

Die Molwärme von Legierungen des Systems MgCu₂ – MgZn₂

DAGMAR STEINER

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
Lehrstuhl für Physikalische Chemie

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1284–1286 [1967]; eingegangen am 26. Juni 1967)

Quasibinäre Legierungen des Typs MgCu₂–MgX₂ (X=Zn, Al, Si) sind geeignet, physikalische Eigenschaften der Legierungen in Abhängigkeit von der Zahl der Valenzelektronen zu studieren. Bei Zulegierung von MgX₂ zu MgCu₂ bleibt die Phase mit MgCu₂-Struktur über weite Bereiche erhalten (bei Zulegierung von MgZn₂ bis 62% MgZn₂¹); lediglich mehrwertige Atome werden an Stelle von Kupferatomen mit einem Valenzelektron eingebaut. Nachdem in früheren Untersuchungen die Dichte der Energieeigenwerte der Elektronen und die Gestalt der Oberfläche des FERMI-Körpers zur Diskussion physikalischer Eigenschaften von Legierungen^{2–4} herangezogen worden waren, sollte durch Bestimmung des Elektronenanteils der spezifischen Wärme eine weitere physikalische Größe ermittelt werden, die Rückschlüsse auf die Dichte der Energieeigenwerte der Elektronen an der FERMI-Grenze zuläßt. Zu diesem Zweck wurden die Molwärmen von Legierungen mit MgCu₂-Struktur des Schnittes MgCu₂–MgZn₂ im Bereich von 0 bis 60% MgZn₂ im Gebiet tiefer Temperaturen gemessen.

Experimentelles

Zur Darstellung der Legierungen sind 3 Metalle recht verschiedener Schmelz- und Siedepunkte zu legieren. Es erwies sich als zweckmäßig, zunächst Kupfer mit Magnesium zu MgCu₂ bei 950 °C zu schmelzen und dann diese Phase mit weiterem Magnesium und Zink bei 830 °C zu legieren. Alle Legierungen wurden unter Argonatmosphäre und ständigem Rühren erschmolzen und anschließend möglichst rasch abgekühlt. Nur so ließ sich eine einheitliche Zusammensetzung innerhalb der Proben erzielen. Ausgangsmaterial für die Legierungen war Kupfer, Magnesium und Zink mit einem Reinheitsgehalt von mindestens 99,99%. Die Legierungen wurden zur Messung der Molwärme verwendet, wenn die Proben innerhalb von 1% der Sollzusammensetzung homogen waren.

Das zur Messung der Molwärme benutzte Kalorimeter und der Probebehälter für die Legierungen wird an anderer Stelle beschrieben werden⁵. In diesen Probebehälter wurden die Legierungen mit Woodschem Metall gelötet; sie waren mit einem Konstantendraht zur Heizung und einem Kohlewiderstand (ALLEN-BRADLEY) zur Temperaturmessung versehen. Die Tem-

peraturabhängigkeit des Widerstandwertes konnte durch ein Polynom der Form

$$1/T = \sum_{\nu=0}^n a_{\nu} (\lg R)^{\nu} \quad (1)$$

beschrieben werden⁶. Die spezifische Wärme der Legierungen wurde durch Differenzmessung des gefüllten und des leeren Probebehälters bestimmt.

Meßergebnisse

Zur Aufspaltung der Molwärme in den Gitteranteil αT^3 und den Elektronenanteil γT nach der Formel

$$c_p = \alpha T^3 + \gamma T \quad (2)$$

eignen sich, wie die ersten Messungen an MgCu₂ bis 14 °K und an MgCu_{1,8}Zn_{0,2} bis 11 °K zeigten, nur Meßpunkte unterhalb 5 °K. Alle übrigen Legierungen wurden daher nur zwischen 1,4 °K und 5 °K gemessen. Sämtliche Meßpunkte in diesem Temperaturintervall (pro Legierung etwa 25–35 Einzelmessungen) liegen mit geringen statistischen Streuungen auf einer Geraden, wenn man in einem Diagramm c_p/T gegen T^2 aufträgt. Aus der Steigung der Geraden und dem Ordinatenabschnitt wurden die Koeffizienten α und γ von Gl. (2) ermittelt. In Tab. 1 sind die Werte für α und γ , bezogen auf ein mittleres Atomgewicht ($= \frac{1}{3}$ Mol Legierung), in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bzw. Valenzelektronenkonzentration (VEK) zusammen mit der Dichte der Elektronenzustände an der FERMI-Grenze $N(E)$ und der charakteristischen Temperatur Θ_D zusammengestellt. (Die Dichte der Elektronenzustände $N(E)$ ist doppelt so groß wie die Dichte der Energieeigenwerte.)

Legierungen	VEK	$\gamma \cdot 10^3$	$N(E)$	$\alpha \cdot 10^5$	Θ_D °K
	Elektronen Atom	cal $\frac{1}{3}$ Mol · grd ²	Elektronen Atom · eV	cal $\frac{1}{3}$ Mol · grd ⁴	
MgCu ₂	1,33	0,261	0,463	1,263	332,5
MgCu _{1,8} Zn _{0,2}	1,40	0,316	0,561	1,323	327,6
MgCu _{1,6} Zn _{0,4}	1,47	0,346	0,614	1,456	318,5
MgCu _{1,4} Zn _{0,6}	1,53	0,327	0,580	1,544	311,0
MgCu _{1,2} Zn _{0,8}	1,60	0,292	0,518	1,493	314,4
MgCuZn	1,67	0,246	0,436	1,562	309,8
MgCu _{0,8} Zn _{1,2}	1,73	0,173	0,307	1,589	308,0

Tab. 1.

$N(E)$ erhält man aus der Größe des Ordinatenabschnitts γ nach der Gleichung:

$$N(E) = 3 \gamma / (\pi^2 k^2 L) \quad (3)$$

k = BOLZMANN-Konstante, L = LOSCHMIDTSche Zahl.

¹ K. H. LIESER u. H. WITTE, Z. Metallk. **43**, 396 [1952].

² K. H. LIESER u. H. WITTE, Z. Physik. Chem. Leipzig **202**, 321 [1953].

³ A. MOELLER u. H. WITTE, Z. Physik. Chem. Frankfurt (M) **18**, 130 [1958].

⁴ H. KLEE u. H. WITTE, Z. Physik. Chem. Leipzig **202**, 352 [1953].

^{5, 6} Veröffentlichungen in Vorbereitung.



Aus der Steigung α der Geraden läßt sich formal eine DEBYE-Temperatur Θ_D berechnen:

$$\Theta_D = \left[\frac{18}{5} \pi^4 k L / \alpha \right]^{1/4}. \quad (4)$$

Die Benutzung dieser Beziehung ist bei Legierungen nicht unproblematisch. Wir geben in diesem Zusammenhang Θ_D lediglich deswegen an, weil Θ_D ein Hinweis auf die Konsistenz der Ergebnisse ist. Die Streuung der einzelnen Θ_D -Werte liegt in der Größenordnung von 1% entsprechend einem Fehler von 3% im Gitteranteil der spezifischen Wärme, während für den Elektronenanteil der Fehler zu etwa 1,5% anzusetzen ist. Für MgCu_2 liegen Vergleichswerte der spezifischen Wärme vor⁷. SLICK, MASSENA und CRAIG haben diese Legierung von 1,6 bis 4 °K gemessen und einen um 5% kleineren γ -Wert ($0,248 \cdot 10^{-3} \text{ cal}/\frac{1}{2} \text{ Mol} \cdot \text{grad}^2$) und ein um 0,2% kleineres Θ_D (332,0 °K) gefunden.

Diskussion der Meßergebnisse

Die Meßwerte für γ und die daraus berechnete Dichte der Elektronenzustände an der FERMI-Grenze $N(E)$ sind in Abb. 1 als Funktion der Zusammensetzung bzw. der Valenzelektronenkonzentration (VEK) dargestellt.

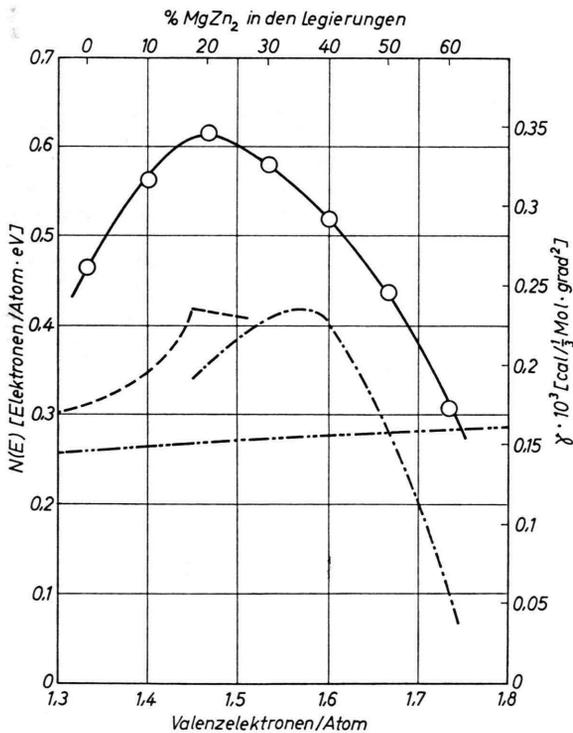


Abb. 1. Dichte der Elektronenzustände. Vergleich der Meßpunkte \circ der spezifischen Wärme der Elektronen mit Rechnungen von SCHNABL⁸ (---) und BODE⁹ (-·-·-) sowie den Werten für freie Elektronen (-·-·-·-).

⁷ P. I. SLICK, C. W. MASSENA u. R. S. CRAIG, J. Chem. Phys. **43**, 2788 [1965].

⁸ H. SCHNABL, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **68**, 549 [1964].

Außerdem ist angegeben:

- 1) der Verlauf von $N(E)$ für freie Elektronen,
- 2) der von SCHNABL⁸ und BODE⁹ berechnete Verlauf von $N(E)$ für das SOMMERFELDSche Modell fast freier Elektronen¹⁰.

Das Modell der freien Elektronen gibt die tatsächlichen Verhältnisse schlecht wieder. Das Modell der fast freien Elektronen beschreibt den Anstieg im Bereich kleiner VEK und den Abfall im Bereich großer VEK qualitativ richtig. In quantitativer Hinsicht sind allerdings die BODE-SCHNABLschen Ergebnisse um einen Faktor 0,7 kleiner als die experimentellen Werte. Bei diesem Vergleich muß allerdings in Betracht gezogen werden, daß das verwendete Modell die tatsächlichen Verhältnisse nicht genau genug wiedergibt. Wir beabsichtigen, diese Frage eingehender zu prüfen.

In Abb. 2 sind die Ergebnisse früherer Untersuchungen an diesen Legierungen zusammengestellt.

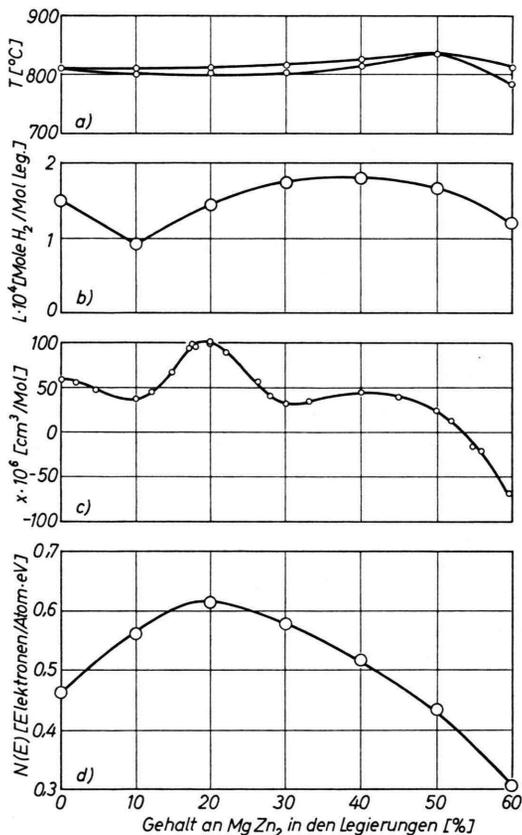


Abb. 2. Ergebnisse früherer Untersuchungen. a) Ausschnitt des Zustandsdiagramms, b) Wasserstofflöslichkeit L (bei 500 °C), c) magnetische Suszeptibilität χ (bei Zimmertemperatur), d) Dichte der Elektronenzustände $N(E)$.

⁹ H. J. BODE, Z. Elektrochem. **61**, 376 [1957].

¹⁰ A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 24, Springer-Verlag, Berlin 1933, S. 385 ff.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen sind untereinander aufgetragen:

- a) ein Ausschnitt des Zustandsdiagramms¹,
- b) der Löslichkeitskoeffizient L der Wasserstofflöslichkeit²,
- c) die magnetische Suszeptibilität χ^3 (bei Zimmertemperatur gemessen und nach Abzug des diamagnetischen Anteils der abgeschlossenen Elektronenschalen der Atome),
- d) die aus der spezifischen Wärme berechnete Dichte der Elektronenzustände an der FERMI-Grenze $N(E)$.

Aus dem Verlauf der Wasserstofflöslichkeit und der magnetischen Suszeptibilität ließ sich folgern, daß die durch die Flächen [311] und [222] gebildete BRILLOUIN-Zone maßgebend für die Gestalt des FERMI-Körpers ist. Die Maxima der Suszeptibilität wurden als Berührungspunkte des FERMI-Körpers an den Flächen [311] bei 20% und [222] bei 40% $MgZn_2$ gedeutet⁴. Der stark diamagnetische Effekt oberhalb 53% und das Absinken der Wasserstofflöslichkeit im gleichen Bereich wurden mit der weitgehenden Auffüllung der BRILLOUIN-Zone in Zusammenhang gebracht. Wenn auch eine zu-

sammenfassende Deutung dieser Effekte noch aussteht, so sei an dieser Stelle bereits darauf hingewiesen, daß die Eigenwertdichte, die aus Messungen der spezifischen Wärme erhalten wurde, diese Auffassung im wesentlichen bestätigt. Bei kleinen Zusätzen an $MgZn_2$ nimmt die Oberfläche des FERMI-Körpers zu. Auffallend ist die Übereinstimmung der Maxima von χ und $N(E)$ bei 20% $MgZn_2$. Auch die Deutung des Absinkens der Wasserstofflöslichkeit und des starken diamagnetischen Effektes an der Phasengrenze stimmt mit dem aus der spezifischen Wärme ermittelten Verlauf von $N(E)$ gut überein. Lediglich der aus dem Verlauf der Wasserstofflöslichkeit gezogene Schluß, die freie Oberfläche des FERMI-Körpers habe bei 40% $MgZn_2$ ihr Maximum, entspricht nicht dem Bild, das die spezifische Wärme ergibt.

Herrn Professor Dr. H. WITTE danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Dr. W. EICHENAUER für zahlreiche Ratschläge und Herrn Mechanikermcister W. HOFFMANN für die technische Unterstützung bei der Durchführung der Messungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Förderung der Arbeit gedankt.

Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen am Methylquecksilberjodid

C. FEIGE und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Frankfurt/Main

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1286—1287 [1967]; eingegangen am 16. Juni 1967)

This microwave spectrum of CH_3HgJ with five different isotops of mercury has been investigated in the region of 8—42 Gc/s. The quadrupole coupling of J^{127} was determined. The rotational constants of CH_3HgJ with the isotops Hg^{198} , Hg^{199} , Hg^{200} , Hg^{202} , Hg^{204} were derived from the resolution of the hyperfine structure. The bond lengths were calculated. The dipole moment of the molecule was determined from the investigation of the STARK effect.

GORDY und SHERIDAN¹ haben aus der homologen Reihe der Methylquecksilberhalogenide bereits mikrowellenspektroskopisch für höhere Rotationsübergänge die Substanzen CH_3HgCl und CH_3HgBr untersucht und eine Rotationskonstante für CH_3HgJ angegeben. Bei diesen Untersuchungen wurde die HFS quantitativ aufgelöst, ohne die Quadrupolkopplungskonstante für Cl und Br zu berechnen.

Daher lag es nahe, Hyperfeinstrukturuntersuchungen am Methylquecksilberjodid vorzunehmen. Von besonderem Interesse bei diesen Untersuchungen ist die Größe der Quadrupolkopplungskonstanten des J^{127} im CH_3HgJ . Ebenfalls interessant ist die Bestimmung des permanenten molekularen Dipolmomentes. Die Berechnung der Struktur des Moleküls gestattet darüber hinaus einen Vergleich mit den anderen Substanzen der gleichen homologen Reihe.

1. Experimentelles

CH_3HgJ ist ein weißer kristallinischer Stoff, der in perlmutterglänzenden Plättchen kristallisiert. Die Substanz schmilzt bei 143 °C, wobei sie sich zu äußerst dünnen und glänzenden Plättchen verdichtet. Bei 22 °C hat der Stoff einen Dampfdruck von $2,4 \cdot 10^{-2}$ Torr².

Das zur Strukturbestimmung notwendige Rotationspektrum des CH_3HgJ wurde mit zwei konventionellen STARK-Mikrowellenspektrographen im X-Band und R-Band aufgenommen³. Die Spektren wurden nach der üblichen Methode mit Frequenzstabilisierung und einem Averager-System⁴ aufgezeichnet. Da sich die angeregten K-Niveaus bei der Messung der Rotationspektren sehr störend bemerkbar machten, wurde bei möglichst niederen Temperaturen und bei steten Veränderungen gemessen. So gelang es einigermaßen, die K-Linien von denen der J-Linien zu trennen.

2. Meßergebnisse

Tab. 1 gibt die für den $J=5 \rightarrow 6$ -Übergang im X-Band gefundenen Linien an. Es sind nur die für $K=0$ gefundenen Frequenzen vermerkt. F ist die Hyperfeinstrukturquantenzahl. Die vollständigen Meßergebnisse sind in² verzeichnet.

Nach Berechnung der ungestörten Rotationslinien aus der Aufspaltung der Hyperfeinstrukturlinien nach dem Konstantenprogramm erhält man die in Tab. 2 angegebenen Rotationskonstanten.

Nach dem Konstantenprogramm für den symmetrischen Kreisel wurde nach Eingabe der Rotationskonstanten und der Linien der Hyperfeinstrukturaufspal-

¹ W. GORDY u. J. SHERIDAN, Phys. Rev. **79**, 224 A [1950].

² C. FEIGE, Dissertation, Universität Frankfurt/Main 1966.

³ Diplomarbeiten von M. MITZLAFF u. R. HOLM, Inst. für Physikal. Chemie, Frankfurt/Main 1965.

⁴ H. HARTMANN, C. FEIGE u. R. HOLM, Z. Angew. Phys. **22**, 134 [1967].