

Ein besonderer Typus von unbeständigen Mischkristallen mit anomalen Gitterkonstanten.

Wenn man ein Metall, z. B. Platin, aus einer sehr verdünnten Lösung von Platintetrachlorid auf die Oberfläche einer polierten Kupfer- oder Silberplatte niederschlägt und nachher die Platte mit verdünnter Salpetersäure angreift, so kann man sehr dünne platinhaltende Filme sehen, deren Dicke von der Menge des niedergeschlagenen Platins auf eine bestimmte Metalloberfläche abhängt. Wendet man so geringe Platinkonzentrationen an, daß die Dicke des erhaltenen Films ungefähr 10^{-6} cm beträgt, dann sind die so erhaltenen, sehr zerbrechlichen Filme gegenüber den schnellen Elektronenstrahlen ziemlich durchsichtig und liefern sehr schöne Beugungsdiagramme, die eine Strukturbestimmung erlauben.

Die so gewonnenen Filme bestehen nie aus reinem Metall, sondern aus Legierungen, deren Zusammensetzung und Struktur vom Verhältnis der Atomradien des niedergeschlagenen und des *niederschlagenden* Metalles hauptsächlich abhängt. Ist aber dieses Verhältnis < 1 , dann sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung ganz anders, als wenn es > 1 ist.

Die Filme, die man durch Niederschlagen eines Metalles, z. B. Pt, Pd, Ag auf ein anderes von kleinerem Radius, z. B. Cu, erhält, bestehen aus festen Lösungen von Pt oder Pd oder Ag im Gitter des Kupfers. In der Tat entsprechen die Beugungsdiagramme kubischen flächenzentrierten Gittern mit Gitterkonstanten, die zwischen denen des Kupfers und denen des niedergeschlagenen Metalles liegen. Die Werte der Gitterkonstanten hängen auch von der Dicke des Filmes, von der Konzentration der angreifenden Salpetersäure und den Bedingungen seiner Herstellung ab. Häufig erscheint das Vorhandensein bestimmter Konzentrationswerte, z. B. 30 oder 50 % Pt in Pt-Cu-Filmen, jedoch sind noch weitere Untersuchungen erforderlich zur Bestimmung, ob diese Werte nicht zufällig sind.

In dem Falle der 30—70 % Pt-enthaltenden Pt-Cu-Legierungen ändert sich, wenn man die Filme erhitzt, das Beu-

gungsdiagramm wegen der Bildung von niedersymmetrischen Strukturen.

Ganz anders sind die Ergebnisse, wenn man ein Metall, z. B. Platin, auf die Oberfläche eines anderen, z. B. Silber, das größeren Atomradius hat, niederschlägt.

Die frisch hergestellten Filme zeigen eine Gitterkonstante von 4,07—4,08 Å, d. h. praktisch dieselbe wie die des Silbers (4,077 Å).

Manchmal hat man einen etwas größeren Wert (4,09 Å) beobachtet, dessen Verschiedenheit von dem des Silbers, den experimentellen Fehlern der Elektronenbeugungsmethoden zugeschrieben werden kann.

Diese Filme sind in Salpetersäure (20—30 %) ganz unlöslich, im Gegensatz zu denen des Silbers. Nach Verbleiben bei Zimmertemperatur (2—6 Tage) oder noch rascher nach Erhitzen oberhalb 80—90° (einige Stunden) oder 700° (einige Sekunden), weisen dieselben Filme kleinere Gitterkonstanten auf (von 3,96—4,04 Å und am häufigsten zwischen 3,99 und 4,03 Å).

Das beweist, daß die Filme aus Mischkristallen bestehen. Merkwürdig aber ist die Existenzfähigkeit von Mischkristallen in einer unbeständigen Form, die genau dieselbe Gitterkonstante des reinen Silbers hat, obwohl sie oft bis 50 % Pt enthält. Das zeigt, daß in diesem Falle die Bildung von Mischkristallen bei niedriger Temperatur durch Umsetzung der größeren mit den kleineren Atomen im Gitter vorkommt, ohne daß das vorherbestandene Gitter seine Größe ändert. Eine spätere Diffusion und Homogenisierung verursacht die Kontraktion des Gitters.

Eine Änderung der Farbe begleitet oft die Umwandlung des unbeständigen lockeren Gitters in das beständige kompakte Gitter mit einer Gitterkonstante nach dem VEGARDschen Gesetz.

Nur mit Hilfe der Elektronenbeugungsmethoden kann man die Struktur von so dünnen Filmen bestimmen und ihre Umwandlungen verfolgen.

Pavia, Istituto di Chimica Generale R. Università, den 22. Juni 1935.

G. NATTA.