NOTIZEN

Zur Molwärme des Mg_2Si

G. JACOBI *

Institut für Physikalische Chemie der Bergakademie
Freiberg/Sa.(Z. Naturforsch. **21 b**, 488—489 [1966]; eingeg. am 14. Februar 1966)

Kürzlich¹ ist über Messungen der Molwärme C_p des Mg_2Si von 12 bis 300 °K berichtet worden. Es wurde die Standardentropie mitgeteilt und gezeigt, daß ein Wasserstoffgehalt von 1,72 ml/Mol auf die Molwärme dieser intermetallischen Phase keinen Einfluß ausübt.

Da im Falle der Versuchssubstanz keine Angaben über die Kompressibilität und die thermische Ausdehnung vorliegen, diente für die Umrechnung der C_p -Werte in C_v die Näherungsformel von NERNST und LINDEMANN²

$$C_v = C_p - 0,0214 C_p^2 \frac{T}{T_s} \quad (1)$$

Mit $T_s(\text{Mg}_2\text{Si}) = 1375$ °K ergibt sich

$$C_v = C_p - 1,556 \cdot 10^{-5} C_p^2 T. \quad (2)$$

In der Tab. 1 sind die berechneten C_v -Werte gemeinsam mit den experimentell ermittelten Molwärmern C_p des Mg_2Si im Bereich von 14 bis 150 °K aufgeführt. Bei der vergleichenden Betrachtung ersieht man, daß die Zahlenwerte von beiden bis 40 °K übereinstimmen. Aus den C_v -Werten wurde nach Debye die „charakteristische Temperatur“ ermittelt. Ihren Temperaturverlauf zeigt Abb. 1, Zahlenwerte dafür findet man in der Tab. 1. Betrachtet man den Temperaturverlauf der

Abb. 1. Temperaturverlauf der Debye'schen „charakteristischen Temperatur“ Θ_D des Mg_2Si .

Debye'schen „charakteristischen Temperatur“ des Mg_2Si , so stellt man nach annähernder Konstanz von Θ_D ab 20 °K einen leichten Abfall und danach einen

T [°K]	C_p [cal/Grad]	C_v [cal/Grad]	$C_E =$ $6,4$ $\cdot 10^{-4} T$	C_G	$\Theta_D =$ $D(C_v -$ $-6,4 \cdot$ $\cdot 10^{-4} T)$
14	0,037	0,037	0,009	0,028	330,6
18	0,087	0,087	0,012	0,075	330,5
20	0,118	0,118	0,013	0,105	328,3
25	0,294	0,294	0,016	0,278	296,6
30	0,547	0,547	0,019	0,528	287,4
35	0,866	0,866	0,022	0,844	287,0
40	1,232	1,232	0,026	1,206	291,0
45	1,698	1,696	0,029	1,667	294,0
50	2,239	2,235	0,032	2,203	297,6
60	3,483	3,472	0,038	3,434	308,0
70	4,727	4,703	0,045	4,658	324,6
80	6,220	6,172	0,051	6,121	338,7
90	7,526	7,447	0,058	7,389	357,8
100	8,708	8,590	0,064	8,526	379,1
110	9,952	9,728	0,070	9,658	400,0
120	10,947	10,723	0,077	10,646	422,4
130	11,818	11,535	0,083	11,452	446,6
140	12,564	12,220	0,090	12,130	471,9
150	13,311	12,897	0,096	12,801	496,6

Tab. 1. Molwärme und „charakteristische Temperatur“ des Mg_2Si .

nahezu gleichmäßigen Anstieg mit zunehmender Temperatur fest. Bei einem Vergleich mit den Betrachtungen von DE SORBO³ über die Temperaturabhängigkeit von Θ an den verschiedensten Elementen fällt auf, daß Kurvenbilder wie das in Abb. 1 für Mg_2Si gefundene charakteristisch sind für typische Halbleiter wie graues Zinn, Selen, Tellur und Silicium⁴. Diese Feststellung ist deshalb so interessant, da Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften des Magnesiumsilicids von BUSCH und WINKLER sowie von MORRIS, REDIN und DANIELSON⁶ gezeigt haben, daß Mg_2Si ebenso wie seine Homologen Mg_2Ge und Mg_2Sn Halbleitercharakter besitzt. Der gefundene Verlauf bestätigt folglich die Halbleitereigenschaften des Mg_2Si .

Die Molwärme C_v des Mg_2Si läßt sich im Tieftemperaturgebiet zerlegen in einen Gitteranteil und einen Elektronenanteil:

$$C_p \approx C_v = \underbrace{a \cdot T^3}_{\text{Gitter-}} + \underbrace{\gamma \cdot T}_{\text{Elektronen-}} \quad (3)$$

Der Koeffizient γ der Elektronenwärme vom Mg_2Si wurde nach der Methode von ESTERMANN, FRIEDBERG und GOLDMAN⁷ aus dem $C_v/T \cdot T^2$ -Diagramm erhalten, das in Abb. 2 dargestellt ist. Man erkennt, daß die Be-

* Dr. GÜNTHER JACOBI, Freiberg/Sa., Karl-Kegel-Straße 34.

¹ W. MANNCHEN u. G. JACOBI, Z. Naturforsch. **20 b**, 178 [1965].

² W. NERNST, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1924, S. 55.

³ W. DE SORBO, Acta metallurg. [New York] **2**, 274 [1954].

⁴ N. PEARLMAN u. P. H. KEESOM, Physic. Rev. **88/2**, 398 [1952].

⁵ G. BUSCH u. U. WINKLER, Helv. physica Acta **26**, 395 [1953]; U. WINKLER, **28**, 633 [1955].

⁶ R. G. MORRIS, R. D. REDIN u. G. C. DANIELSON, Physic. Rev. **109**, 1909 [1958].

⁷ J. ESTERMANN, S. A. FRIEDBERG u. J. E. GOLDMAN, Physic. Rev. **87**, 582 [1952].

Abb. 2. $C_V/T \cdot T^2$ -Diagramm zur Ermittlung des Koeffizienten $\gamma = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ cal/Grad}^2 \cdot \text{Mol}$ der Elektronenwärme des Mg_2Si .

ziehung (3) sehr gut erfüllt wird. Der Koeffizient ergab sich zu

$$\gamma = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ cal/Grad}^2 \cdot \text{Mol}.$$

Intermetallische Verbindungen sind bezüglich des Elektronenanteils der Molwärme bisher wenig untersucht. In jüngster Zeit hat RAYNE⁸ über Wärmekapazitäts-

⁸ J. A. RAYNE, Physics Letters [Amsterdam] 7, 114 [1963].

Über neue Darstellungsweisen von Nickel(0)-Komplexen aus Nickelocen

HELMUT BEHRENS UND KLAUS MEYER

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforschg. 21 b, 489–490 [1966]; eingeg. am 17. Februar 1966)

Vor kurzem konnten wir darüber berichten, daß die beiden Cyanometallate(0) $\text{K}_6[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ Substitutions-Reaktionen leichter zugänglich sind als die isoelektronischen Metallcarbonyle $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ¹. In flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium werden oberhalb -60° sämtliche 6 bzw. 4 CN-Gruppen durch verschiedene 1-, 2- bzw. 3-zählige N- oder P-Liganden ersetzt, wobei bereits bekannte, aber auch neue Chrom(0)- bzw. Nickel(0)-Komplexe erhalten werden konnten. Auch das mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{6-}$ isoelektronische Dibenzolchrom(0), $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, setzt sich speziell mit Tripyridyl(2.2'.2'') (tripy) bei 160° in Cyclohexan als Lösungsmittel unter Eliminierung der beiden Benzolmoleküle zu $\text{Cr}(\text{tripy})_2$ um².

Solche Substitutions-Reaktionen haben wir nunmehr auch auf das Nickelocen $\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ausgedehnt, nachdem es KRUCK³ schon vor einiger Zeit gelang, Tetraakis(trifluorosphin)nickel(0) bei 100° und 30 atm in

intermetallische Verbindung	Gitterkonstante [Å]	γ [cal/Grad ² · Mol] · 10 ⁻⁴
Al_2Au	5,987	7,24
Ga_2Au	6,063	6,45
In_2Au	6,504	7,53
Mg_2Si	6,339	6,4

Tab. 2. γ -Werte intermetallischer Verbindungen vom Fluorit-typ.

Messungen bei tiefen Temperaturen und γ -Werte von Al_2Au , Ga_2Au und In_2Au berichtet. Da diese Substanzen wie das Mg_2Si im Fluoritgitter kristallisieren, sollen die Koeffizienten der Elektronenwärme in Tab. 2 gegenübergestellt werden.

Es ist zu ersehen, daß bei etwa gleichen Gitterkonstanten der intermetallischen Verbindungen Al_2Au , Ga_2Au , In_2Au und der Versuchssubstanz dieser Arbeit zahlenmäßig vergleichbare γ -Werte gefunden wurden.

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. MANNCHEN sei für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für ihre stete Förderung bestens gedankt.

80-proz. Ausbeute aus dieser Verbindung mit PF_3 darzustellen.

Bekanntlich besitzt das Nickel im paramagnetischen $\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ formal die Oxydationszahl +II. Daher erscheint es durchaus einleuchtend, daß sich diese Verbindung mit flüssigem Ammoniak gemäß:

zum salzartigen Bicyclopentadienyl-hexammin-nickel (+II) umsetzt, das FISCHER und JIRA⁴ bereits früher aus $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] (\text{SCN})_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{K}$ im Ammonosystem zugänglich machen konnten und das bereits bei Raumtemperatur im Hochvakuum unter Abgabe sämtlicher NH_3 -Molekeln wieder quantitativ in $\text{Ni}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ übergeht.

In ähnlicher Weise verläuft auch die Reaktion mit KCN in flüssigem Ammoniak, die zur Bildung von Tetracyanonickolat(+II) und Cyclopentadienyl-kalium führt⁵:

Grundsätzlich andersartig reagiert Nickelocen dagegen mit den N-Heterocyclen Bipyridyl (2.2') (bipy), 1.10-Phenanthrolin (phen) und Tripyridyl (2.2'.2'') (tripy), wobei, wie bei der oben erwähnten Umsetzung mit PF_3 , unter Reduktion die äußerst pyrophoren kristallisierten Nickel(0)-Komplexe $\text{Ni}(\text{bipy})_2$ (blauviolett), $\text{Ni}(\text{phen})_2$

¹ H. BEHRENS u. A. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 341, 124 [1965].

² H. BEHRENS, K. MEYER u. A. MÜLLER, Z. Naturforschg. 20 b, 74 [1965].

³ TH. KRUCK, persönliche Mitteilung. Neuerdings hat J. F. NIXON die gleiche Umsetzung unter milderen Druck- und Temperaturbedingungen durchgeführt. Chem. Commun. 1966, 34.

⁴ Z. Naturforschg. 8 b, 217 [1953].

⁵ Nach unveröffentlichten Untersuchungen von H. BEHRENS u. W. AQUILA.