrigste  $\chi$ -Wert liegt auf der Zn-reichen Seite des homogenen Gebietes. Dies ist noch stärker bei den von 400° C abgeschreckten Proben zu beobachten (Abb. 3). Sowohl  $\xi$  wie auch  $\xi_1$  sind etwas schwächer diamagnetisch als  $\beta$ .

Als typisch kann der anomale Diamagnetismus bei  $\gamma$ ,  $\gamma_1$  und  $\Gamma$  angesehen werden. Der Verlauf der Suszeptibilitäten im Gebiet der  $\gamma$ - und  $\gamma_1$ -Phasen ist nicht völlig gesichert, zumal man mikroskopisch keinerlei Anzeichen für ein heterogenes Feld  $\gamma + \gamma_1$  findet, was aber des öfteren bei derartig ähnlich aufgebauten Strukturen der Fall ist. Sicher liegt der minimale Wert der Suszeptibilitäten von  $\gamma$  wieder auf der Seite des Metametalles, da die Messungen in den heterogenen Feldern eine gute Extrapolation gestatten.

Auffallend ist der sehr hohe negative  $\chi$ -Wert der  $\Gamma$ -Phase, der beweist, daß es sich hier um eine komplizierte  $\gamma$ -ähnliche Struktur handelt<sup>4</sup>. Bei 60 At.-% Zn machten wir bei Verwendung von normalem Reinplatin

(1000-fein) und reinstem Zink ähnliche Beobachtungen wie bei Pd—Zn, indem wir stark paramagnetische Suszeptibilitäten feststellten, während reinstes Platin auch hier wieder ausschließlich negative  $\chi$ -Werte lieferte. Eine Legierung mit 62,5 At.-% Zn ergab bei 750° C gegläht und abgeschreckt noch meßbare Suszeptibilitäten von etwa  $+ 0,2 \cdot 10^{-6}$ , dagegen konnte dieselbe Probe bei 400° C wärmebehandelt wegen äußerst

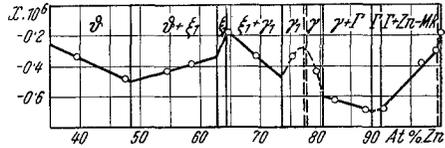


Abb. 3. Ergebnisse der magnetischen Messungen an von 400° C abgeschreckten Pt—Zn-Legierungen.

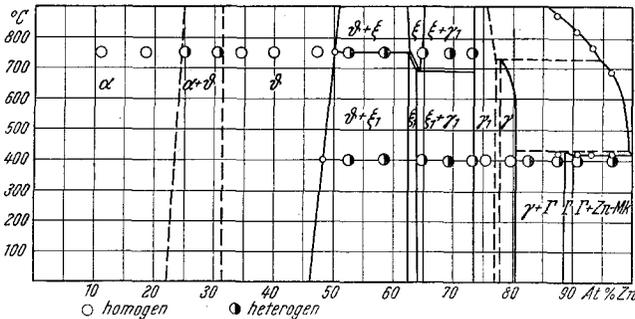


Abb. 4. Das Zustandsdiagramm Pt-Zn.

starken Paramagnetismus nicht mehr gemessen werden. Eine Legierung mit 73,2 At.-% Zn ergibt bei gleichem Ausgangsmaterial bei 400° C gegläht und abgeschreckt wohl einen geringeren diamagnetischen Wert, dieser ist aber mit dem der Reinstprobe durchaus vergleichbar. Das heißt, daß diese Erscheinungen sicher nicht allein mit der reinen Meßmethodik (ferromagnetische Verunreinigungen) zusammenhängen, sondern, wie bereits seinerzeit diskutiert, von den in diesem Konzentrationsgebiet bestehenden Phasen wesentlich beeinflusst werden.

<sup>4</sup> L. Pauling und F. J. Ewing, Rev. mod. Physics **20**, 112 (1948).

Die Zusammenfassung sämtlicher Meßergebnisse führt auf nachstehendes Zustandsdiagramm (Abb. 4). Diese Darstellung bezieht sich praktisch auf Normaldruck.

### Das System Platin—Kadmium.

Ganz ähnlich dem System Platin—Zink sieht das Zustandsdiagramm von Platin—Kadmium aus (Abb. 5). Die hier mitgeteilten Untersuchun-

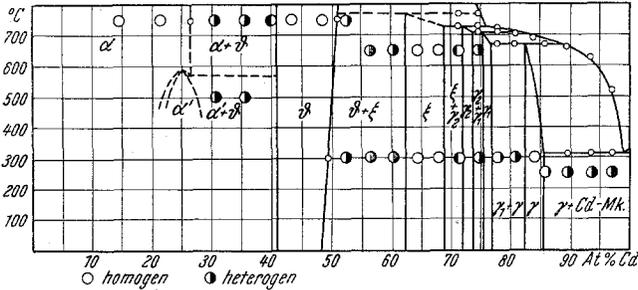


Abb. 5. Das Zustandsdiagramm Pt-Cd.

gen beziehen sich, was die Pt-reiche Seite betrifft, auf den Zustand von Legierungen, die bei 750 bzw. 500° C geglüht wurden, während die Wärmebehandlung auf der Cd-Seite bei 300 bzw. 650° C stattfand.

Der Pt-Mischkristall ( $\alpha$ -Phase) reicht auf Grund röntgenographischer Messungen (bei 750° C) bis 26,5 At.-% Cd (Abb. 6), während mikroskopisch eine Legierung mit 26,1 At.-% Cd bereits schwach heterogen ist und geringe Mengen an  $\vartheta$  erkennen läßt. Die Löslichkeitsgrenze kann demnach bei rund 26,0 At.-% Cd angenommen werden, was mit den hier recht ausführlichen magnetischen Messungen recht gut übereinstimmt (Abb. 8).

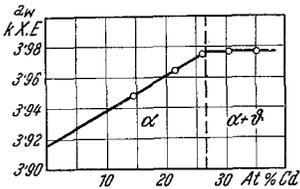


Abb. 6. Verlauf der Gitterkonstante im  $\alpha$ -Mischkristallbereich des Systems Pt—Cd.

Die beobachtete Gitteraufweitung deutet auf eine merkliche Kontraktion der Kadmiumatome im Mischkristall, da selbst mit einem Cd-Radius von  $1,49 k X \cdot E$  (als nächste Nachbarn im Cd-Gitter) eine stärkere Dehnung von  $a_w$  erfolgen müßte.

Bei tiefen Temperaturen langfristig geglühte Proben (26 Tage bei 500° C) von 30,5 und 21,5 At.-% Cd ergeben Röntgenogramme, die auf Entmischungs- bzw. Ordnungsvorgänge hinweisen. Man findet in der Legierung mit 30,5 At.-% Cd zwei kubisch-flächenzentrierte Gitter mit  $a_w = 3,96_2$  bzw.  $3,91_2 k X \cdot E$ . Überstrukturlinien, die einer Phase  $Pt_3Cd$  entstammen, konnten zwar nicht beobachtet werden, doch sei erwähnt, daß derartige Linien noch wesentlich schwächer als bei  $Pt_3Zn$  sein würden.

Mikrographisch kann man an der von 500° C abgeschreckten Legierung (26,1 At.-% Cd) eine Abnahme an  $\vartheta$  gegenüber dem Gefüge bei 750° C feststellen. Bemerkenswert ist, daß das kubisch-flächenzentrierte Gitter mit  $a_w = 3,91_2 k X \cdot E$  für eine Ausscheidung von fast reinem Platin sprechen würde; dagegen besitzt das andere kfz. Gitter nahezu den gleichen  $a_w$ -Wert wie der Mischkristall gleicher Konzentration bei 750° C ( $3,96_9$  gegenüber  $3,97_7 k X \cdot E$ ). Ganz ausgeschlossen ist hier ein Kadmiumverlust, da die Proben auch gewichtsmäßig kontrolliert wurden. Man kann vielmehr — obwohl der Zweiphasenübergang schwer zu deuten ist — eine Kontraktion infolge Ordnung annehmen, wie dies auch bei anderen Platinsystemen beobachtet wurde<sup>5</sup>. Bei kürzeren Wärmebehandlungen kann man eine Zwischenstufe beobachten, die durch das Auftreten von breiten verwaschenen Bändern charakterisiert ist. Ganz ähnliche Erscheinungen trifft man an, wenn noch stärker heterogene Legierungen (35,2 At.-% Cd), bestehend aus  $\alpha + \vartheta$  bei 500° C einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Auch dabei beginnen sich derartige Zwischenstufen zu bilden, die zu diffusen Reflexen — welche meist von scharfen Interferenzen der  $\vartheta$ -Phase begrenzt sind — Anlaß geben. Das Gitter der  $\vartheta$ -Phase ist nach dieser Behandlung unverändert. Die verwaschenen Linien treten durchwegs bei Winkeln auf, wo die Interferenzen der  $\alpha$ -Phase zu liegen kommen.

Tabelle 4. Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen im System Pt—Cd.

At.-% Cd	Primärausscheidung	S = $\gamma +$ + Cd — Mk	S + $\gamma_1 = \gamma$	S + $\gamma_2 = \gamma_1$	S + $\xi = \gamma_2$	S + $\vartheta = \xi$
97,0	520° C	314° C				
94,1	625° C	312° C				
89,6	660° C	310° C				
85,9			670° C			
83,9	690° C					
80,9	705° C		670° C			
77,8	720° C		670° C	710° C		
74,8				710° C	730° C	770° C
71,4					730° C	770° C

Während Legierungen, die bei 650° C wärmebehandelt wurden, im Röntgenogramm noch keinerlei Aufspaltung oder Verwaschung der Linien zeigen, ergeben bei 600° C geglühte Proben bereits Anzeichen dafür. Somit dürfte der Bereich der Entmischung am ehesten zwischen 550 und 600° C liegen.

<sup>5</sup> A. Schneider und U. Esch, Z. Elektrochem. 49, 72 (1943).

Die  $\vartheta$ -Phase ( $L1_0$ -Typ), die auf den breiten heterogenen Bereich  $\alpha + \vartheta$  folgt, ist wie die isotypen Phasen PdZn(Cd) und PtZn innerhalb weiter Grenzen stabil. Das  $\vartheta$ -Gebiet liegt auf Grund des Gitterkonstantenverlaufes (vgl.  $a$  und  $c/a$  in Abb. 7) zwischen 41 und 51 At.-% Cd; Proben mit 43,3 und 48,5 At.-% Cd sind mikroskopisch homogen, solche mit 40,0 und 52,3 At.-% Cd bereits heterogen. Sehr gut verträglich sind diese Befunde mit den Suszeptibilitätsmessungen (Abb. 8).

Interessant ist wieder die Tatsache, wonach im Gebiet von PtCd das Achsenverhältnis  $c/a$  gegen die Pt-Seite hin, wie erwartet, gegen 1 geht. Wegen der unvermeidlichen Ungleichgewichte kann es allerdings sein, daß der Wert  $c/a = 1$  — wie das auch im heterogenen Feld zum Ausdruck kommt — erst bei Proben, die schon im Zweiphasengebiet liegen, erreicht wird.

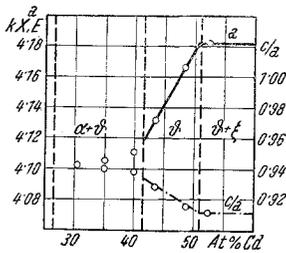


Abb. 7. Verlauf der Gitterkonstanten  $a$  sowie  $c/a$  im Gebiet der  $\vartheta$ -Phase.

Die Auswertung des Röntgenogramms einer Legierung der  $\vartheta$ -Phase mit 48,5 At.-% Cd, die bei 750° C gegläht, abgeschreckt und rekristallisiert wurde, geht aus Tabelle 5 hervor. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 4,16_6 \text{ kX} \cdot E$ ,  $c/a = 0,914$ .

Nach einem heterogenen Feld:  $\vartheta + \xi$  findet man einen merklichen homogenen Bereich für  $\xi$  ( $\text{PtCd}_2$ ). Diese Struktur dürfte jener von  $\text{PtZn}_2$  ganz nahe verwandt sein, doch ist ihr Röntgenogramm linienreicher, was auf einen komplizierten Aufbau schließen läßt. Ein Unterschied zwischen dem Zustand bei 650 bzw. 300° C gegläht und abgeschreckt konnte in diesem Gebiet nicht beobachtet werden.

Unmittelbar an  $\xi$  schließen die  $\gamma$ -ähnlichen Phasen  $\gamma_2$  sowie  $\gamma_1$  und zuletzt  $\gamma$  an. Sie unterscheiden sich bereits im Kristallisationsvermögen ziemlich deutlich von  $\xi$ , wie auch die Farbe von  $\gamma_2$  auffallend violett ist, während  $\gamma_1$  silberweiß erscheint. Merkwürdigerweise sind  $\gamma_2$  und  $\gamma_1$  nicht so spröde wie  $\gamma$  bzw.  $\xi$ . Die Diagramme von  $\gamma_2$  und  $\gamma_1$  sind jenen von  $\gamma$  sehr ähnlich, aber stets linienreicher, entsprechend einer Aufspaltung zahlreicher Interferenzen. Mikroskopisch lassen sich die Gebiete  $\xi + \gamma_2$  sowie  $\gamma + \gamma_1$  eindeutig erkennen, jedoch recht schlecht  $\gamma_1 + \gamma_2$ .

Die  $\gamma$ -Phase, die im Gebiet von 82,5 bis 85,5 At.-% Cd homogen ist, besitzt die typische  $\gamma$ -Struktur und die Auswertung einer Legierung mit 83,9 At.-% ergibt Übereinstimmung mit der entsprechenden Pd—Cd- $\gamma$ -Phase.

Im homogenen Bereich von  $\gamma$  stellt man eine geringe Gitterkonstantenänderung fest:  $a_w = 9,89_0 \text{ kX} \cdot E$  für 85,9 At.-% Cd und  $a_w = 9,87_7 \text{ kX} \cdot E$  für 83,9 At.-% Cd. Mikroskopisch ist eine Legierung mit

80,9 At.-% Cd (300° C) zweiphasig und zeigt  $\gamma + \gamma_1$ ; dagegen ist eine Probe mit 83,9 At.-% Cd im Gefüge homogen, eine solche mit 85,9 At.-% Cd (beide bei 300° C gegläht) schwach heterogen ( $\gamma + \text{Cd-Mk}$ ). Es muß betont werden, daß diese typischen  $\gamma$ -Phasen nicht, wie in der Literatur beschrieben, der Formel  $\text{Pt}_5\text{Zn}_{21}$  ( $\text{Cd}_{21}$ ) zugerechnet werden können, wie es die übliche V. E. K. verlangt.

Das letzte Zweiphasenfeld im festen Zustand wird von  $\gamma$  und Cd-Mk gebildet. Übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur<sup>6</sup> ergab

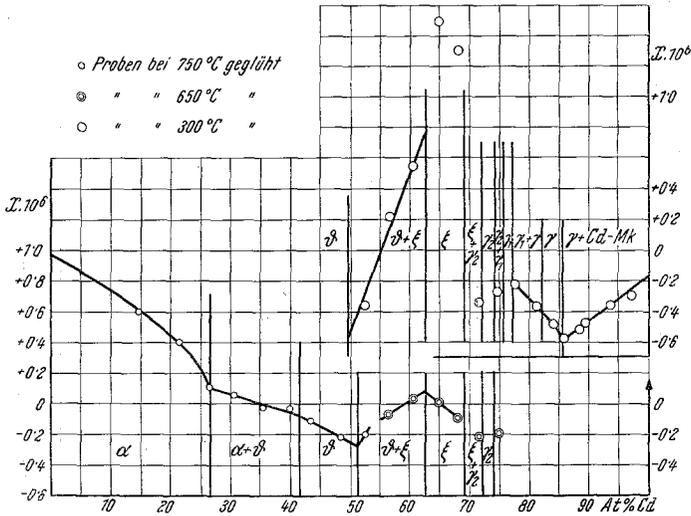


Abb. 8. Ergebnisse der magnetischen Messungen an Pt—Cd-Legierungen.

sich die eutektische Temperatur (312° C) für die Reaktion  $S = \gamma + \text{Cd-Mk}$  ebenfalls eindeutig unter dem Schmelzpunkt des reinen Kadmiums. Die Reaktionstemperatur:  $S + \gamma_1 = \gamma$  und  $S + \gamma_2 = \gamma_1$  fanden wir bei 670 bzw. 710° C, eine noch höherliegende Umsetzung (wahrscheinlich:  $S + \xi = \gamma_2$ ) bei etwa 725° C konnten wir bestätigen. Schließlich konnten wir aus den Abkühlungskurven eine weitere Reaktion bei 770° C ableiten, die dem Vorgang:  $S + \vartheta = \xi$  entsprechen müßte. Inwieweit die hier erhaltenen Effekte durch den Siedepunkt des Kadmiums beeinflusst werden, wurde noch nicht geprüft.

Für die thermoanalytischen Untersuchungen wurde die Differentialmethode benützt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die Suszeptibilitätsmessungen in diesem System sind aus Abb. 8 ersichtlich. Mit Ausnahme des Gebietes um 70 At.-% Cd führen diese

<sup>6</sup> Gmelin, 1950, Syst.-Nr. 68 (Die Legierungen der Platinmetalle Os, Ir, Pt), Teil A, S. 751.

Tabelle 5. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme der  $\beta$ -Phase PtCd (48,5 At.-% Cd, bei 750° C gegläht und abgeschreckt) mit Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
(001)	40,8	40,7	schwach	0,54
$\beta$ (110)	55,7	56,8	sehr schwach	—
(110)	68,7	68,1	schwach	0,77
$\beta$ (111)	89,9	88,6	mittelschwach	—
(111)	109,8	108,8	stark	15,6
(200)	137,3	136,2	mittelstark	6,7
(002)	162,9	162,8	mittelschwach	2,9
(201)	177,3	176,9	schwach	0,7
$\beta$ (220)	221,9	222,1	schwach	—
(112)	230,6	230,4	schwach	0,55
$\beta$ (202)	244,0	244,5	mittelschwach	—
(220)	272,2	272,4	mittelschwach	3,4
(202)	299,8	299,0	mittelstark	6,1
$\beta$ (311) }	311,9	{ 311,0	mittelschwach	{ —
(221) }		{ 313,1		{ 0,5
(310)		340,5		0,4
$\beta$ (222) }	356,3	355,5	schwach	—
$\beta$ (113) }				
(003)	—	366,3	—	0,09
(311)	382,4	381,2	stark	9,7
(113) }	436,5	{ 434,4	mittelstark	{ 4,6
(222) }		{ 435,2		{ 4,6
(203) }	503,5	{ 502,5	schwach	{ 0,35
(312) }		{ 503,3		{ 0,7
$\beta$ (331)	532,3	533,0	schwach	—
(400)	544,5	544,8	mittelschwach	2,2
$\beta$ (420)	555,7	555,0	schwach	—
$\beta$ (313)	576,5	577,0	schwach	—
(401)	585,1	584,5	sehr schwach	0,35
(330)	—	612,9	—	0,17
(223)	—	638,7	—	0,35
$\beta$ (204)	639,5	641,0	sehr schwach	—
(004) }	652,0	{ 651,2	mittelschwach	{ 1,2
(331) }		{ 653,6		{ 4,9
(420)	679,2	681,0	mittelschwach	5,2
$\beta$ (422)	687,3	688,0	sehr schwach	—
(313) }	705,8	{ 706,8	stark	{ 11,0
(402) }		{ 707,6		{ 5,5
(114) }	718,4	{ 719,3	schwach	{ 0,45
(421) }		{ 721,7		{ 0,9
$\beta$ (511)	753,8	755,0	mittelschwach	—
(332)	—	775,7	—	0,5
(204)	786,1	787,4	mittelschwach	7,4
$\beta$ (333)	797,4	799,0	schwach	—
(422)	842,3	843,8	stark	18,0

(Fortsetzung der Tabelle 4.)

Index	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber.
(510)	888,0	886,0	schwach	1,0
(511)	923,1	926,0	sehr stark	33,3
(333)	977,4	979,2	sehr stark	33,5

$a = 4,16_6$      $c/a = 0,914.$   
 $c = 3,81_0$

zu einer klaren Festlegung der Phasenfelder in Übereinstimmung mit den anderen Befunden.

Zunächst kann man wieder einen allmählichen Abfall im Pt-Mischkristallgebiet beobachten und die  $\vartheta$ -Phase ist bereits stark diamagnetisch. Legierungen, welche die  $\xi$ -Phase enthalten und bei 650° C wärmebehandelt wurden, sind schwach paramagnetisch. Der Paramagnetismus verstärkt sich bei tiefen Temperaturen (300° C) wesentlich. Wir stellten hier den gleichen Effekt fest, wie er bei den anderen untersuchten Edelmetallsystemen auftrat. Die Werte dürften aus dem gleichen Grund, wie bereits seinerzeit erwähnt, etwas zu hoch, also von schwachem Diamagnetismus nach schwachem Paramagnetismus verschoben liegen, da hier keine Reinstmetalle zur Anwendung gelangten. Es bleibt aber nach wie vor höchst auffallend, daß in allen anderen Konzentrationsbereichen ein völlig normales Verhalten besteht. Die anomalen magnetischen Erscheinungen im Gebiete der  $\xi$ -Phase machen sich bereits in den  $\kappa/\frac{1}{H}$  Diagrammen sehr deutlich bemerkbar, indem plötzlich steile Extrapolationsgerade auftreten. Von den schon erörterten Erklärungsmöglichkeiten abgesehen, wäre wohl, wenn auch sehr schwer, denkbar, daß in diesem Konzentrationsgebiet entweder bei höherer Temperatur eine Entmischungstendenz besteht oder daß zumindest die  $\xi$ -Phase extrem wenig ferromagnetische Verunreinigungen aufzunehmen imstande ist.

Im Bereich der  $\gamma$ -Phasen findet man wieder einen sogenannten anomalen Diamagnetismus, der für die Cd-reiche Grenze einen Minimalwert:  $\kappa = -0,57 \cdot 10^{-6}$  erreicht. Diese Messungen können gegenüber den früher durchgeführten als zuverlässiger betrachtet werden, da eine größere Zahl von Legierungen zur Verfügung stand.

Im heterogenen Gebiet verlaufen die Suszeptibilitätswerte weitgehend linear.

### Zusammenfassung.

Die Systeme Platin—Zink und Platin—Kadmium wurden mit Hilfe mikroskopischer, röntgenographischer, magnetischer und teilweise thermoanalytischer Methoden untersucht und es konnte die grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder im festen Zustand gegeben werden.

Es besteht in jedem System eine starke Löslichkeit von Zink bzw. Kadmium im festen Platin.

Im Paar Pt—Zn konnte eine Ordnungsstruktur  $Pt_3Zn$  mit  $L1_2$ -Typ gefunden werden. Die Gitterkonstante beträgt  $a_w = 3,88_5 k X \cdot E$ . Ein Hinweis für das Bestehen einer analogen Struktur im System Pt—Cd scheint durch die starke Gitterkontraktion gegeben zu sein, während Überstrukturlinien nicht einwandfrei beobachtet werden konnten.

Bezüglich der  $\theta$ -Phase herrschen in beiden Systemen ganz ähnliche Verhältnisse. Der Verlauf von  $c/a$  ist anders als in den Pd—Zn(Cd)-Systemen, indem mit zunehmendem Pt-Gehalt dieses Verhältnis gegen 1 geht und damit kontinuierlich an den  $\alpha$ -Mk anschließt.

Ferner existiert nahe der Zusammensetzung  $PtZn_2$  bzw.  $PtCd_2$  ein dem C 32-Typ verwandtes Gitter. Übereinstimmung besteht auch bezüglich der  $\gamma$ -artigen Phasen, wobei die typische *Hume-Rothery*- $\gamma$ -Phase an der Seite des Metametalles auftritt.

Im System Pt—Zn wurde ferner noch eine Zn-reiche Phase, gemäß einer Zusammensetzung  $PtZn_8$ , gefunden, die ebenfalls eine Ähnlichkeit mit der  $\gamma$ -Phase aufweist. Die  $\gamma$ -Phasen wurden bestätigt, allerdings zeigt sich, daß die Zusammensetzung keineswegs der Formel  $Pt_5Zn_{21}$  ( $Cd_{21}$ ) entspricht. Diese trifft vielmehr für eine der komplizierter aufgebauten  $\gamma$ -Phasen zu.

Die paramagnetische Suszeptibilität sinkt im Pt-Mk ab; die  $\theta$ -Phasen sind deutlich diamagnetisch. Der anomale Diamagnetismus der  $\gamma$ -Phasen konnte bestätigt werden. Den stärksten ausgeprägten anomalen Diamagnetismus weist die  $I'$ -Phase des Systems Pt—Zn auf, der bis auf  $-0,68 \cdot 10^{-6}$  absinkt. Ferner wurden die eigenartigen magnetischen Erscheinungen im Gebiet von 60 At.-% Zn(Cd) erörtert.