

Magnetische und röntgenographische Untersuchungen an der Legierungsreihe SrAg_5 — SrPd_5 *

Von

Nils Harmsen** und Theodor Heumann

Aus dem Institut für Metallforschung der Universität Münster/Westf.

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 26. April 1971)

Magnetic and X-Ray Crystallographic Studies in the Alloy Series SrAg_5 — SrPd_5

Contrary to expectation the isotypic phases SrAg_5 and SrPd_5 (CaCu_5 -type) do not form a continuous mixed crystal series. In the range 40% SrPd_5 and 90% SrPd_5 the mixed crystals have a different structure, which is however closely related to the CaCu_5 structure. Neglecting fine detail, the magnetic susceptibility shows a trend similar to that of the Ag-Pd mixed crystals. The diamagnetism of SrAg_5 ($-10.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{atom}$) increases linearly on replacing Ag by Pd, attaining a limiting value of $-22.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{atom}$ at 38% SrPd_5 . In these alloys palladium is incorporated in a nonvalent state with completely filled 4d band. SrPd_5 , with $63.1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{atom}$, is paramagnetic. Alloying of silver causes a steep decline in susceptibility, leading to the conclusion that here as in the precious metal mixed crystals Ag-Pd the gaps in the palladium 4d band are continuously filled.

Wider Erwarten bilden die isotypen Phasen SrAg_5 und SrPd_5 (CaCu_5 -Typ) keine durchlaufende Mischkristallreihe. Zwischen 40% SrPd_5 und 90% SrPd_5 besitzen die Mischkristalle eine andere Struktur, die mit der CaCu_5 -Struktur jedoch eng verwandt ist. Von Feinheiten abgesehen, zeigt die magnetische Suszeptibilität einen ähnlichen Gang wie die der Ag—Pd-Mischkristalle. Der Diamagnetismus von SrAg_5 ($-10,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{Atom}$) nimmt bei Ersatz von Ag durch Pd linear zu und erreicht bei 38% SrPd_5 einen Grenzwert von $-22,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{Atom}$. In diesen Legierungen wird Palladium mit vollaufgefülltem 4d-Band nullwertig eingebaut. SrPd_5 ist mit $63,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{Atom}$ paramagnetisch. Durch Zulegieren von Silber fällt die Suszeptibilität steil ab, woraus zu schließen ist, daß auch hier, wie in den Edelmetall-Mischkristallen Ag—Pd, die Lücken im 4d-Band des Palladiums stetig aufgefüllt werden.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Jetzt Fa. W. C. Heraeus, Hanau.

Die beiden Edelmetalle Silber und Palladium bilden bekanntlich eine Reihe lückenloser Mischkristalle¹, die hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit² und insbesondere der magnetischen Suszeptibilität³ einige Besonderheiten aufweisen. Diese sind u. a. dadurch bedingt, daß durch Zulegieren von Silber das 4d-Band des Übergangsmetall Palladium aufgefüllt wird. Beide Metalle vermögen weiterhin mit Strontium eine

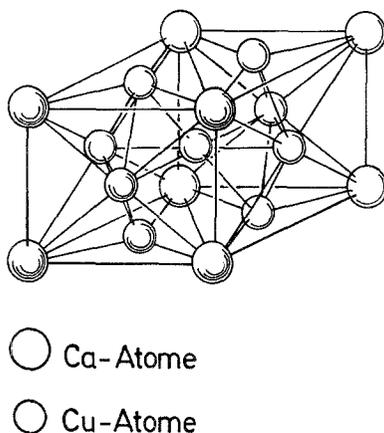


Abb. 1. Elementarzelle des CaCu_5 -Typs

im CaCu_5 -Typ⁴ kristallisierende Verbindung zu bilden^{5, 6}. Das Gitter dieses hexagonalen Strukturtyps AB_5 ist durch hohe Symmetrie, große Packungsdichte und eine hohe Koordinationszahl ausgezeichnet. Diese Eigenschaften sowie auch die relativ gute elektrische Leitfähigkeit insbesondere von SrAg_5 ⁷ weisen darauf hin, daß die metallische Bindung in dieser Phase überwiegt.

Abb. 1 zeigt die Atomanordnung im CaCu_5 -Gitter. Die hexagonale Elementarzelle ist mit 6 Atomen besetzt. Deutlich tritt das Bauprinzip der dichtesten Raumerfüllung wie bei den *Laves*-Phasen in Erscheinung⁸. Die *B*-Atome bilden auf Grund ihrer hohen Packungsdichte mit ihrem überwiegenden Anteil an metallischer Bindung das Gerüst der Zelle, dem

¹ M. Hansen, Constitution of Binary Alloys. London. 1958.

² B. R. Coles und J. C. Taylor, Proc. Roy. Soc. [London] A **267**, 139 (1962).

³ B. Svensson, Ann. Physik **14** (5), 699 (1932).

⁴ W. Haucke, Z. anorg. allgem. Chem. **244**, 17 (1940).

⁵ Th. Heumann, Nachr. Akad. Wiss. (Göttingen), Kl. 2, Math. Phys. (1950), 1.

⁶ Th. Heumann und M. Kniepmeyer, Z. anorg. allgem. Chem. **290**, 191 (1957).

⁷ Th. Heumann und N. Harmsen, Z. Metallkde. **61**, 906 (1970).

⁸ H. Nowotny, Z. Metallkde. **34**, 247 (1942).

sich die kontraktionsfähigen *A*-Atome einordnen. Man kennt heute etwa 90 Vertreter dieses Typs. Über die physikalischen Eigenschaften dieser Legierungen liegen in der Literatur nur wenige Angaben vor, so daß die Frage nach den interatomaren Bindungsverhältnissen in der CaCu_5 -Struktur bisher kaum diskutiert worden ist. Als geeignete Meßgröße bietet sich in dieser Hinsicht die magnetische Suszeptibilität an.

Da die Gitterkonstanten der beiden Phasen SrAg_5 und SrPd_5 wie die der Edelmetalle nur um knapp 5% differieren, sollte eine lückenlose Mischkristallreihe zwischen diesen intermetallischen Verbindungen erwartet werden. Gemäß den nachfolgenden Ausführungen über das magnetische Verhalten des Palladiums in den Ag—Pd-Mischkristallen konnte weiterhin vermutet werden, daß die elektronischen Eigenschaften des Übergangsmetalle in der angenommenen Mischkristallreihe SrAg_5 - SrPd_5 in gleicher Weise beeinflußt werden.

Das Übergangsmetall Palladium besitzt im Ionenzustand eine nicht-abgeschlossene d-Schale. Der hohe paramagnetische Wert wird jedoch nicht allein durch die Lückenzahl im 4d-Band bestimmt, sondern auch durch eine dem Ferromagnetismus ähnliche Austauschwechselwirkung. Die Struktur der Elektronenbänder ist dadurch charakterisiert, daß sich im metallischen Zustand ein breites 5s-Band und ein relativ schmales, hohes 4d-Band überlappen. Die *Fermi*-Grenze verläuft wegen der geringen Lückenzahl nahe dem oberen Bandrand. Magnetische Messungen haben ergeben, daß der Paramagnetismus von Palladium durch Mischkristallbildung mit Kupfer, Silber³ und Gold⁹ erniedrigt und bei etwa 50 At% zum Verschwinden gebracht wird. Diese Messungen sowie solche an mit Wasserstoff beladenem Palladium¹⁰ lassen den Schluß zu, daß die Zahl der Lücken im 4d-Band etwa 0,6 pro Atom beträgt und daß diese Lücken durch die s-Elektronen der zugesetzten Edelmetalle bzw. des Wasserstoffatoms aufgefüllt werden. *Mott* und *Jones*¹¹ haben diese Zahl aus dem Gang der magnetischen Suszeptibilität in der Legierungsreihe Ag—Pd abgeleitet. Silber gibt entsprechend seiner Elektronenkonfiguration in den Mischkristallen mit Palladium ein Elektron pro Atom mehr als dieses an das gemeinsame 4d-Band und 5s-Band ab. Dadurch nimmt der starke Paramagnetismus des Palladiums, wie die magnetischen Messungen zeigen, durch Zulegieren von Silber zunächst sehr schnell, dann etwas langsamer ab und geht bei 60 At% Ag in einen nahezu konstanten Diamagnetismus über. Da das magnetische Verhalten des Palladiums hauptsächlich durch die d-Lücken bestimmt wird, spiegelt die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der

⁹ *E. Vogt*, Ann. Physik **14** (5), 1 (1932).

¹⁰ *J. Wucher*, Ann. de Physique [12] **7**, 317 (1952).

¹¹ *N. F. Mott* und *H. Jones*, The Theory of the Properties of Metals and Alloys. London. 1936.

Ag-Konzentration praktisch die Bandstruktur des Übergangsmetalle wider. Der Diamagnetismus für $c_{\text{Ag}} = 60\%$ deutet auf die vollständige Besetzung des 4d-Bandes hin. Dabei überdeckt dann der Diamagnetismus der Ionen den geringen Spinparamagnetismus der 5s-Elektronen.

Die Lücken im 4d-Band des Palladiums werden bei der Legierungsbildung auch von Valenzelektronen mehrwertiger B-Metalle^{10, 12, 13} aufgefüllt. Auch die meisten Übergangsmetalle, die selbst eine nicht-abgeschlossene d-Schale besitzen, erniedrigen den Paramagnetismus von Pd¹⁴⁻¹⁶. Es konnte demnach erwartet werden, daß auch das Erdalkalimetall Strontium in der intermetallischen Phase SrPd_5 Valenzelektronen vorzugsweise an das d-Band abgibt und daß in der Legierungsreihe mit SrAg_5 das Silber in gleicher Weise wirksam ist. Da die magnetischen Eigenschaften nur in geringem Maße strukturempfindlich sind, sollte der Wechsel in der Gitterstruktur vom kubisch-flächenzentrierten zum CaCu_5 -Typ von untergeordneter Bedeutung bleiben.

Bevor die magnetischen Messungen in Angriff genommen wurden, wurde zunächst mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen geprüft, ob die erwartete lückenlose Mischkristallreihe tatsächlich besteht.

Experimenteller Teil

a) Probenherstellung

Für die Herstellung der Legierungen stand 99,99proz. Silber und Palladium reiner als 99,9% zur Verfügung. Strontium wurde, um seinen Reinheitsgrad zu erhöhen, vor dem Einsatz einer mehrfachen Destillation im Hochvakuum — gegen gereinigtes Argon — unterworfen, wodurch eine Reinheit von etwa 99,9% erzielt wurde^{17, 6}.

Die Erschmelzung einwandfreier Legierungsproben bereitete einige, nicht unerhebliche Schwierigkeiten, die in erster Linie dadurch bedingt waren, daß das Arbeiten mit Strontium auf Grund seiner Reaktionsfreudigkeit und seines hohen Dampfdruckes einen höheren experimentellen Aufwand erfordert. Unter Einsatz einer Glove-Box, die mit Reinstargon gefüllt war und in der alle Präparationen einschließlich Wägungen ausgeführt wurden, sowie unter Verwendung von Zirkoniumoxid-Tiegeln, die jeweils mit der Schmelzeinwaage in Quarzampullen bei geringem Schutzgasunterdruck eingeschmolzen wurden, ist es schließlich gelungen, mit Hilfe eines HF-Generators Legierungsproben herzustellen, deren Konzentrationen praktisch den Einwaagen entsprachen. Diese Genauigkeit und Zuverlässigkeit mußten gefordert werden, um sicher zu sein, daß die magnetischen Messungen, die

¹² H. Husemann, Dissertation, Münster (1968).

¹³ D. J. Lan und K. M. Myles, J. Phys. Soc. Japan **21**, 1503 (1966).

¹⁴ D. Gerstenberg, Ann. Physique **2** (7), 236 (1958).

¹⁵ E. Vogt und E. Oehler, Ann. Physique **15**, 357 (1965).

¹⁶ E. Vogt, E. Oehler und W. Trautmann, Ann. Phys. **18**, 168 (1966).

¹⁷ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. I, 1960.

an den stöchiometrisch zusammengesetzten AB_5 -Phasen durchzuführen waren, den erforderlichen Grad an Zuverlässigkeit besaßen.

b) *Analyse der Legierungen*

Von allen Legierungsproben wurden Schiffe angefertigt, um schon an Hand der mikroskopischen Begutachtung die Zusammensetzung qualitativ beurteilen zu können. Wurde der stöchiometrische Strontiumanteil einer AB_5 -Legierungszusammensetzung nicht erreicht, so lag zweiphasiges Gefüge vor.

Die genaue Analyse binärer Legierungsproben geschah chemisch. Die ternären Legierungsproben wurden mit einer Elektronenstrahlmikrosonde analysiert. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Konzentration eines jeden Gefügebestandteiles bestimmt werden kann. Die Einstellung der Mikrosonde erfolgte mit Eichproben. Die Auswertung der Aufnahmen berücksichtigte Korrekturen.

c) *Röntgenographische Untersuchungen*

Die Gitterkonstanten wurden nach der *Debye—Scherrer*-Methode unter Verwendung von $CuK\alpha$ -Strahlen an Pulver bestimmt, das nach dem Mörsern gegläht und in Glaskapillaren eingeschmolzen worden war. Die Kamera hatte einen Durchmesser von 114,6 mm. Die erforderlichen Korrekturen ließen sich an Hand von Eichaufnahmen mit reinem Silber und reinem Palladium ermitteln.

d) *Meßverfahren zur Bestimmung der Suszeptibilitäten*

Die Messungen wurden nach der Methode von *Faraday* bei Zimmertemperatur durchgeführt. Diese geht davon aus, daß eine kleine Probe, die an einer Waage befestigt ist, in einem inhomogenen Magnetfeld eine Kraft in vertikaler Meßrichtung x erfährt, die sich durch die Beziehung

$$F_x = m \cdot \chi \cdot H_y \cdot \frac{dH_y}{dx} \quad (1)$$

wiedergeben läßt. Dabei ist y die zu x senkrechte Koordinate in Richtung der Polschuhachse, m die Masse der Probe, H_y die Feldkomponente in y -Richtung und χ die spezif. Suszeptibilität (Massensuszeptibilität). Dieser Gleichung und den folgenden magnetischen Größenangaben liegt das elektromagnetische cgs-System zugrunde. Für die Durchführung der Untersuchungen stand ein Magnetsystem der Bruker-Physik AG und eine elektronisch kompensierende Mikrowaage der Sartorius-Werke AG zur Verfügung. Die Verbindung zwischen Magnet und Waage wurde durch einen am Lastarm der Waage hängenden Quarzfaden hergestellt, an dessen Ende mit einem Häkchen der Probenbehälter aus Quarz befestigt war. Die Aufhängevorrichtung konnte evakuiert und mit Argon beschickt werden. Sämtliche Messungen wurden in Schutzgasatmosphäre (Argon, 100 Torr) vorgenommen.

Die Bedingung für reproduzierbare Messungen, nämlich hinreichende Konstanz des Produktes aus Feldstärke und Feldgradient in einem Volumenelement von mindestens der Größe der zu untersuchenden Proben, war durch die Verwendung besonders geformter Polschuhe erfüllt¹⁸. Das Feld

¹⁸ R. P. Heyding, J. R. Taylor und M. L. Hair, Rev. Sci. Instrum. **32**, 161 (1961).

des Elektromagneten wurde in Abhängigkeit von den Lagekoordinaten und dem Spulenstrom mit einem Förster-Oerstedmeter mit einer Transversalfeldsonde, deren Hall-Generator eine integrierende Fläche von 6×3 mm aufwies,

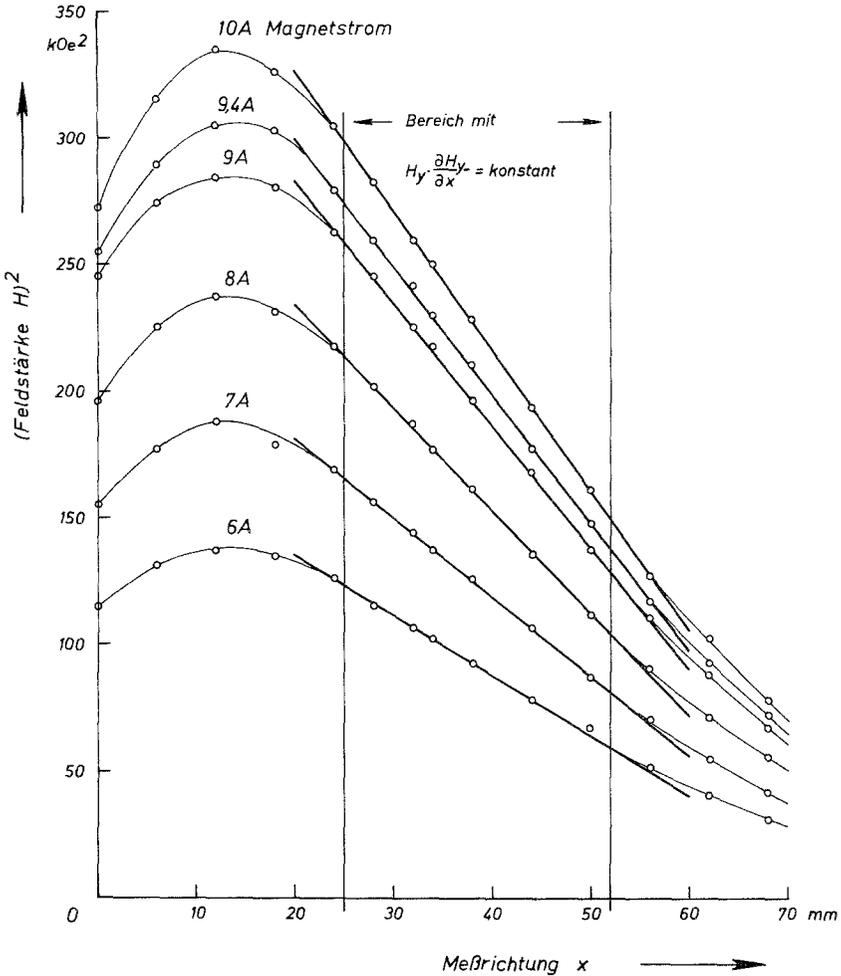


Abb. 2. Quadrat der Feldstärke H als Funktion der Ortskoordinate x in der Luftspaltmitte bei verschiedenen Magnetstromstärken

vermessen. Die erreichbare Meßgenauigkeit betrug bei großen Feldstärken ($H > 10$ kOe) unter Benutzung einer Eichkurve $\pm 2\%$. Um jede beliebige Stelle des Luftspaltes im interessierenden Bereich aufsuchen zu können, wurde ein dreidimensionaler Meßtisch mit passender Sondenhalterung angefertigt. Damit konnte jeder x -, y - oder z -Vorschub unabhängig voneinander mit Hilfe einer Spindel von Hand eingestellt und an einer Meßskala bis auf 0,01 mm abgelesen werden.

In Abb. 2 ist die bei verschiedenen Stromstärken gemessene Feldstärke quadratisch gegen die vertikale Ortskoordinate x aufgetragen und der Bereich mit konstanter Kraftwirkung markiert. Das zugehörige Volumenelement hat die Maße $27 \times 12 \times 6$ mm. Die maximale konstante Kraftwirkung des inhomogenen Magnetfeldes betrug bei der Luftspaltbreite von 25 mm rund $2,8 \cdot 10^7$ Oe²/cm. Diese Kraftwirkung führte mit der Empfindlichkeit der Mikrowaage von $0,2 \mu\text{g}$ zu der Nachweisgrenze der Meßanordnung von etwa 10^{-9} cm³/g.

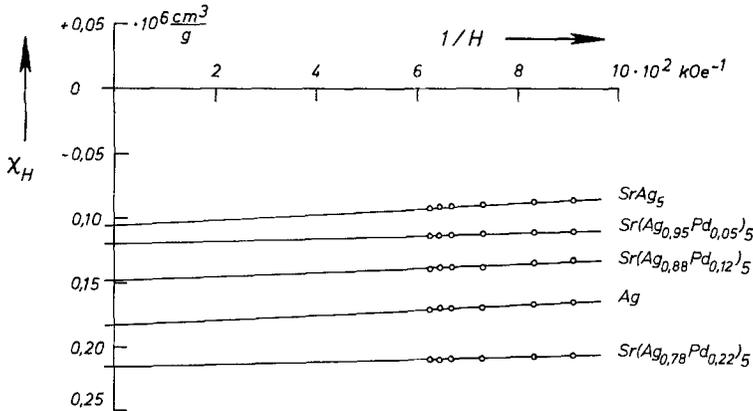


Abb. 3. Abhängigkeit der Massenssuszeptibilität einiger diamagnetischer Proben von der reziproken Feldstärke

Die Meßapparatur wurde mit $\text{HgCO}(\text{CNS})_4$ geeicht. Die Meßunsicherheit der Absolutmessung betrug maximal $\pm 3\%$. Sie war hauptsächlich durch die Ungenauigkeit der Feldstärkenbestimmung bedingt. Der relative Fehler, bezogen auf den Eichwert, war jedoch erheblich kleiner und lag weit unter 1% .

Zur Untersuchung dienten kleine Probenstücke mit einer Masse von 10—40 mg, die vor der Messung zur Entgasung und zur Beseitigung innerer Spannungen nochmals unter Vak. getempert wurden. Durch sorgfältige Präparation und Behandlung der Legierungen konnte der störende Einfluß ferromagnetischer Verunreinigungen auf die Bestimmung der Suszeptibilität, der durch Messungen bei 6 verschiedenen Feldstärken festgestellt und in der bekannten Weise eliminiert wurde, sehr klein gehalten werden. Als Beleg möge Abb. 3 dienen.

Für die Auswertung der Ergebnisse wird die auf 1 g-Atom Ausgangssubstanz oder Legierung bezogene Atom-Suszeptibilität χ_A benutzt.

Ergebnisse

a) Gitterkonstanten

Die für die beiden binären Phasen erhaltenen Gitterkonstanten betragen:

$$\text{SrAg}_5: a = 5,644 \text{ \AA}, c = 4,631 \text{ \AA}$$

$$\text{SrPd}_5: a = 5,383 \text{ \AA}, c = 4,392 \text{ \AA}$$

Der Fehler ist mit $\pm 0,004 \text{ \AA}$ anzugeben. Unsere Werte liegen um 0,5 bis 1% niedriger als die Literaturwerte^{5, 6}.

Wie zu erwarten war, nehmen die Gitterkonstanten in der Reihe SrAg₅—SrPd₅ bei Ersatz von Silber durch Palladium ab. Die Mischkristallreihe erstreckt sich aber entgegen der Vermutung nicht über den

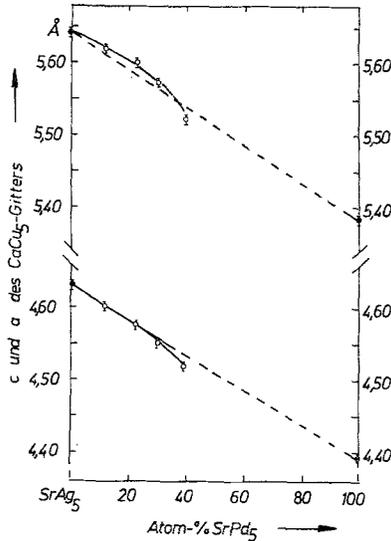


Abb. 4. Gitterkonstanten a und c in der Legierungsreihe SrAg₅—SrPd₅. Zwischen 40 und 90% SrPd₅ tritt eine vom CaCu₅-Typ abweichende Struktur auf

gesamten Konzentrationsbereich, sondern bricht bei etwa 40 At% SrPd₅ ab. Die Meßwerte sind in Abb. 4 dargestellt. Die Debyeogramme der Legierungen zwischen 40 und 90% SrPd₅ lassen sich nicht mehr nach dem CaCu₅-Typ indizieren, ihr Aufbau ähnelt jedoch diesem Typ, was auf eine gewisse strukturelle Verwandtschaft hindeutet. Die genaue Festlegung der Struktur steht noch aus.

b) Suszeptibilitäten

Die Kontrollmessungen an Ag—Pd-Mischkristallen stehen in bester Übereinstimmung mit den Literaturangaben^{3, 10, 19} (Abb. 5). Die Suszeptibilitätswerte dieses Systems wurden erstmals 1932 von *Svensson* unter Anwendung der *Gouy*-Methode bestimmt. *Svensson* gab auf Grund seiner Ergebnisse für das ungeladene Pd-Atom einen Diamagnetismus von $-28,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{gAtom}$ an. Unsere Ergebnisse lassen aus dem

¹⁹ *F. E. Hoare, J. C. Matthews und J. C. Walling, Proc. Roy. Soc. [London] A 216, 502 (1953).*

geradlinigen Anfangsteil der Suszeptibilitätskurve bei vorausgesetzter Additivität auf eine Atom-Suszeptibilität von $-24,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{gAtom}$ für das gelöste Pd schließen. Zur genauen Bestimmung des Suszeptibili-

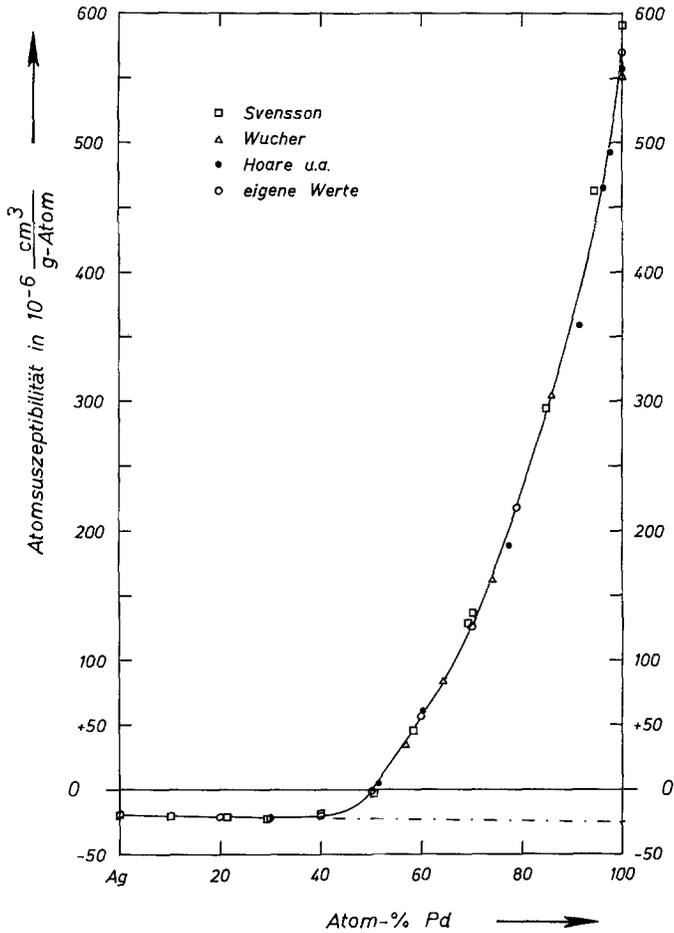


Abb. 5. Atomsuszeptibilitäten der Silber—Palladium-Mischkristalle

tätswertes der intermetallischen Phase SrPd_5 wurden Legierungen aus dem Teilsystem Pd—SrPd_5 untersucht. Man erkennt (Abb. 6) den sehr steilen Abfall der Suszeptibilitätskurve, der anfangs nahezu geradlinig erfolgt und sich später etwas abschwächt. Für die stöchiometrische Phasenzusammensetzung SrPd_5 beträgt die Suszeptibilität $+63,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{gAtom}$. Dieser Wert liegt noch unter dem des reinen Strontiums. Man könnte daraus schließen, daß Valenzelektronen des Erdalkalimetalls in das d-Band von Pd eingebaut werden. Es sei darauf

hingewiesen, daß die beiden Legierungen mit 16,4 bzw. 16,9 At% Sr, die gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung der AB₅-Phase (16,66 At% Sr) einen kleinen Unterschub bzw. Überschub an Strontium aufweisen, im Gefüge bereits Spuren einer zweiten Phase erkennen lassen.

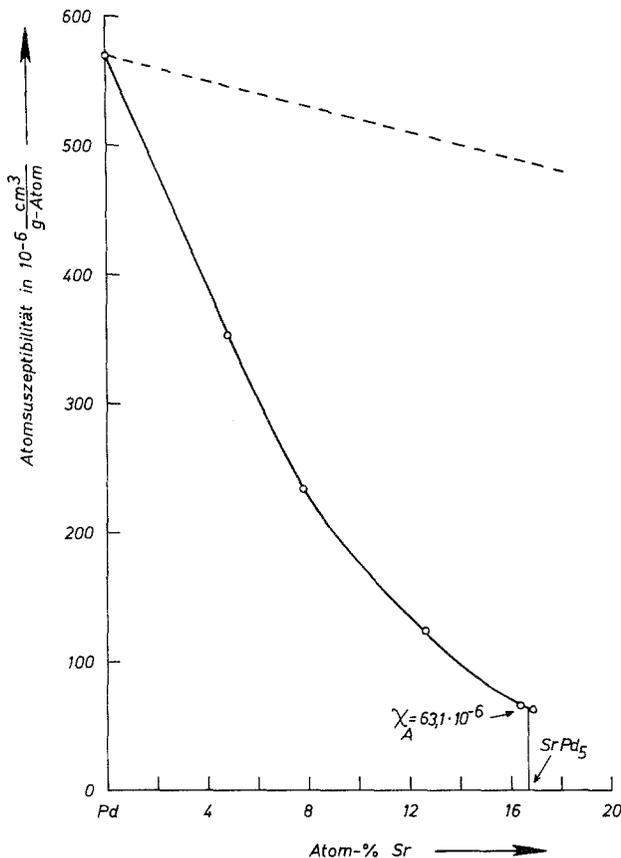


Abb. 6. Atomsuszeptibilität der Legierungen im Bereich Pd—SrPd₅

Im ersten Fall handelt es sich um Palladium, im zweiten um eine Sr-reichere Verbindung. Daraus ist zu folgern, daß die Phase SrPd₅ sowohl auf der Pd-Seite als auch zur Sr-Seite hin keinen nennenswerten Homogenitätsbereich besitzen kann. Die intermetallische Phase SrAg₅ verfügt dagegen über einen Ag-seitigen Homogenitätsbereich von 1,4 At%. Für die stöchiometrische AB₅-Phase beträgt die Atomsuszeptibilität $10,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{gAtom}^7$.

Tab. 1 bringt die Ergebnisse der magnetischen Messungen an den Legierungsproben aus der Reihe SrAg₅—SrPd₅. In Abb. 7 sind die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt.

Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, daß der Diamagnetismus der Phase ArAg_5 zunächst linear mit der Substitution des Silbers durch Palladium zunimmt. Der stärkste Diamagnetismus mit $\chi_A = -22,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g-Atom}$ wird bei 38 At% SrPd_5 erreicht. Dieser extremale Suszeptibilitätswert wird näherungsweise auch an den binären Ag—Pd-Mischkristallen gemessen, deren Suszeptibilitätskurve zum Vergleich mit in Abb. 7 eingezeichnet wurde. Nahe 40 At% tritt ein Sprung in der Suszeptibilitätskurve auf. Oberhalb dieser Konzentration wird nach anfänglich schwachem, ab 60 At% ein steiler Anstieg der Suszeptibilität in Richtung auf den Wert der Verbindung SrPd_5 beobachtet.

Tabelle 1. Atomsuszeptibilität in der Legierungsreihe
 $\text{SrAg}_5\text{—SrPd}_5$

Konzentration in Mol% SrPd_5	Atomsuszeptibilität χ_A in $10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}}$
0	— 10,9
5,0	— 12,5
11,0	— 14,6
12,2	— 15,4
23,0	— 17,7
23,7	— 17,9
30,5	— 19,8
38,0	— 22,4
39,8	— 17,9
42,0	— 16,0
48,7	— 13,8
50,5	— 13,2
54,0	— 11,9
61,7	— 10,8
62,0	— 10,9
73,0	+ 11,0
79,6	+ 30,8
90,0	+ 51,2
100	+ 63,1

Diskussion

Die röntgenographischen Untersuchungen haben die mit ziemlicher Sicherheit erwartete lückenlose Mischkristallreihe $\text{SrAg}_5\text{—SrPd}_5$ nicht bestätigt. Zwischen 40 und 90 At% SrPd_5 treten Mischkristalle mit einer vom CaCu_5 -Typ abweichenden Struktur auf, die jedoch einen diesem Typ ähnlichen Aufbau aufweisen muß. Für eine enge Verwandtschaft spricht auch der geringe Konzentrationsunterschied der beiden miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen. Bemerkenswert ist, daß das Grundgitter SrAg_5 bis zu 40% Pd lösen kann, das Grundgitter SrPd_5 jedoch nur wenige Prozente Ag. Die *c*-Achse der Elementarzelle

der Ag-reichen Mischkristalle ändert sich linear mit dem Pd-Gehalt. Eine Extrapolation führt auf den Wert des reinen SrPd_5 (Abb. 4). Die a -Achse gehorcht offenbar nicht der Vegardschen Regel.

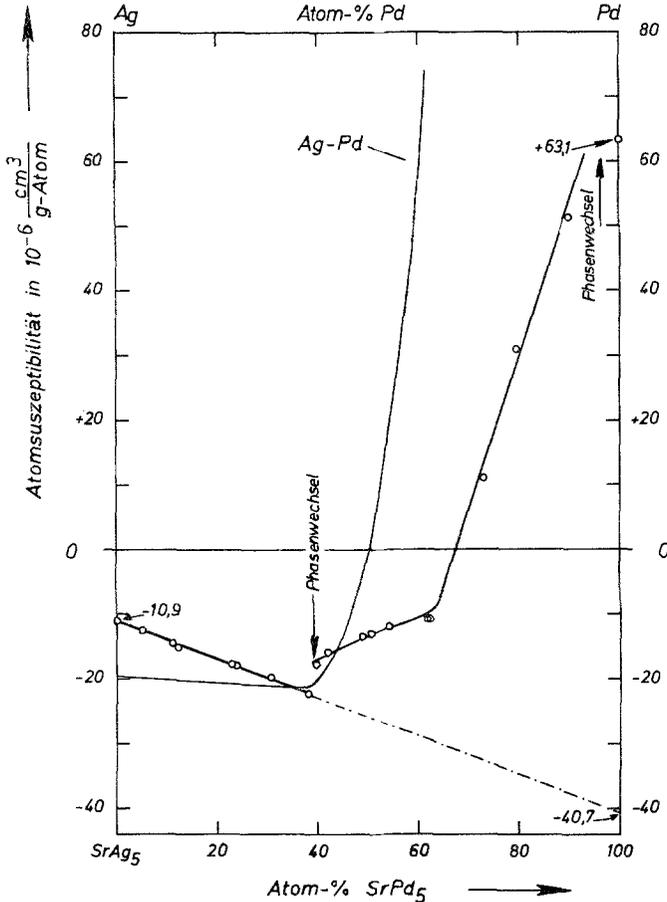


Abb. 7. Atomsuszeptibilität der Legierungsreihe $\text{SrAg}_5\text{—SrPd}_5$

Der Strukturwechsel spiegelt sich auch im Gang der Suszeptibilität wider. Auf der Ag-Seite wird bis 38% SrPd_5 ein linearer Anstieg der diamagnetischen Suszeptibilität mit wachsendem Pd-Gehalt gefunden. In diesem Konzentrationsbereich bleibt die CaCu_5 -Struktur erhalten. Bei etwa 40% SrPd_5 fällt der diamagnetische Suszeptibilitätswert sprunghaft um rund 20% ab. Dieser Sprung zeigt offenbar eine Änderung der Elektronenstruktur in den AB_5 -Legierungen an, die wahrscheinlich Ursache für den Strukturwechsel ist, da in der Legierungsreihe der beiden isotypen Phasen SrAg_5 und SrPd_5 keine störenden geometrischen Strukturargumente erkennbar sind.

Der Ag-reiche Bereich mit seinem linear ansteigenden Diamagnetismus ist vergleichbar mit dem entsprechenden Mischkristallbereich der Ag—Pd-Legierungen, so daß erwartet werden darf, daß auch in den Sr(Ag,Pd)₅-Mischkristallen bis 38% SrPd₅ Palladium mit vollaufgefülltem d-Band eingebaut wird. Eine Extrapolation auf 100% SrPd₅ führt zu einem anomal großen Diamagnetismus von $\chi_A = -40,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{gAtom}$ (Abb. 7). Mit Rücksicht darauf, daß die diamagnetische Suszeptibilität des Sr²⁺ mit -14 bis $-28,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{gAtom}$ ²⁰ ermittelt wurde und die des Palladiums mit aufgefülltem d-Band $-24,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{gAtom}$ beträgt, ist der obige Wert nicht ohne weiteres zu verstehen.

Die paramagnetische Suszeptibilität der Verbindung SrPd₅ liegt mit $63,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{gAtom}$ um den Faktor 7 bis 8 tiefer als der Wert, der sich aus einem rein additiven Verhalten unter Zugrundelegung der Suszeptibilitätsdaten der Komponenten Palladium und Strontium ergibt. In Abb. 6 ist der entsprechende Gang durch die gestrichelte Gerade angedeutet. Der niedrige Suszeptibilitätswert von SrPd₅ könnte so gedeutet werden, daß Strontium Elektronen an das d-Band des Palladiums abgibt. Ob und wie viele Valenzelektronen aufgenommen werden, kann den vorliegenden Meßdaten nicht entnommen werden, da der Betrag der Suszeptibilität aus verschiedenen Einzelwerten in komplexer Weise zusammengesetzt ist. In Gang befindliche Messungen der Temperaturabhängigkeit zur Ermittlung der effektiven Magnetonenzahl versprechen weiteren Aufschluß zu geben.

Analog der Ag—Pd-Mischkristallreihe vermag auch in der AB₅-Reihe ausgehend vom SrPd₅ Silber die noch vorhandenen Lücken im d-Band des Palladiums zu reduzieren, kenntlich am raschen Abfall der Suszeptibilität durch Zulegieren von Silber (vgl. Abb. 7).

Von Feinheiten abgesehen, kann man sagen, daß das magnetische Verhalten der Legierungen des pseudobinären Schnittes SrAg₅—SrPd₅ demjenigen der Ag—Pd-Mischkristalle weitgehend ähnelt, d. h., daß die Suszeptibilität in überwiegendem Maße durch das Auffüllen bzw. Verschwinden der Löcher im d-Band des Übergangsmetalle festgelegt wird. Der Grenzmischkristall mit 38% SrPd₅ mag vielleicht dadurch ausgezeichnet sein, daß in ihm alle drei Partner diamagnetisch vorliegen und damit Palladium nullwertig, Silber einwertig und Strontium zweiwertig eingebaut sind und die s-Elektronen von Silber und Strontium weitgehend dem Modell freier Elektronen entsprechen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung des Forschungsvorhabens.

²⁰ W. R. Myers, Rev. Mod. Phys. **24**, 15 (1952).