

Est. A - 6073

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETUSED
PUBLICATIONS FROM THE TECHNICAL UNIVERSITY OF
ESTONIAN S.S.R. AT TALLINN

Series A № 14

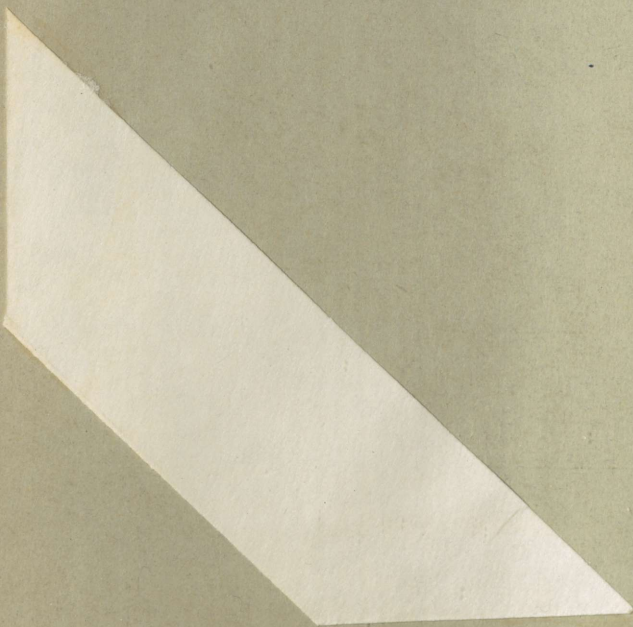
(September 1940)

Röntgenographische Struktur-
bestimmung der intermediären
Phase $AuPb_2$

VON

GEORG METS UND HARRY TORGREN †

TALLINN



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOLI TOIMETUSED
PUBLICATIONS FROM THE TECHNICAL UNIVERSITY OF
ESTONIAN S. S. R. AT TALLINN

Series A № 14

(September 1940)

Röntgenographische Struktur- bestimmung der intermediären Phase AuPb_2

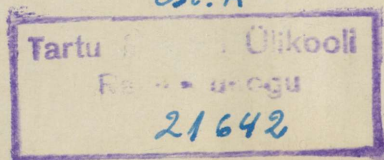
VON

GEORG METS UND HARRY TORGREN †

T A L L I N N

*Publications from the Technical University of Estonian S. S. R. at Tallinn.
Series A Nr. 14 September 1940.*

Est. A



Zusammenfassung.

Es ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von R. Vogel¹⁾ in dem System Au-Pb auch die Verbindung AuPb_2 gefunden worden. Die Verbindung AuPb_2 hat ein tetragonales raumzentriertes Gitter, das weitgehend analog mit dem CuAl_2 -Gitter ist. Die Änderung der Gitterkonstante der Phase C (AuPb_2) mit der Zusammensetzung weist auf eine merkbare Löslichkeit der Komponenten in der Verbindung hin. Die von R. Vogel vermutete, über 211°C stabile Modifikation von AuPb_2 wurde nach 117-tägigem Tempern und Abschrecken der Präparate im Eiswasser nicht erhalten. Das Vorkommen von fremden Reflexen bei den Legierungen mit hohem Pb-Gehalt, weist eventuell auf eine Verbindung mit höherem Pb-Gehalt als AuPb_2 , oder auf die Stabilität der polymorphen Phase von AuPb_2 bei niedrigen Temperaturen in Legierungen mit hohem Pb-Gehalt hin.

Allgemeines.

Das System Au-Pb ist schon von A. Mathiesen²⁾ nach seiner elektrischen Leitfähigkeit untersucht worden, wobei er vermutet hat, dass es in diesem System chemische Verbindungen geben müsste. Später benutzte E. Maey³⁾ die Dichteangaben von A. Mathiesen und vermutete in dem System die Verbindung Au_2Pb_3 . R. Vogel hatte mittels thermischer Analyse das Zustandsdiagramm des Systems Au-Pb ausgearbeitet, und die Existenz der Verbindungen Au_2Pb und AuPb_2 festgestellt, wobei die letztgenannte Phase bei 211°C einen polymorphen Umwandlungspunkt hat.

H. Perlitz⁴⁾ hat im Jahre 1934 goldreiche Legierungen röntgenographisch untersucht. In Übereinstimmung mit R. Vogel hat

1) R. Vogel, Z. anorg. Chem. Bd. 45 S. 112 (1905).

2) A. Mathiesen, Ann. Phys. Chem. Bd. 110 S. 21 u. 190 (1860).

3) E. Maey, Z. phys. Chem. Bd. 38 S. 292 (1901).

4) H. Perlitz, Acta et Commentationes Univ. Tartuensis A 27 S. 11 (1934).

er die Verbindung Au_2Pb gefunden und die Struktur der genannten Phase bestimmt.

Die in der vorliegenden Arbeit benutzten Legierungen, ihre Zusammensetzung, Dichte und thermische Behandlung sind aus der Tabelle Nr. 1 ersichtlich. Die Legierungen Nr. 1, 4, 9, und 10, wie auch die Dichteangaben für sie stammen von H. Perlitz.

Tabelle Nr. 1.

In der Arbeit benutzte Legierungen und ihre thermische Behandlung.

Nummer d. Legierung	Zusammensetzung Atom %		Dichte	Temperungs- dauer in Tagen	Tempera- turen in °C
	Au	Pb			
1	36,2	63,8	13,3 ₁	{ 41 117	175—185 230—240
4	33,1	66,9	13,1 ₈	65	230—240
9	15,6	84,4	12,1 ₆	{ 41 117	175—185 230—240
10	50,5	49,5	14,3 ₅	{ 41 116	175—185 230—240
11	33,33	66,67	13,35 ₃	15	250 252
12	15,6	84,4	—	—	—

Vorbereitung und Mikroskopieren der Legierungen.

Die Legierungen Nr. 10, 1, und 9 wurden zuerst 41 Tage lang zwischen 175⁰—185⁰ C getempert. Danach wurden sie mikroskopiert¹⁾. Bei Vergrößerungen bis 850 × erschien die Legierung Nr. 1 als homogen, die Legierung Nr. 10 mit wenigen eutektischen Flecken, und die Legierung Nr. 9 als völlig inhomogen, mit grossen eutektischen Flecken. Die Bruchflächen zeigten bei Vergrößerungen ca. 50 × einen schwammartigen Bau. Auch bei grösseren Vergrößerungen konnte man keinen kristallinen Bau bemerken. Man konnte also nicht einige makroskopische Kristalle für Schichtlinien- oder Laueaufnahmen zu erhalten hoffen. Es blieb deswegen nur übrig, das Pulververfahren anzuwenden. Für die Pulveraufnahmen wurden von jeder Legierung etwas Feilspäne mit einer reinen, feinen Feile gefeilt, dann etwa 10 min. lang im Vakuum bei 180⁰ C

¹⁾ Das Mikroskopieren wurde in dem metallographischen Lab. des Staatlichen Materialprüfamtens durchgeführt. Die Autoren danken Prof. O. Maddisson für Überlassung der notwendigen Apparaturen und Hilfsmitteln.

geglüht, um die beim feilen entstandenen Gitterdeformationen in den Pulverkörnern zu vermeiden.

Um die von R. Vogel vermutete, über 211° C stabile polymorphe Phase zu erhalten, wurden die Legierungen Nr. 1, 4, 9, und 10 zu Pulver gefeilt und dann im Vakuum zwischen 230°—240° C getempert. Danach wurden die Präparate im Eiswasser abgeschreckt. Man muss bemerken, dass die Legierung Nr. 9 bei den letztgenannten Temperaturen flüssig war, nach dem Abschrecken hatten wir deshalb diese Legierung in Barren da, man musste sie noch zu Pulver feilen und dann ausglühen. Bei dieser letzten Behandlung konnte die gesuchte polymorphe Phase sich umwandeln. Alle übrigen Präparate befanden sich in Pulverform und man konnte in ihnen die gesuchte Modifikation vorzufinden hoffen.

Pulveraufnahmen.

Alle Aufnahmen sind mit Cu-K Strahlung gemacht. Es hat sich herausgestellt, dass die Legierungen mit höherem Bleigehalt unter Einwirkung der Röntgenstrahlen in der Luft ziemlich stark oxydieren. Deswegen wurde das Metallpulver in Lindemannglasröhrchen eingeschlossen und exponiert. Der innere Durchmesser der Röhrchen betrug ca. 0,3—0,4 mm, die Wandstärke ca. 0,03 mm.

Die von solchen Präparaten erhaltenen Filme haben einen viel schwächeren Untergrund und schärfere Reflexe, als die Filme, bei deren Exposition das Metallpulver auf ein Glasstäbchen aufgeklebt war.

Die nach der zweiten Temperung erhaltenen Filme (wo man eine über 211° C stabile polymorphe Phase erwartete) weisen gar keinen Unterschied in der Zahl, Lage und Intensitätsverlauf der Reflexe gegen die früher (nach der ersten Temperung) erhaltenen Filme auf. Das heisst, auf solche Weise konnte man keine polymorphe Phase erhalten. Der negative Ausfall des Versuches berechtigt uns jedoch nicht zur Behauptung, dass die Phase gar nicht existiert.

Die erhaltenen Filme brachten zwei unerwartete Tatsachen hervor: erstens, in der Legierung Nr. 1 ist ausser der Phase C (AuPb₂), auch die Phase D (Pb) vorhanden. Diese Tatsache ist deshalb unerwartet, weil in dieser Legierung für die Verbindung AuPb₂ ein Überschuss von Au vorhanden ist; zweitens findet man auf dem Film der Legierung Nr. 9 unbekannte Reflexe. Die

Gründe dieser beiden Erscheinungen waren genauer zu untersuchen. Man könnte zuerst glauben, dass 1) die Zusammensetzung der Legierung Nr. 1 nicht der angegebenen Formel entsprach und 2) dass in der Legierung Nr. 9 Verunreinigungen vorhanden waren. Da von den genannten Legierungen noch ganz wenig vorhanden war, wollte man sie nicht zu einer Analyse verbrauchen.

Es wurde ein Stück technischen Goldes im Laboratorium möglichst gut gereinigt. Reines Blei wurde aus Kahlbaum'schem Bleizucker pro Analyse durch Glühen erzeugt. Aus diesen Metallen wurden die Legierungen Nr. 11 ($\text{Au}_{33,33}\text{Pb}_{66,67}$) und Nr. 12 ($\text{Au}_{15,6}\text{Pb}_{84,4}$) hergestellt. Das Zusammenschmelzen geschah in evakuierten Retorten aus reinem durchsichtigem Quarz. Im elektrischen Ofen wurden die Legierungen eine halbe Stunde lang bei 1100°C gehalten und dann langsam abgekühlt. Auch von diesen Legierungen konnte man keine Einkristalle bekommen. Die Feilspäne von der Legierung Nr. 11 wurden 15 Tage lang bei 250°C getempert und dann langsam abgekühlt. Die Legierung Nr. 12 wurde nicht getempert. Von der Legierung Nr. 11 sind zwei Filme gemacht worden, die die Gitterkonstanten mit grösserer Genauigkeit zu bestimmen erlaubten. Der eine Film wurde in einer Kamera mit $r = 62,5\text{ mm}$, exponiert $35^{\text{h}00^{\text{m}}}$, Spalt $1\text{ mm } \emptyset$ und 110 mm Länge, der zweite in einer Kamera $r = 32\text{ mm}$, exponiert $78^{\text{h}00^{\text{m}}}$, Spalt $0,5\text{ mm } \emptyset$ und 40 mm Länge, erhalten. In beiden Fällen war das Präparat $0,3\text{ mm } \emptyset$. Die beiden Filme geben ganz übereinstimmende Resultate.

Alle Filme wurden in die Kameras so eingeführt, dass die Filmenden sich bei $\theta = 45^{\circ}$ trafen. Das ermöglicht bei jeder Messung die Filmlänge genau zu bestimmen. Die ersten Filme wurden folgendermassen gemessen: die Linienmitten wurden mit feinen Nadelstichen vermerkt und durch Anlegen eines Glasmassstabes, das eine $0,5\text{ mm}$ Teilung trug, gemessen. Die zehntel mm wurden geschätzt. Grössere Genauigkeit konnte man wegen der breiten und diffusen Reflexe nicht erhalten. Auf den zwei letzten Filmen, deren Messergebnisse in den Tabellen 2 und 3 gegeben sind, wurden die Lagen der Intensitätsmaxima auf einer Teilmaschine mittels eines Mikroskops, das eine Vergrösserung von $4\times$ hatte, auf $0,01\text{ mm}$ genau gemessen.

Den kleineren Film von der Legierung Nr. 11 sieht man in Abb. 1. Messergebnisse dieses Films sind in der Tabelle Nr. 2 gegeben.

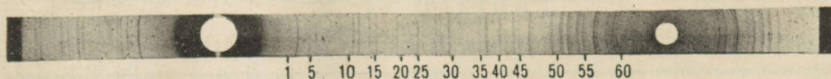


Abb. 1.

In den Spalten der Tabelle stehen der Reihenach: 1) die Folgenummer der Reflexe, 2) die Sinusquadrate der Reflexionswinkel multipliziert mit 10^5 , 3) die Phase zu der der Reflex gehört ($B = \text{Au}_2\text{Pb}$, $C = \text{AuPb}_2$, $D = \text{Pb}$) 4) der Wert der entsprechenden quadratischen Form, 5) die Miller'schen Indices der Reflexe, 6) der Wert des Kontrollfaktors $\frac{\sin^2 \theta_{hkl}}{Q_{hkl}^2}$, 7) die theoretisch berechnete relative Intensität für die vorhandenen Reflexe der Phase B: I'_1 . 8) die theoretisch berechnete relative Intensität der Reflexe für die Phase C: I'_2 9) die geschätzte Intensität der Reflexe: bst — besonders stark, sst — sehr stark, st — stark, m — mässig, sw — schwach, ssw — sehr schwach, 9) die Röntgenlinie des Cu-K-Spektrums.

Weiter findet man in der Tabelle Nr. 3 die Messergebnisse des Films von der Legierung Nr. 12. Einen Ausschnitt von demselben Film sieht man in der Abbildung Nr. 2.

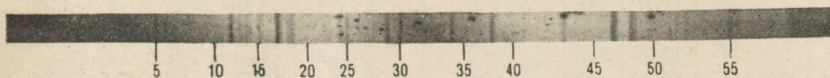


Abb. 2.

Ergebnisse und Folgerungen.

Das Indizieren der Filme wurde Anfangs mit Hilfe der Photoabzügen von Hull-Davey'schen Nomogrammen, die in General Electric Review 1922 Vol. XXV S. 571 ff. erschienen sind, durchgeführt. Später wurden die Reflexe mit höheren Indices rechnerisch indiziert. Die Reflexe von der Phase C lassen sich widerspruchsfrei indizieren nur unter Annahme eines tetragonalen raumzentrierten Gitters.

Der Film von der Legierung Nr. 10 ergibt für die Phase B (Au_2Pb) in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von H. Perlitz ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit

$$a = (7,897 \pm 0,007) \text{ \AA}$$

Tabelle Nr. 2.

Gesamtlänge des Films 199,41 mm für $4\theta = 360^\circ$.

Nr.	$\text{Sin}^2\theta$ $\times 10^5$	Phase	Q^2	HKL	$\frac{\text{Sin}^2\theta}{Q^2} \times 10^5$	I_t'	I_t''	I_e	Strahlung	Bemerkungen
—	—	C	2,00	110	—		23,0	—		
—	—	C	2,68	101	—		0,0	—		
—	—	C	4,00	200	—		1,5	—		
1	6126	C	6,68	211	—		—	ssw	β	
2	7469	C	6,68	211	1115		449, }	bst	$\alpha_1 + \alpha_2$	
2	7469	C	6,73	002	1110		26,0 }			
3	8942	C	8,00	220	1118		63,0	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
4	9755	C	8,73	112	1117		171,	st	$\alpha_1 + \alpha_2$	
5	10503	B	11,00	311	955	251	—	sw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
6	11165	C	10,00	310	1116		254,	st	$\alpha_1 + \alpha_2$	
—	—	C	10,68	301	—		0,0	—		
7	11957	C	10,73	022	1114		183,	st	$\alpha_1 + \alpha_2$	
—	—	C	14,68	321	—		5,2	—		
—	—	C	14,73	222	—		15,0	—		
8	17000	C	18,68	411	—		—	ssw	β	
—	—	C	16,00	400	—		2,1	—		
—	—	C	16,14	103	—		0,0	—		
9	18290	C	20,14	213	—		—	ssw	β	
—	—	C	16,73	312	—		0,8	—		
10	19548	D	8,00	220	2443		—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
—	—	C	18,00	330	—		15,0	—		
11	20766	C	18,68	411	1112		95,0	m	$\alpha_1 + \alpha_2$	
12	22360	C	20,00	420	1118		61,0 }		$\alpha_1 + \alpha_2$	
12	22360	C	20,14	213	1110		125, }	sst		
13	25258	B	27,00	{115 333}	935	106	—			
13	25258	C	22,73	402	1111		119, }	m	$\alpha_1 + \alpha_2$	
—	—	C	24,14	303	—		0,0	—		
14	26835	D	11,00	311	2439		—	sw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
15	27430	C	24,73	332	1109		176,	st	$\alpha_1 + \alpha_2$	
—	—	C	26,00	510	—		8,5	—		
—	—	C	26,68	501	—		0,0	—		
—	—	C	26,68	431	—		1,7	—		
—	—	C	26,73	422	—		6,7	—		
16	29180	D	12,00	222	2432		—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
17	29711	C	26,91	004	1106		41,0	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
18	30399	B	32,00	440	950	100	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
—	—	C	28,14	323	—		2,3	—		
—	—	C	28,91	114	—		2,5	—		
19	34052	C	30,68	521	1110		97,0	st	$\alpha_1 + \alpha_2$	

Nr.	Sin ² θ x 10 ⁵	Phase	Q ²	HKL	$\frac{\text{Sin}^2\theta}{Q^2} \times 10^5$	I _t '	I _t ''	I _e	Strahlung	Bemerkungen
—	—	C	30,91	204	—	—	0,3	—		
20	35616	C	32,00	440	1113	—	25,0	sw	α ₁ + α ₂	
20	35616	C	32,14	413	1108	—	49,0			
21	36352	C	32,73	512	1111	—	48,0	ssw	α ₁ + α ₂	
22	37735	C	34,00	530	1110	—	33,0	ssw	α ₁ + α ₂	
23	38701	C	34,91	224	1109	—	24,0	ssw	α ₁ + α ₂	
24	39894	C	36,00	600	1108	—	56,0	ssw	α ₁ + α ₂	
25	40854	C	36,91	314	1107	—	109,	st	α ₁ + α ₂	
—	—	C	38,68	611	—	—	5,6	—		
—	—	C	38,73	442	—	—	0,1	—		
—	—	C	40,00	620	—	—	0,3	—		
—	—	C	40,14	503	—	—	0,0	—		
—	—	C	40,14	433	—	—	1,1	—		
—	—	C	40,73	532	—	—	3,9	—		
26	46181	D	19,00	331	2431	—	—	ssw	α ₁ + α ₂	
27	47262	C	42,68	541	1107	—	49,0	m	α ₁ + α ₂	
27	47262	C	42,73	602	1106	—	11,0			
—	—	C	42,91	404	—	—	1,4	—		
—	—	C	43,05	105	—	—	0,0	—		
28	48796	D	20,00	420	2439	—	—	m	α ₁ + α ₂	
28	48796	C	44,14	523	1105	—	70,0			
—	—	C	44,91	334	—	—	11,0	—		
29	51990	C	46,68	631	1113	—	1,4	sst	α ₁ + α ₂	
29	51990	C	46,73	622	1113	—	70,0			
29	51990	C	46,91	244	1108	—	52,0			
29	51990	C	47,05	215	1105	—	52,0			
30	53000	B	56,00	624	946	26	—			
31	55763	B	59,00	731	945	113	—	ssw	α ₁ + α ₂	β v. Nr. 37 u. 38
31	55763	B	59,00	553	945		—	—	ssw	
—	—	C	50,00	550	—	—	0,2	—		
—	—	C	50,00	710	—	—	3,5	—		
—	—	C	50,68	701	—	—	0,0	—		
—	—	C	51,05	305	—	—	0,0	—		
—	—	C	52,00	640	—	—	0,9	—		
—	—	C	52,14	613	—	—	4,8	—		
—	—	C	52,91	514	—	—	9,5	—		
32	58321	D	24,00	422	2430	—	—	ssw	α ₁ + α ₂	
33	60497	C	54,68	721	1106	—	31,0	ssw	α ₁ + α ₂	
—	—	C	55,05	325	—	—	1,4	—		
34	62096	C	56,14	543	1106	—	47,0	ssw	α ₁ + α ₂	
35	62755	C	56,73	712	1106	—	70,0	m	α ₁ + α ₂	
35	62755	C	56,73	552	1106	—	14,0			
36	64101	C	58,00	730	1105	—	68,0	sw	α ₁ + α ₂	

Nr.	$\text{Sin}^2\Theta$ $\times 10^5$	Phase	Q^2	HKL	$\frac{\text{Sin}^2\Theta}{Q^2} \times 10^5$	I'_t	I''_t	I_e	Strahlung	Bemerkungen	
37	64902	C	58,73	642	1105		111,0				
38	65185	C	58,91	444	1106		37,0	sst	$\alpha_1 + \alpha_2$		
38	65185	C	59,05	325	1104		37,0				
—	—	C	60,14	633	—		0,1			—	
—	—	C	60,55	006	—		3,1	—			
39	67265	C	60,91	534	1104		55,0	sw	$\alpha_1 + \alpha_2$		
40	69134	C	62,55	116	1105		29,0	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$		
—	—	C	62,68	651	—		6,9	—			
41	69455	C	62,91	604	1104		100,0	st	$\alpha_1 + \alpha_2$		
42	70799	B	75,00	751	944	42	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$		
—	—	C	64,00	800	—		2,7	—			
—	—	C	64,14	703	—		0,0	—			
43	71369	C	64,55	206	1106		40,0	ssw	α_1		
—	—	C	64,73	732	—		6,9	—			
44	73597	C	66,68	811	1103,7		71,0	st	α_1		
44	73597	C	66,68	741	1103,7		25,0				
a	73950	C	66,68	—	—		—	sw	α_2		
—	—	C	66,91	624	—		0,7	—			
—	—	C	67,05	505	—		0,0	—			
—	—	C	67,05	435	—		2,5	—			
45	75181	C	68,00	820	1105,6		16,0	sw	α_1		
45	75181	C	68,14	723	1103,4		38,0				
a	75617	C	68,14	723	—		—	ssw	α_2		
—	—	C	68,55	226	—		5,3	—			
—	—	C	70,55	316	—		0,3	—			
—	—	C	70,73	802	—		23,0	—			
46	78450	C	71,05	525	1104,2		89,0	m	α_1	kaum merkbar	
a	78822	C	71,05	525	—		—	ssw	α_2		
47	79459	C	72,00	660	1103,6		59,0	sw	α_1		
a	79839	C	72,00	660	—		—	ssw	α_2		
—	—	C	74,00	750	—		4,6	—			
—	—	C	74,68	831	—		2,6	—			
—	—	C	74,73	822	—		23,0	—			
—	—	C	76,14	653	—		9,9	—		kaum merkbar	
48	84493	C	76,55	406	1103,8		92,0	st	α_1		
49	84870	C	76,55	406	—		—	sw	α_2		
49	84870	D	35,00	531	2425		—				α_1
50	85798	B	91,00	931	943	133	—	ssw	α_1		
—	—	C	76,91	554	—		0,8	—			
—	—	C	76,91	714	—		11,0	—			
51	86698	C	78,55	336	1103,7		162,	sst	α_1		
a	87135	C	78,55	336	—		—	m	α_2		
—	—	C	78,73	662	—		15,0	—			

Nr.	$\text{Sin}^2\Theta$ $\times 10^5$	Phase	Q^2	HKL	$\frac{\text{Sin}^2\Theta}{Q^2} \times 10^5$	I_t'	I_t''	I_e	Strahlung	Bemerkungen
—	—	C	78,91	644	—		3,3	—		
—	—	C	79,05	615	—		8,7	—		
52	88426	C	80,00	840	1105,3		27,0	} sst	α_1	
52	88426	C	80,14	743	1103,4		41,0			
52	88426	C	80,14	813	1103,4		115,0			
a	88834	C	80,14	813	—		—	m	α_2	
—	—	C	80,55	426	—		7,6	—		
53	89136	C	80,73	752	1104,2		83,0	m	α_1	
a	89582	C	80,73	752	—		—	ssw	α_2	
54	90482	C	82,00	910	1103,4		89,0	m	α_1	
a	90918	C	82,00	910	—		—	} ssw	α_2	
a	90918	B	96,00	844	946	265	—			α_1
—	—	C	82,68	901	—		0,0	—		
55	91656	C	83,05	545	1103,6		106,	m	α_1	
a	92095	C	83,05	545	—		—	ssw	α_2	
—	—	C	83,42	107	—		0,0	—		
56	93689	C	84,91	734	1103,4		355,	bst	α_1	
a	94148	C	84,91	734	—		—	st	α_2	
57	95527	C	86,55	516	1103,7		114,	st	α_1	
a	95789	C	86,55	516	—		—	sw	α_2	
58	95648	C	86,68	761	1103,5		9,6	} st	α_1	
58	95648	C	86,68	291	1103,5		40,0			
58	95648	C	86,73	842	1102,8		43,0			
a	96120	C	86,73	842	—		—	ssw	α_2	
—	—	C	87,05	635	—		0,5	—		
59	96391	C	87,42	217	1102,6		189,	sst	α_1	
60	96906	C	87,42	217	—		—	} m	α_2	
60	96906	D	40,00	620	2423		—			α_1
a	97235	D	40,00	620	—		—	ssw	α_2	
—	—	C	88,14	833	—		7,0	—		
61	97895	C	88,73	912	1103,3		105,	m	α_1	
a	98472	C	88,73	912	—		—	ssw	α_2	
62	99233	C	90,00	930	1102,6		73,0	sw	α_1	
a	99544	C	90,00	930	—		—	ssw	α_2	

Tabelle Nr. 3.
Die Gesamtlänge des Films 396,20 mm für $\Theta = 360^\circ$.

Nr.	$\text{Sin}^2\Theta$ $\times 10^5$	Phase	Q^2	HKL	$\frac{\text{Sin}^2\Theta}{Q^2} \times 10^5$	I_e	Strahlung	Bemerkungen
1	5910	D	3,00	111	—	sw	β	
2	7052	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
3	7286	D	3,00	111	2429	} sst	$\alpha_1 + \alpha_2$	
3	7286	C	6,68	211	1090			
4	8843	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
5	9693	D	4,00	200	2423	} st	$\alpha_1 + \alpha_2$	
5	9693	C	8,73	112	1108			
6	10131	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
7	11000	C	10,00	310	1100	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
8	13647	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
9	15824	D	8,00	220	—	ssw	β	
10	17013	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
11	19382	D	8,00	220	2423	st	$\alpha_1 + \alpha_2$	
12	19979	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
13	20894	?	—	—	—	sw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
14	21723	D	11,00	311	—	sw	β	
15	22257	C	20,14	213	1105	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
16	23667	D	12,00	222	—	ssw	β	
17	26649	D	11,00	311	2423	sst	$\alpha_1 + \alpha_2$	
18	27566	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
19	29091	D	12,00	222	2424	m	$\alpha_1 + \alpha_2$	
20	31838	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
21	33310	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
22	35464	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
23	35549	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
24	38803	D	19,00	331	—	ssw	β	
25	39604	D	20,00	420	—	ssw	β	
26	40545	C	36,91	314	1098	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
27	42126	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
28	46059	D	19,00	331	2425	st	$\alpha_1 + \alpha_2$	
29	47624	D	24,00	422	—	ssw	β	
30	48464	D	20,00	420	2423	st	$\alpha_1 + \alpha_2$	
31	51867	C	46,91	244	1106	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
32	52895	D	27,00	511	—	ssw	β	
33	55713	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
34	58150	D	24,00	422	2423	st	$\alpha_1 + \alpha_2$	
35	61773	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
36	63346	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
37	64285	C	58,73	642	1095	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
38	65451	D	27,00	511	2424	st	$\alpha_1 + \alpha_2$	

Nr.	$\text{Sin}^2\theta$ $\times 10^5$	Phase	Q^2	HKL	$\frac{\text{Sin}^2\theta}{Q^2} \times 10^5$	I_e	Strahlung	Bemerkungen
39	68423	?	—	—	—	ssw	$\alpha_1 + \alpha_2$	
40	69247	D	35,00	531	—	sw	$\left\{ \begin{array}{l} \beta \\ \alpha_1 + \alpha_2 \end{array} \right.$	
40	69247	C	62,91	604	1101			
41	71131	D	36,00	442	—	ssw	β	
42	77524	D	32,00	440	2423	m	α_1	
a	77902	D	32,00	440	—	ssw	α_2	
43	79050	?	—	—	—	ssw	α_1	
44	81575	?	—	—	—	ssw	α_1	
45	82046	?	—	—	—	ssw	α_1	
46	84783	D	35,00	531	2422,4	sst	α_1	
a	85232	D	35,00	531	—	sw	α_2	
47	87228	D	36,00	442	2423,0	st	α_1	
a	87654	D	36,00	442	—	sw	α_2	
48	88200	C	80,14	813	1105	ssw	α_1	
49	89076	C	80,73	752	1102	ssw	α_1	
50	90079	C	82,00	910	1099	ssw	α_1	
51	91566	C	83,05	545	1102	ssw	α_1	
52	93337	C	84,91	734	1099	ssw	α_1	
53	94916	C	86,55	516	1097	ssw	α_1	
54	95887	C	87,42	217	1097	ssw	α_1	
55	96865	D	40,00	620	2421,8	sst	α_1	
a	97338	D	40,00	620	—	st	α_2	

Für die Phase C (AuPb_2) ein tetragonales raumzentriertes Gitter mit

$$a = (7,315 \pm 0,006) \text{ \AA} \text{ und } \frac{a}{c} = 1,297 \pm 0,002, \text{ bei } 20^\circ \text{ C.}$$

Der Film von der Legierung Nr. 1 ergibt für die Phase C ein tetragonales raumzentriertes Gitter mit:

$$a = (7,330 \pm 0,005) \text{ \AA} \text{ und } \frac{a}{c} = 1,298 \pm 0,002, \text{ bei } 20^\circ \text{ C.}$$

Der Film von der Legierung Nr. 4 ergibt für die Phase C ein tetragonales raumzentriertes Gitter mit

$$a = (7,328 \pm 0,004) \text{ \AA} \text{ und } \frac{a}{c} = 1,298 \pm 0,002, \text{ bei } 20^\circ \text{ C.}$$

Wie schon genannt, sind auf den zwei letzten Filmen auch die Reflexe von der Phase D (Pb) vorhanden. Die Gitterkonstante für die Phase D ist wegen der geringen Messgenauigkeit der schwachen und nur bei kleinen Beugungswinkeln vorkommenden Reflexe nicht errechnet worden.

Der Film von der Legierung Nr. 11 ergibt für die Phase B ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit

$$a = (7,910 \pm 0,008) \text{ \AA}.$$

Für die Phase C ein tetragonales raumzentriertes Gitter mit

$$a = (7,319 \pm 0,001) \text{ \AA} \text{ und } \frac{a}{c} = 1,297 \pm 0,001, \text{ bei } 22^\circ \text{ C.}$$

Für die Phase D ein kubisch flächentriertes Gitter mit

$$a = (4,9393 \pm 0,0011) \text{ \AA} \text{ bei } 22^\circ \text{ C}.$$

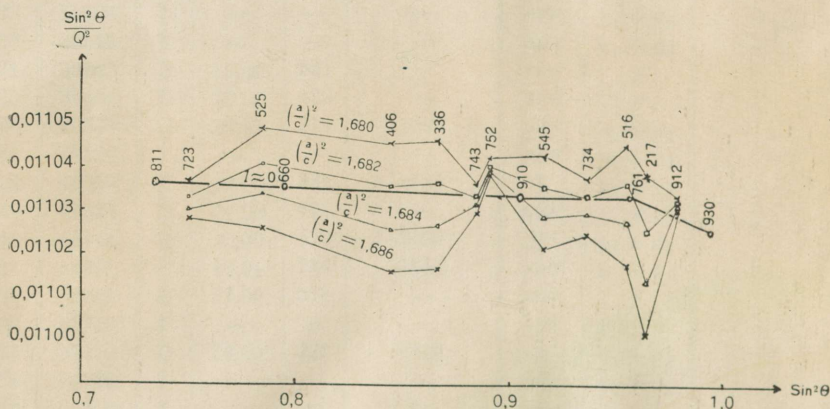


Abb. 3. Zur Bestimmung der $\frac{a}{c}$ für die Phase C von dem Präparat Nr. 11.

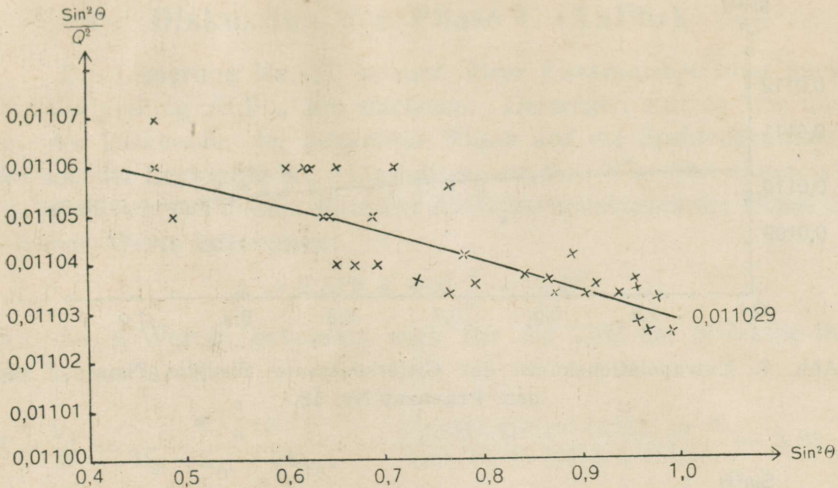


Abb. 4. Extrapolationskurve der Gitterkonstante a für die Phase C von dem Präparat Nr. 11.

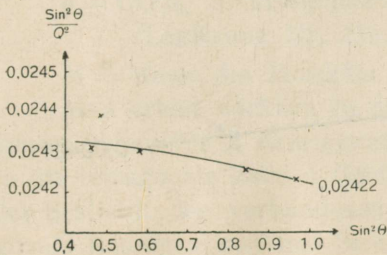


Abb. 5. Extrapolationskurve der Gitterkonstante für die Phase D von dem Präparat Nr. 11.

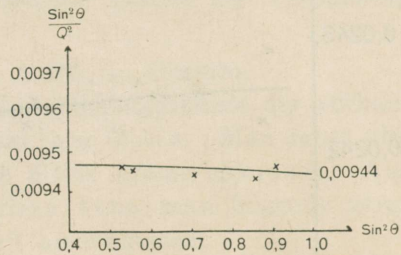


Abb. 6. Extrapolationskurve der Gitterkonstante für die Phase B von dem Präparat Nr. 11.

Der Film von der Legierung Nr. 12 ergibt für die Phase C ein tetragonales raumzentriertes Gitter mit:

$$a = (7,336 \pm 0,003) \text{ \AA} \text{ und } \frac{a}{c} = 1,297 \pm 0,001, \text{ bei } 22^\circ \text{ C.}$$

Für die Phase D ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit

$$a = (4,9404 \pm 0,0004) \text{ \AA}, \text{ bei } 22^\circ \text{ C.}$$

Bei Ausrechnung der Gitterkonstanten von den ersten Filmen wurde das Ausgleichungsverfahren von Cohen¹⁾ angewandt, dagegen bei den zwei letzten Filmen die graphische Extrapolation auf $\theta = 90^\circ$.

¹⁾ M. U. Cohen, Rev. Sc. Instr. Vol. 6 S. 68 (1935) u. Vol. 7 S. 155 (1936).

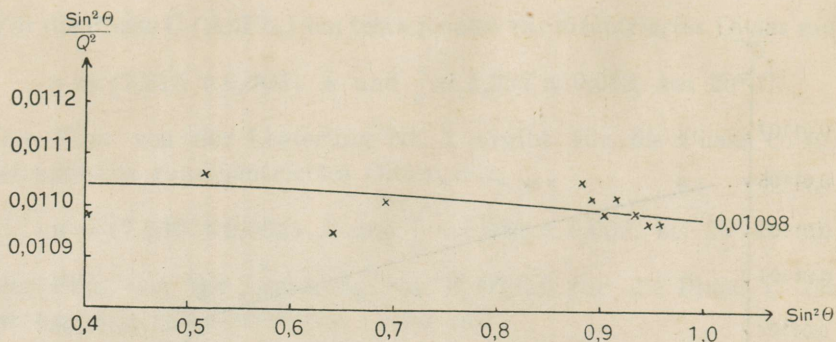


Abb. 7. Extrapolationskurve der Gitterkonstante für die Phase C von dem Präparat Nr. 12.

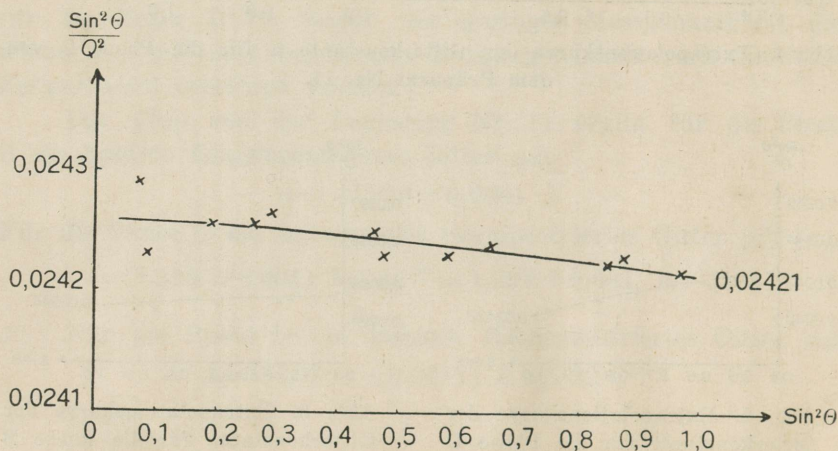


Abb. 8. Extrapolationskurve der Gitterkonstante für die Phase D von dem Präparat Nr. 12.

In der Legierung Nr. 11 sind also ausser der Phase C noch die Phasen B und D vorhanden. Die Temperung war demnach nicht ausreichend für die Einstellung des Gleichgewichtes.

Die auf dem Film von der Legierung Nr. 12 vorhandenen schwachen fremden Reflexe können zweierlei Ursprungs sein: 1) von einer bleireicheren Verbindung als AuPb_2 oder 2) von der polymorphen Phase der AuPb_2 , die eventuell in Legierungen mit höherem Bleigehalt bei niedrigen Temperaturen existieren kann. Zur Lösung dieser Frage werden die Untersuchungen weitergeführt.

Diskussion der Phase C (AuPb₂).

Die Legierung Nr. 11 kommt ihrer Zusammensetzung nach der Verbindung AuPb₂ am nächsten. Deswegen stützen wir uns bei der Diskussion der genannten Phase auf die Spektrogramme, die von der Legierung Nr. 11 erhalten wurde. Wie oben angezeigt ist haben wir von diesem Film für die Gitterkonstanten der Phase C folgende Werte bekommen:

$$a = 7,319 \text{ \AA} \text{ und } \frac{a}{c} = 1,297.$$

Mit diesen Werten bekommt man für die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle:

$$Z = \frac{V \rho}{M} = \frac{a^3 \cdot \frac{c}{a} \cdot \rho}{M_H \cdot (K_{Au} + 2K_{Pb})} = \frac{(7,319)^3 \cdot 0,7710 \cdot 13,353 \cdot 10^{-24}}{1,65 \cdot 10^{-24} \cdot (197,2 + 414,4)} = 3,99_{99}$$

wo:

$$V = a^3 \cdot \frac{c}{a} \text{ Volumen der Elementarzelle in cm}^3,$$

$\rho = 13,35_3$ makroskopisch erhaltene Dichte der Verbindung (Legierung Nr. 11),

M = Masse des Moleküls von AuPb₂ in Gramm.

Man erhält wirklich in den Genauigkeitsgrenzen der vorhandenen Daten für Z eine ganze Zahl, also $Z = 4$. Man muss also in die tetragonale Zelle 4 Gold und 8 Blei Atome einordnen. Aus der Statistik der vorhandenen Reflexe kann man folgende tetragonale Raumgruppen mit Sicherheit ausschliessen:

$V_d^{5, 6, 7, 8}$ da Reflexe vorkommen wo $H + K = 2p + 1$ zB. 413

V_d^9 da Reflexe vorkommen wo $H + L = 2p + 1$ zB. 332

V_d^{10} da Reflexe vorkommen wo $H + L$ und $H + K$ ungerade zB. 332, 521

$D_{4h}^{19, 20}$ da Reflexe vorkommen wo H und K beide ungerade

Da aber keine Reflexe vorkommen mit den Indices deren Summe $H + K + L$ eine ungerade Zahl ist, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass das vorhandene Gitter ein raumzentriertes Gitter ist. Die noch in Betracht kommenden Raumgruppen sind:

$D_{4h}^{17, 18}$, $C_{4v}^{9, 10, 11, 12}$, $C_{4h}^{5, 6}$, $D_4^{9, 10}$, $C_4^{5, 6}$, $V_d^{11, 12}$ und S_4^2 .

Da es in allen diesen Raumgruppen sehr viel verschiedene Atomlagen gibt, und dadurch Diskussion der Intensitäten mit allen

möglichen Lagen schwierig wird, muss man sich in der Wahl der Atomlagen irgendwie orientieren.

Nach James B. Friauf¹⁾ haben die Atomlagen $D_{4h}^{18}: 4a + 8h$ (nach Ralph W. G. Wyckoff²⁾ für die Verbindung $CuAl_2$ die beste Übereinstimmung der berechneten Intensitäten mit den experimentellen ergeben. Strukturen $CuAl_2$ und $AuPb_2$ gehören beide in die tetragonale Translationsgruppe und haben in der Elementarzelle 12 Atome. Deswegen liegt es nahe, es zuerst mit den Atomlagen $D_{4h}^{18} 4a + 8h$ zu versuchen.

Die Atomlagen sind folgende: $4a: (0; 0; \frac{1}{4}) (0; 0; \frac{3}{4}) (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}) (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{3}{4})$; $8h: (x; \frac{1}{2} + x; 0) (\bar{x}; \frac{1}{2} - x; 0) (\frac{1}{2} + x; \bar{x}; 0) (\frac{1}{2} - x; x; 0) (\frac{1}{2} + x; x; \frac{1}{2}) (\frac{1}{2} - x; \bar{x}; \frac{1}{2}) (x; \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2}) (\bar{x}; \frac{1}{2} + x; \frac{1}{2})$

Mit den angegebenen Atomlagen wurden die relativen Intensitäten der Reflexe: 141, 123, 042, 332, 154, 271, 453 und 370 mittels der Formel:

$$I = \frac{|S|^2 \cdot (1 + \cos^2 2\theta) \cdot H}{2 \sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

wo: S — Strukturamplitude
 θ — Bragg'sche Reflexionswinkel
 H — Flächenhäufigkeitsfaktor

für die x Werte $0 \leq x \leq \frac{1}{4}$ ausgerechnet und die Intensitätsverlaufskurven aufgezeichnet. Es wurde angenommen, dass die Au Atome die Lagen 4a und die Pb Atome die Lagen 8h besetzen. Diese Annahme ist jedoch nicht wesentlich, da das Streuvermögen der Au und der Pb Atome fast gleich ist. Der x Wertebereich ist deshalb nur von 0 bis $\frac{1}{4}$ genommen da $|\sum_n \cos n\varphi|$ symmetrisch zum $\varphi = \frac{1}{2}\pi$ verläuft, was $x = \frac{1}{4}$ entspricht.

Die Ausrechnung der Intensitäten ist graphisch durchgeführt, dabei wurden nicht die Intensitäten, sondern die Quadratwurzel aus der Intensität erhalten. Für Parameterbestimmung ist es unwesentlich, denn es bleibt immer: $\sqrt{I_1} > \sqrt{I_2}$ wenn $I_1 > I_2$. Es sind paarweise naheliegende Reflexe ausgewählt, da man so die Intensitäten leichter und genauer vergleichen kann. In Abb. 9 sieht man die Intensitätsverlaufskurven der genannten Reflexe.

1) James B. Friauf, J. Amer. Chem. Soc. 49 S. 3701 (1927).

2) Ralph W. G. Wyckoff, The Analytical Expression of the Results of the Theory of the Space Groups. Washington 1930 II Aufl.

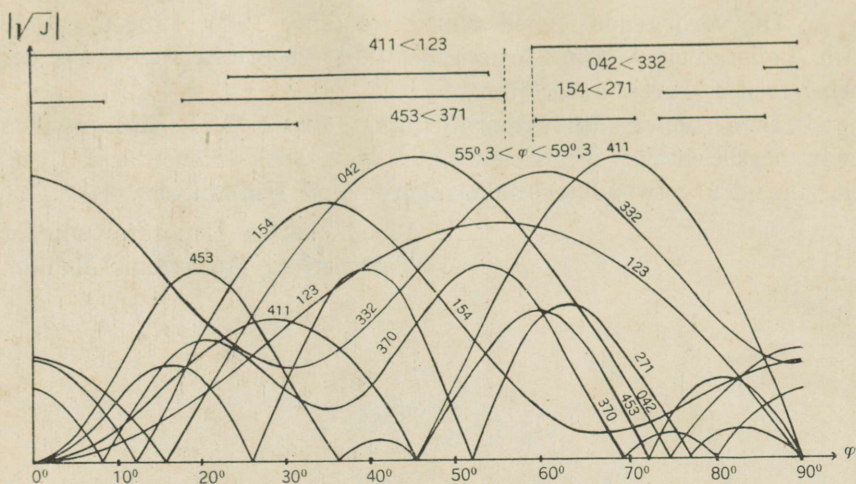


Abb. 9. Zur Bestimmung des Parameters x .

Mittels der Schnittpunkte der Intensitätsverlaufskurven der Reflexe, die experimentell verschiedene Intensität haben, wurde die obere und die untere Schranke für x bestimmt: der wahre Wert von x liegt nach derjenigen Seite von dem Schnittpunkt zweier Intensitätsverlaufskurven, nach welcher diejenige Kurve des Reflexes höher liegt, die experimentell grössere Intensität hat. Aus vorhandenen Daten konnte man für den Parameter folgenden Wert angeben:

$$x = 0,159 \pm 0,005$$

Mit diesem Parameterwert wurden für alle möglichen α_1 -Reflexe von Cu-K-Strahlung zwischen $\Theta = 0^\circ$ und $\Theta = 85^\circ$ die relativen Intensitäten ausgerechnet und mit den experimentellen verglichen. Wie man aus der Tabelle Nr. 2 sieht, ist die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Intensitäten sehr gut. Man kann also mit grosser Sicherheit behaupten, dass AuPb₂ ein tetragonales raumzentriertes Gitter mit:

$$a = (7,319 \pm 0,001) \text{ \AA} \text{ und } \frac{a}{c} = 1,297 \pm 0,001, \text{ bei } 22^\circ \text{ C}$$

und die Atomlagen in $D_{\frac{18}{4h}}$: $4a + 8h$ mit dem Parameter $x = 0,159 \pm 0,005$ hat.

Die nächsten Abstände der Atome in dem Gitter ergeben sich für Au-Au 2,821 Å (im Au-Gitter 2,878), für Pb-Pb 3,286 Å (im Pb-Gitter 3,494) und für Au-Pb 3,094 Å.

Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1935, 1936 und 1939 im Laboratorium für Technische und Theoretische Physik der Universität Tartu ausgeführt.

Dem Leiter des Laboratoriums, Prof. H. Perlitz, danken wir herzlichst für die vielen Ratschläge, Diskussionen und Überlassung der notwendigen Apparaturen und Hilfsmitteln.

Physikalisches Laboratorium der
Technischen Hochschule Tallinn.

Est.

A-6073

AN14 21642