

Kristallchemie des In und Ga in Legierungen mit einigen Übergangselementen (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag und Au)

Von ERWIN HELLNER und FRITZ LAVES

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg¹

(Z. Naturforschg. 2a, 177–183 [1947]; eingegangen am 31. Oktober 1946)

Hermann Braune zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Erweiterung der Kenntnis über das chemische Verhalten des Galliums und Indiums in Legierungen wurde eine größere Anzahl bislang unbekannter (20) Kristallstrukturen intermetallischer Phasen dieser Elemente mit Übergangselementen bestimmt. Unter den gefundenen Typen sind solche bevorzugt, die vom geometrischen Standpunkt aus (wegen der atomaren Abstandsverhältnisse) das Wirken heteropolarer Kräfte erkennen lassen. Die Ergebnisse bestätigen die Annahme heteropolarer Bindungstendenzen, die in diesen Systemen als Ausdruck eines elektronegativen Charakters von Gallium und Indium anzusehen sind.

In einer kurzen Darstellung soll über Ergebnisse berichtet werden, die sich bei den Untersuchungen oben genannter Systeme hinsichtlich der Zintl-Grenze und des kristallchemischen Zusammenhangs der NiAs-Struktur zum γ -Messing-Typ feststellen ließen.

Durch Untersuchungen an salzartigen Verbindungen im flüssigen Ammoniak gelangte Zintl zu folgender Feststellung²: „In den großen Perioden des Systems sind nur jene Elemente zur Bildung negativer Ionen in Verbindungen befähigt, die 1 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehen.“

Hierbei zeigte sich aber, daß die valenzchemische Zusammensetzung nicht immer erreicht wurde, wie z. B. beim Zinn³. Statt der zu erwartenden Verbindung Na_4Sn wurde nur $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4 = \text{Na}_{3,75}\text{Sn}$ gefunden. Bei den „Blei- und Germanium-Verbindungen“ ergeben sich ähnliche Verhältnisse. Hieraus darf man wohl schließen, daß die heteropolaren Bindungsfähigkeiten der Elemente abnehmen, je weiter man sich von den Edelgasen entfernt.

¹ Die experimentellen Untersuchungen wurden zum größten Teil im Mineralogischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt, zum geringeren Teil in den Mineralogischen Instituten der Universitäten Halle und Marburg. Dem Direktor des erstgenannten Institutes, Hrn. Prof. Dr. C. W. Correns, danken wir herzlich für die dort gewährte Gastfreundschaft.

² Zintl, J. Goubeau u. W. Dullenkopf, Z. physik. Chem. Abt. A **154**, 1 [1931]; Zintl u. H. Kaiser, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 113 [1933].

Zintl beschränkte sich nicht nur auf Na-Verbindungen, sondern untersuchte weiter Verbindungen des Li⁴ und Mg⁵ mit Elementen, die vor den Edelgasen stehen, und schloß durch Strukturuntersuchungen auf Tendenzen zur heteropolaren bzw. metallischen Bindung.

Es gibt mehrere Gründe, um die Zintlsche Regel auch einmal mit den Übergangselementen nachzuprüfen. Da die Strukturen des In und Ga mit den Übergangselementen nur sehr wenig bekannt waren, wurden einige Systeme untersucht bzw. bisher nicht bekannte Strukturen einzelner Phasen bestimmt. Außerdem hatten Laves und Wallbaum⁶ die Ähnlichkeit zwischen NiAs- und γ -Messing-Typ bereits hervorgehoben, so daß man auch in diesem Zusammenhang hoffen konnte, einige Aussagen über die Tendenzen der Ladungsverteilung in diesen Strukturen machen zu können.

Zunächst sollen die Ergebnisse der Untersuchungen an einzelnen Systemen kurz zusammengestellt werden⁷. Abschließend folgt dann eine zusammengedrückte Diskussion. Der eine von uns

³ Zintl u. A. Harder, Z. physik. Chem. Abt. A **154**, 47 [1931].

⁴ Zintl u. A. Schneider, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 294 [1935].

⁵ Zintl u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B **21**, 138 [1933].

⁶ Laves u. Wallbaum, Z. angew. Mineralogie **IV**, 17 [1941/42].

⁷ Es sind immer Atomprozent angegeben.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

(E. H.) wird zu gegebener Zeit darüber ausführlicher berichten.

Das System Ni-Ga

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen wurde das Zustandsdiagramm aufgestellt, wie es Abb. 1 wiedergibt.

Als α -Phase wird der Ni-Mischkristall bezeichnet, der bis 28% Ga in sein Gitter aufnehmen kann. Sie kristallisiert im A_1 -(Cu-)Typ mit $a = 3,59 \text{ \AA}$ für $Ni_{72}Ga_{28}$.

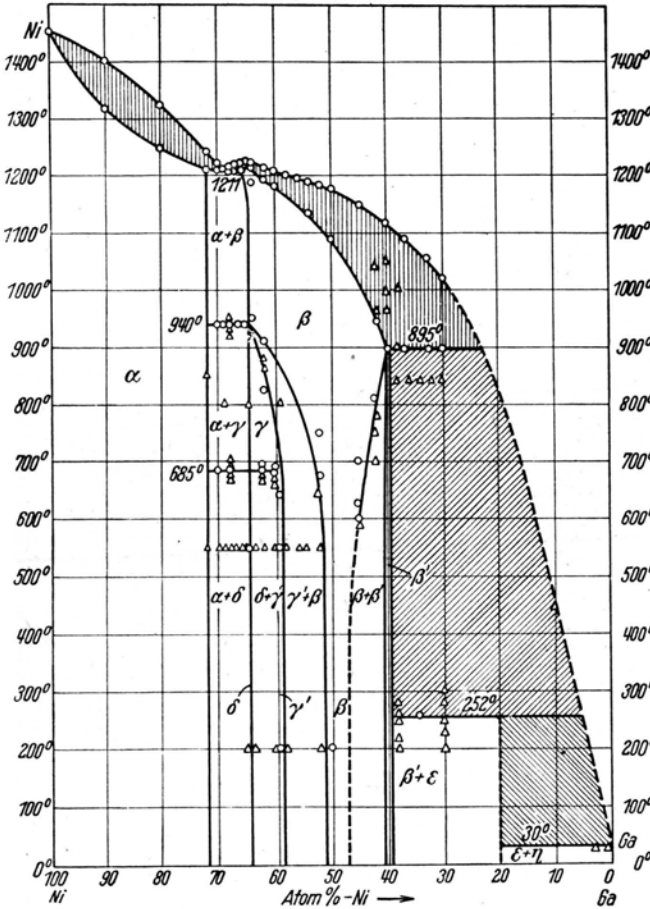


Abb. 1. Zustandsdiagramm Ni-Ga.
o = homogen bzw. Umwandelungspunkt, Δ = inhomogen.

Die Lage der β -Phase ergibt sich aus dem Zustandsdiagramm. Sie zeigt die Struktur des $CsCl$ -Typs mit $a = 2,873$ (bei $Ni_{50}Ga_{50}$).

Das homogene Gebiet der γ - und γ' -Phase ist sehr klein. Bei tiefen Temperaturen liegt bei $Ni_{59}Ga_{41}$ die γ' -Phase, die zwischen 685° und 940° sich bis zu $Ni_{64}Ga_{36}$ unter gleichzeitiger

Umwandlung in die γ -Phase ausdehnt. Die γ -Phase besitzt die Struktur des $NiAs$ -Typs. Es liegt hier aber nicht der einfache Fall eines $NiAs$ -Typs mit der Zusammensetzung 1:1 vor, wo die Ni- und Ga-Atome nur die Punktlagen

$$Ni_I \text{ in } 000, \quad 00 \frac{1}{2} \text{ und}$$

$$Ga \text{ in } \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$$

besetzen, sondern es müssen noch überschüssige Ni-Atome untergebracht werden, die nach Laves und Wallbaum⁶ in den doppeltetraedrischen Lücken mit den Punktlagen

$$Ni_{II} \text{ in } \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}, \quad \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$$

sitzen. Auf Grund der Zusammensetzung $Ni_{64}Ga_{36} = Ni_{2+1,56}Ga_2$ und der Intensitätsberechnung ergibt sich, daß die Ni_{II} -Punktlage nicht vollständig besetzt ist. Die γ' -Phase zeigt im Röntgenbild zusätzliche Linien zu denen des $NiAs$ -Typs, die auf eine Überstruktur hindeuten.

Die δ -Phase liegt bei $Ni_{64}Ga_{36}$ unterhalb 685° und ist nur bei dieser Zusammensetzung homogen. Sie kristallisiert im A_6 -(In-)Typ mit $a = 3,75$, $c = 3,38$, $c/a = 0,903$.

Aus der Reaktion β -Phase + Schmelze bildet sich bei $Ni_{40}Ga_{60}$ und 895° die β' -Phase, die im Ni_2Al_3 -Typ mit $a = 4,05$ und $c = 4,89$ und $c/a = 1,21$ kristallisiert. Die Parameter $z_{Ni} = 0,138$ und $z_{Ga} = 0,625$ unterscheiden sich von denen im Ni_2Al_3 derart, daß im ersten Fall eine „NiGa-Molekül“-Bildung angedeutet ist. Unterhalb 252° bildet sich im Ga-reicheren Gebiet eine weitere Phase (ϵ) bei etwa $Ni_{20}Ga_{80}$ aus, deren Interferenzbild dem eines γ -Messing-Typs sehr ähnlich ist. Die Gitterkonstante beträgt $a = 8,41$. Da die Dichte der gefundenen Phase relativ gering ist, wird ein wesentlicher Teil der Punktlagen des γ -Messing-Typs unbesetzt bleiben. Wir nennen ihn vorläufig „ γ -Messing-Typ mit Lücken“. Genauere Untersuchungen sollen folgen. Dichtebestimmungen ergeben, daß sich etwa 36 bis 38 Atome in der Zelle befinden.

Das System Ni-In

Weibke⁸ untersuchte die α -Phase. Es ergab sich eine Differenz in der Eutektikumstemperatur. Laves und Wallbaum⁶ fanden eine $NiAs$ -

⁸ Weibke, Z. Metallkde. 31, 228 [1939].

Struktur im Gebiet von Ni_2In ($=Ni_{67}In_{33}$) bis $Ni_{61}In_{39}$. Außerdem glaubt Nowotny⁹ bei der Zusammensetzung $NiIn_2$ eine Phase gefunden zu haben, die im tetragonal deformierten Flußspat-Gitter kristallisieren soll. Letzterer Befund konnte nicht bestätigt werden¹⁰.

Die α -Phase kristallisiert im A_1 -(Cu-)Typ und erfährt bei Zimmertemperatur eine Gitteraufweitung bis zu 0,3% (bis etwa $Ni_{96}In_4$).

Die Lage der β -Phase und ihre Kristallstruktur wurden bereits von Laves und Wallbaum bestimmt (NiAs-Typ).

Die γ -Phase hat ein schmales Homogenitätsgebiet bei Ni_3In und kristallisiert im Ni_3Sn -Typ mit $a=5,32$; $c=4,24$ und $c/a=0,80=1/2 \cdot 1,60$.

Die δ -Phase ist nur bei hoher Temperatur beständig; CsCl-Typ mit $a=3,09$ (bei $Ni_{50}In_{50}$).

Die δ' -Phase entspricht der β' -Phase des Ni-Ga-Systems und kristallisiert wie diese im Ni_2Al_3 -Typ mit den Gitterkonstanten $a=4,39$, $c=5,20$ und $c/a=1,206$; $z_{Ni}=0,135$, $z_{In}=0,641$. Die „Molekülbildung $NiIn$ “ ist hier, wenn überhaupt, nur sehr schwach angedeutet.

Unter der δ -Phase findet man bei $NiIn$ eine Phase (ϵ) mit sehr geringer Breite, die im PtI-Typ mit $a=4,54$, $c=4,34$ und $c/a=0,958$ kristallisiert. Wie im Ni-Ga-System findet man auch hier im In-reichen Gebiet eine Phase (η), die im „ γ -Messing-Typ mit Lücken“ kristallisiert und bei etwa $Ni_{28}In_{72}$ liegt ($a=9,18$).

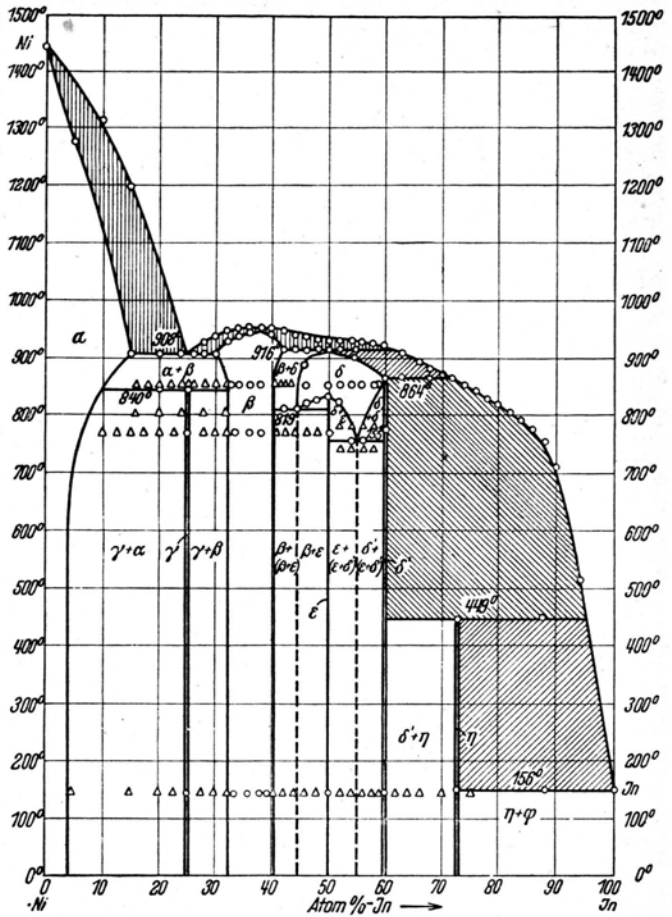


Abb. 2. Zustandsdiagramm Ni-In.
o=homogen bzw. Umwandlungspunkt, Δ=inhomogen.

Untersuchungen im System Pd-Ga

ergaben, daß bei der Zusammensetzung $Pd_{50}Ga_{50}$ eine Phase liegt, die im FeSi-Typ mit $a=4,88$ kristallisiert.

⁹ Nowotny, Z. Metallkde. **34**, 237 [1942].

¹⁰ Es hat sich bei unserer Untersuchung gezeigt, daß hier ein Irrtum vorliegt. Der von Nowotny untersuchten Phase kann nicht die Zusammensetzung $NiIn_2$ zugeschrieben werden, sondern die Phase entspricht der Zusammensetzung Ni_2In_3 . Das Röntgendiagramm sieht in der Tat dem eines Flußspat-Typs sehr ähnlich. Aus den beobachteten Linienaufspaltungen schloß Nowotny auf tetragonale Deformation. Berücksichtigt man jedoch auch die relativen Intensitäten der aufgespaltenen Linien, so folgt sofort aus den Flächenhäufigkeitsfaktoren, daß es sich nicht um eine tetragonale, sondern höchstens um eine trigonale Deformation handeln kann. In Wirklichkeit ist es aber keine deformierte Flußspatstruktur, sondern der trigonale Ni_2Al_3 -Typ, der große Ähnlichkeit mit dem CsCl-Typ hat. Ein weiterer Irrtum, der sich in der erwähnten Arbeit findet, sei bei dieser Gelegenheit richtiggestellt. Nowotny schreibt, daß außer seinem $NiIn_2$ etwas Eutektikum mit einer Phase von γ -

Messing-Struktur von ihm gefunden sei. Nach der Publikation von Laves und Wallbaum⁶, in welcher für das Ni_2In ein aufgefüllter NiAs-Typ gefunden wurde, schreiben Nowotny und Dehlinger¹⁵: „Unabhängig davon fand H. Nowotny bei einer Untersuchung des Systems Ni-In dieselbe Verbindung Ni_2In , die dort ebenfalls als γ -artiges Gitter identifiziert wird.“ Dieser (an sich belanglose) Prioritätsanspruch ist nicht ganz verständlich; denn wie aus dem Folgenden und der Abb. 2 hervorgeht, liegt zwischen dem Ni_2In_3 (nach Nowotny $NiIn_2$) und dem Ni_2In bei der Zusammensetzung $NiIn$ eine Phase, welche bei hoher Temperatur CsCl- und bei tiefer Temperatur PtI-Struktur besitzt. Die von Laves und Wallbaum gefundene Phase mit NiAs-Struktur (die infolge des speziellen Achsenverhältnisses $c/a=1,233 \approx \sqrt{3}/\sqrt{2}$ dem γ -Messing ähnlich ist) kann also bei der Schmelze von Nowotny, deren Zusammensetzung von ihm als $Ni_{39}In_{61}$ angegeben wird, nicht vorhanden gewesen sein. Möglich wäre jedoch, daß es sich bezüglich der von Nowotny beobachteten zusätzlichen γ -Messing-artigen Linien um diejenigen der im folgenden mit „ η “ bezeichneten Phase handelt, die bei etwa $NiIn_3$ liegt.

Untersuchungen im System Pd-In ergaben weitgehende Analogien zum System Ni-Ga und Ni-In. Bisher konnten noch keine thermischen Untersuchungen ausgeführt werden, so daß zunächst nur die röntgenographischen Ergebnisse mitgeteilt werden.

Die α -Phase bildet der Pd-Mischkristall, der bei Zimmertemperatur 20% In in sein Gitter aufneh-

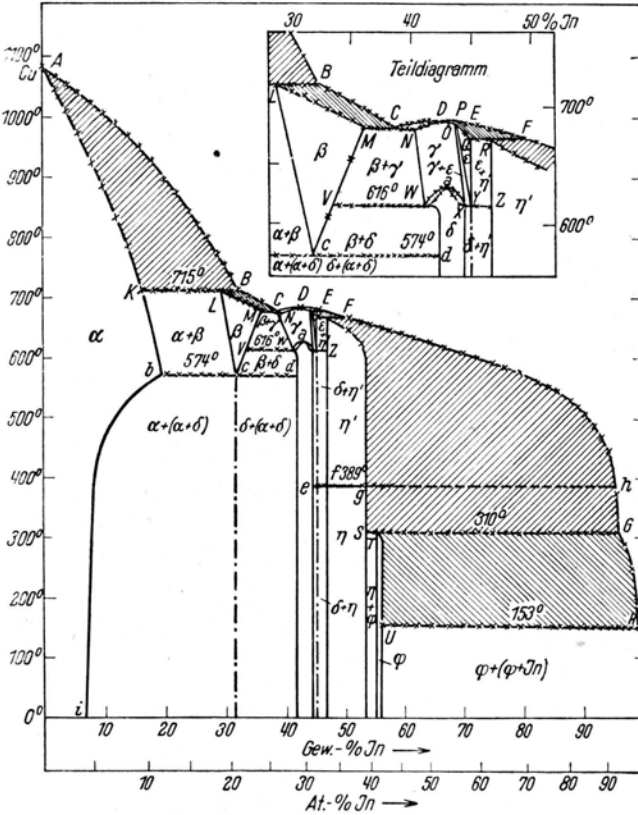


Abb. 3. Zustandsdiagramm Cu-In nach Weibke¹².

men kann. Hierbei erfährt der A_1 -(Cu-)Typ eine Aufweitung von 1,45% in seiner Gitterkonstante.

Bei $Pd_{75}In_{25}$ liegt eine Phase β , die tetragonal-flächenzentriert mit $a=4,06$, $c=3,79$ und $c/a=0,93$ kristallisiert (A_6 -Typ).

Die γ -Phase: Bei etwa Pd_2In scheint sich im festen Zustand eine weitere Phase zu bilden, deren Röntgeninterferenzen noch nicht gedeutet werden konnten.

Bei PdIn finden wir den $CsCl$ -Typ mit $a=3,25$.

In weiterer Analogie zum Ni-Ga- und Ni-In-

System findet man bei Pd_2In_3 den Ni_2Al_3 -Typ mit $a=4,52$, $c=5,49$, $c/a=1,21$, $z_{Pd}=0,138$, $z_{In}=0,625$ und bei etwa $Pd_{25}In_{75}$ den „ γ -Messing-Typ mit Lücken“ ($a=9,42$).

Im System Pt-Ga

wurde, wie im System Pd-Ga, bei PtGa eine Phase mit dem $FeSi$ -Typ gefunden. Die Gitterkonstante beträgt $a=4,90$.

Zintl¹¹ fand bei $PtGa_2$ einen CaF_2 -Typ, der zu tieferen Temperaturen hin zerfällt. Als eines der Zerfallprodukte wurde von uns bei Pt_2Ga_3 der Ni_2Al_3 -Typ mit $a=4,22$, $c=5,17$, $c/a=1,223$, $z_{Pt}=0,160$, $z_{Ga}=0,633$ gefunden.

Die Atomabstände weisen auch hier auf eine „PtGa-Molekül“-Bildung hin.

Im System Pt-In

konnte unterhalb des CaF_2 -Typs, der von Zintl¹¹ gefunden wurde, ein Zerfallsprodukt bei Pt_2In_3 als Ni_2Al_3 -Typ mit $a=4,52$, $c=5,50$ und $c/a=1,125$ identifiziert werden.

Im System Cu-In

wurde durch Röntgenaufnahmen mit einer heizbaren Kamera die Struktur der γ -Phase, die wahrscheinlich mit der der ϵ -Phase identisch ist, als γ -Messing-Typ bestimmt. Die darunter liegende δ -Phase wird als Überstruktur des NiAs-Typs angesehen werden können. Außerdem fanden Laves und Wallbaum⁶ bereits den reinen NiAs-Typ zwischen Cu_2In und $Cu_{1,8}In$ ($=\eta$ -Phase nach Weibke, Abb. 3). Es liegt also im System Cu-In der Fall einer gewöhnlichen Polymorphie zwischen NiAs- und γ -Messing-Typ vor.

Das System Ag-In

Auch hier existiert bereits (wie im System Cu-In) ein Zustandsdiagramm von Weibke¹³ (Abb. 4). Da ein Teil der Strukturen von Weibke noch nicht bestimmt worden war, wurden in diesem System röntgenographische Untersuchungen vorgenommen. Auf Grund der erzielten Ergebnisse mußte das Weibkesche Zustandsdiagramm so geändert werden, wie es Abb. 5 wiedergibt. An anderer Stelle werden hierfür ein-

¹² Weibke, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 273 [1934].
¹³ Weibke u. H. Eggers, Z. anorg. allg. Chem. **222**, 145 [1935].

¹¹ Zintl, A. Harder u. W. Haucke, Z. physik. Chem. Abt. B **35**, 354 [1937].

gehende Begründungen gegeben werden. V. M. Goldschmidt fand bereits bei Ag_3In die Struktur der hex. dichtesten Kugelpackung. Da Heiz- und Abkühlkurven für γ und γ' (Abb. 5) die Linien der hexagonal dichtesten Kugelpackung zeigten, müssen die von Weibke gefundenen thermischen Effekte Ordnungsvorgängen zugeschrieben werden.

zu sein scheint, daß der eine Partner („B“) höchstens 5 Stellen vor einem Edelgas steht. Sie schließen sich also an Verbindungen an, in welchen sich der B-Partner elektronegativer — (O, S, Se, Te)⁻, (As, Sb, Bi)⁻ und (Si, Ge, Sn)⁻ — verhält. Es handelt sich um

1. den NiAs-Typ,
2. den CaF_2 -Typ,
3. den FeSi-Typ,
4. den PtTi-Typ.

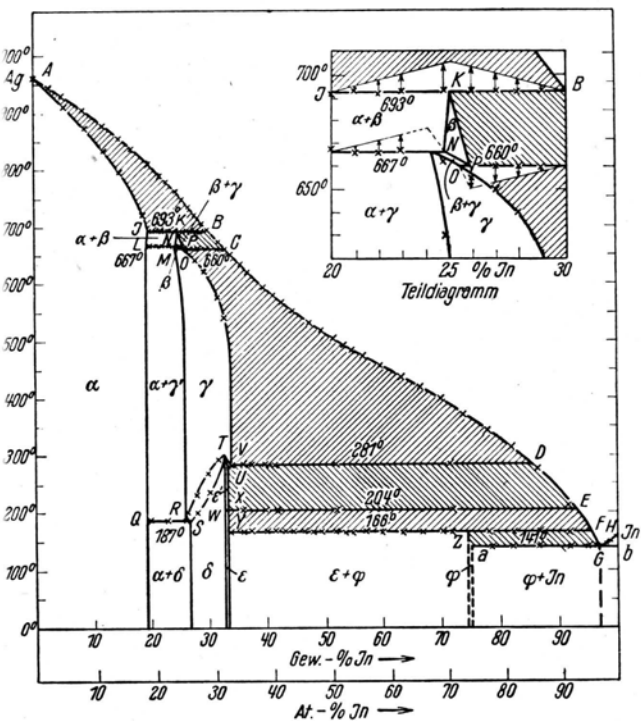


Abb. 4. Zustandsdiagramm Ag-In nach Weibke.

Die ϵ -Phase kristallisiert im γ -Messing-Typ mit $a = 9,89$, die ϕ -Phase im $CuAl_2$ -Typ mit $a = 6,87$, $c = 5,60$, $c/a = 0,816$. Letztere liegt bei der Zusammensetzung $AgIn_2$.

Im System Au-In,

das ebenfalls von Weibke aufgestellt ist, kristallisiert die δ -Phase im γ -Messing-Typ. Die Gitterkonstante beträgt $a = 9,80$.

Überblick

Abb. 6 zeigt, daß Ga und In mit Übergangselementen als Partnern mehrere metallische Verbindungen bilden, welche in Strukturtypen kristallisieren, deren Existenz an die Bedingung geknüpft

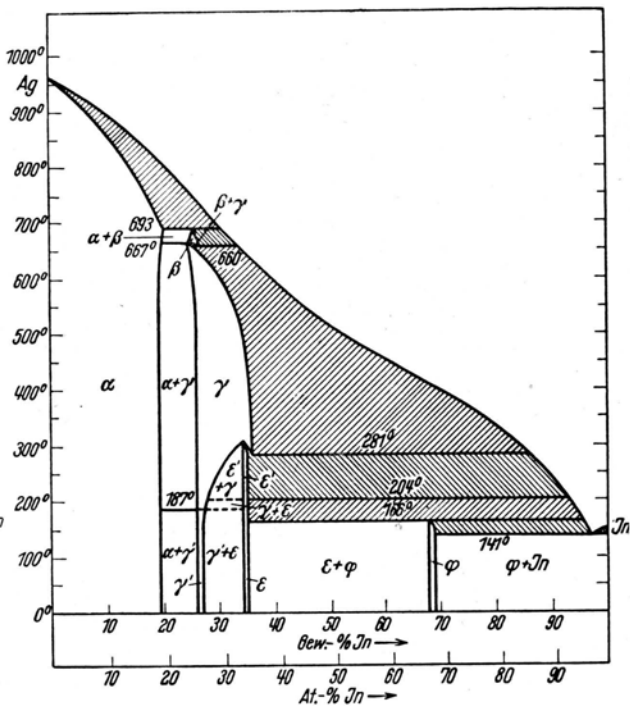


Abb. 5. Zustandsdiagramm Ag-In, geändert auf Grund eigener röntgenographischer Untersuchungen.

Außerdem wird häufig der CsCl-Typ gebildet, sowie der Ni_2Al_3 -Typ, der dem CsCl-Typ ähnlich ist und bislang nur mit den B-Partnern Al, Ga, In gefunden wurde. Dies weist darauf hin, daß an den in diesen Verbindungen herrschenden Gitterkräften heteropolare Bindungstendenzen beteiligt sind. Hierfür sprechen auch die aus den betreffenden Verbindungen errechneten Atomabstände (s. Tabelle).

Wenn man aus den auftretenden Kristallstrukturen und ihren Atomabständen Rückschlüsse auf die Bindungstendenzen ziehen darf, so wird man also auch dem Ga und In die Fähigkeit zuschreiben müssen, den metallischen Bindungskräften solche heteropolarer Natur zu überlagern. Da Ga und In im periodischen System unmittelbar links

	-Ga				-In				-Ga			-In										
Ni	Ni	Ni ₂ Ga	NiGa	Ni ₂ Ga ₃ -NiGa ₄	Ni	Ni ₂ In	Ni ₂ In	Ni ₂ In	Ni ₂ In ₂ -Ni ₂ In ₃	Cu	Cu ₂ Ga	Cu ₂ Ga ₄	-CuGa ₂	Cu	-Cu ₂ In	Cu ₂ In ₂	Cu ₂ In	Cu ₂ In	Cu			
	⊗	⊗	□	◇	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	□	⊗	□	⊗	⊗	⊗				
Pd	Pd	Pd ₂ Ga	-Pd ₂ Ga	PdGa	-Pd ₂ Ga ₇	Pd	Pd ₂ In	Pd ₂ In	Pd ₂ In	Pd ₂ In ₂	Pd ₂ In ₃	Ag	-Ag ₂ Ga	Ag	Ag ₂ In	Ag ₂ In	Ag ₂ In ₂	Ag ₂ In ₂	Ag			
	⊗	?	?	⊗	⊗	⊗	?	□	◇	⊗	⊗	?	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗					
Pt	Pt	?	PtGa	Pt ₂ Ga ₃	PtGa ₂	Pt	-Pt ₂ In ₂	Pt ₂ In ₂	Pt ₂ In ₂	Pt ₂ In ₂	Pt ₂ In ₂	Au	-Au ₂ Ga	Au ₂ Ga ₃	AuGa	AuGa ₂	Au	Au ₂ In ₂	Au ₂ In ₂	Au ₂ In	Au ₂ In ₂	Au
	⊗	?	⊗	◇	⊗	⊗	?	◇	⊗	⊗	⊗	?	?	?	⊗	⊗	⊗	?	?	⊗		

Es bedeuten:

- Körz. Gitter - A₂-W-Typ
- Cs-Cl-Typ
- ⊗ Körz. Gitter - A₁-Cu-Typ
- ⊗ Tetragonal fl. Gitter - A₆-In-Typ
- CuGa₂-eigenes tetragonales Gitter nach Zintl.
- CuAl₂-Typ
- ⊗ FeSi-Typ
- ⊗ γ-Messing-Typ
- ⊗ γ-Messing-Typ mit Lücken*
- hexagonal dichteste Kugelpackung - A₃Mg-Typ
- Ni₃In-Typ
- NiAs-Typ
- NiAs-Typ mit Überstruktur
- PTL-Typ
- ◇ Ni₂Al₃-Typ
- ⊗ CaF₂-Typ
- ⊗ Überstruktur des CaF₂-Typs

Abb. 6. Phasen- und Kristallstrukturen der untersuchten Ga- und In-Systeme.

neben der Zintl-Grenze liegen (welche die Elemente abgrenzt, die noch zur Ausbildung negativer Ionen befähigt sind), wird man für diese

Es soll nicht verschwiegen werden, daß zwar wegen der Existenz heteropolarer Tendenzen bei diesen Strukturen keine gegenteilige Meinung ge-

System	Abstände	Theor. f. K.Z. 8	NiAs-Typ	Diff. in %	CsCl-Typ	Diff. in %	FeSi-Typ	Diff. in %	Ni ₂ Al ₃ -Typ	Diff. in %	CaF ₂ -Typ	Diff. in %
Ni-Ga	NiGa	2,59	2,48	-4,0	2,49	-3,9			2,38	-8,1		
	NiNi	2,44	2,48	1,6	2,87	17,6			2,70	10,6		
	GaGa	2,74	3,39	23,7	2,87	4,7			2,97	8,4		
Ni-In	NiIn	2,76	2,57	-6,9	2,68	-2,9			2,62	-5,1		
	NiNi	2,44	2,57	5,3	3,09	26,7			2,91	19,3		
	InIn	3,08	3,54	14,9	3,09	0,0			3,17	3,0		
Pd-Ga	PdGa	2,72					2,59	-4,8				
	PdPd	2,70					3,00	11,1				
	GaGa	2,74					3,06	11,7				
Pd-In	PdIn	2,89			2,79	-3,5			2,68	-7,3		
	PdPd	2,70			3,25	20,4			3,02	11,8		
	InIn	3,08			3,25	5,5			3,27	6,2		
Pt-Ga	PtGa	2,73					2,60	-4,8	2,45	-10,2	2,56	-6,2
	PtPt	2,72					2,95	8,4	2,94	8,1	4,18	53,7
	GaGa	2,74					3,06	11,7	3,08	12,0	2,96	8,0
Pt-In	PtIn	2,90									2,75	-5,2
	PtPt	2,72									4,18	53,8
	InIn	3,08									3,18	3,2
Cu-In	CuIn	2,80	2,62	-6,4								
	CuCu	2,52	2,62	4,0								
	InIn	3,08	3,60	16,9								

Abstandstabelle.

Es wurden die jeweils kürzesten Atomabstände berechnet und mit den theoretisch zu erwartenden (Summe der Atomradien für die K.Z. 8) verglichen. Die Abstände ungleicher Atomarten sind durchweg kleiner, als bei normal metallischen Bindungen zu erwarten wäre, die Abstände gleicher Atomarten zeigen das gegenteilige Verhalten.

ebenfalls noch die Fähigkeit zur Ausbildung negativer Tendenzen anerkennen dürfen. Laves und Wallbaum haben dies beim Auffinden einer NiAs-Struktur im Ni-In-System bereits hervorgehoben und auf die kontinuierliche Reihe der Ni-As-Strukturen: NiS — NiSe — NiAs — Ni₃Sb₂ — Ni₃Sn₂ — Ni₂Ge — Ni₂In — Cu₂In hingewiesen, an welche sich dann die γ-Messing-Strukturen (Cu₇In₃, Cu₉Ga₄, Cu₅Cd₈, Ni₅Cd₂₁) anschließen.

äußert wurde, wohl aber über den *Ladungssinn* der Partner. Castelliz, Halla und Nowotny^{14, 15} vertraten die Ansicht, daß in der vorgenannten Reihe das Ni sich bis zum NiAs einschließlich elektropositiv verhalte, daß jedoch vom Ni₃Sb₂ ab ein umgekehrter Ladungssinn anzunehmen sei, d. h. also z. B. Ni₃(-)-Sn₂(+).

Im ersten Teil einer kürzlich erschienenen Arbeit von Nowotny und R. Schubert¹⁶

¹⁴ Z. Metallforsch. 1, 23 [1946].

¹⁵ Castelliz u. Halla, Z. Metallkde. 35, 213 [1943].

¹⁶ Dehlinger u. Nowotny, Z. Metallkde. 35, 137 [1943].

wird diese Anschauung noch vertreten. Auf S. 29 tritt aber bereits eine Meinungsänderung ein, so daß dann in einer darauf folgenden Arbeit von Nowotny¹⁷ über „Valenzverbindungen in metallischen Systemen“ kein Unterschied mehr gegenüber den von Laves und Wallbaum⁶ vertretenen Anschauungen erkennbar ist.

Die Untersuchungen wurden durch das Entgegenkommen der Firma Degussa-Siebert, Hanau, sehr gefördert, die uns die Edelmetalle in der benötigten Form lieferte.

¹⁷ Nowotny u. R. Schubert, Z. Metallforsch. 1, 23 [1946].

¹⁸ Nowotny, Z. Metallforsch. 1, 35 [1946].

MITTEILUNGEN

Hermann Braune zum 60. Geburtstag

Am 2. Dez. 1946 vollendete Hermann Braune, Ordinarius für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Hannover, sein 60. Lebensjahr. Seine Freunde und Schüler widmen ihm aus diesem Anlaß eine Anzahl von Arbeiten¹ in Verehrung und Dankbarkeit.

Das Wirken Braunes umfaßt einen großen Teil seines Fachgebietes. Nach einem Studium in Heidelberg, Kiel und Zürich, wo er bei Bredig mit einer reaktionskinetischen Arbeit promovierte, und nach einem einjährigen Aufenthalt bei Nernst ging er 1913 nach Hannover. Dort hat er als Mitarbeiter und seit 1923 als Nachfolger Bodensteins zahlreiche Probleme mit vorbildlicher Exaktheit und Selbstkritik bearbeitet.

Nachdem er bei Nernst vergleichende Untersuchungen über elektrisch und kalorisch ermittelte Wärmetönungen gemacht hatte, beschäftigte Braune sich auch später wiederholt mit den Grundlagen und der Anwendung des Nernst'schen Theorems. In dieser Richtung liegen nicht veröffentlichte, nach einer Bemerkung M. Bodensteins jedoch vor Erscheinen der Arbeit von O. Stern (1914) abgeschlossene Berechnungen über die auf Grund der Erwägungen von Sackur und Tetrode zu erwartende Dissoziation des Joddampfes, die mit den experimentell gefundenen Daten nicht übereinstimmte; ferner Untersuchungen über den Dampfdruck von Zn und Cd und über die Dissoziation von J₂, von

SbCl₅, von NH₄Cl (in einer Arbeit, die endgültig die vollständige Dissoziation des Salmiakdampfes sicherstellte) und von Hg-Halogeniden.

Diese Studien und solche über die Molekülstruktur führten zu zahlreichen Arbeiten über Dipolmomente, Raman-Effekte, Elektronenbeugung und innere Reibung von gasförmigen Verbindungen.

Daneben wurden mehrfach reaktionskinetische Fragen bearbeitet, so der monomolekulare Zerfall von SbCl₅, Einwirkung von Cyan auf Zink u. a.

Hervorzuheben sind Braunes Beiträge zur Diffusion in Mischkristallen, die zu dem ersten Versuch einer Theorie der Diffusion in festen Stoffen führte.

Charakteristisch für Braune sind seine Arbeiten über Quecksilber-Halogenide, in denen er mit seinen Mitarbeitern diese Verbindungen in immer neuen Fragestellungen studierte, und die neben den Einzelresultaten einen neuen indirekten Weg zur Bestimmung der Knick-(Deformations-)Schwingung ergaben. Berücksichtigt man, daß in diesen Zahlen die Bestimmungen der Dissoziationswärmen, der Trägheitsmomente, der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen mit zahlreichen Fehlerquellen enthalten sind, so ist die Übereinstimmung mit späteren direkten Bestimmungen aus Bandenspektren (M. Wehrli, 1937) wohl ein glänzender Beweis für die außerordentliche Präzision der Brauneschen Versuche.

¹ Vergl. die Originalmitteilungen in diesem Heft.