

## Bildungsenthalpien ternärer Lavesphasen vom $MgCu_2$ -Typ im System $MgCu_2$ - $MgZn_2$

B. PREDEL, H. BENCKER, W. VOGELBEIN, UND M. ELLNER

*Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart und Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart*

Received May 1, 1978; in final form August 14, 1978

Die Bildungsenthalpien kubischer ternärer Lavesphasen des pseudobinären Systems  $MgCu_2$ - $MgZn_2$  wurden lösungskalorimetrisch ermittelt. Durch Austausch von Cu-Atomen durch Zn-Atome nimmt der Betrag der negativen Bildungsenthalpie des  $MgCu_2$  zu. Das Ausmaß dieser Änderung ist weitgehend auf die Änderung der zwischenatomaren Wechselwirkungen im Cu-Teilgitter zurückzuführen. Im Gang der  $\Delta H^B$ - $x$ -Kurve auftretende relative Minima können durch Annahme einer geordneten Verteilung von Kupfer und Zinkatomen im Cu-Teilgitter gedeutet werden.

The heats of formation of the ternary cubic Laves phases of the pseudobinary system  $MgCu_2$ - $MgZn_2$  were determined by solution calorimetry methods. Replacing copper atoms with zinc atoms increases the negative heat of formation. This change is mainly due to the change of interatomic interactions within the copper sublattice. Relative minima appearing in the  $\Delta H^B$  vs composition-curve are interpreted in terms of ordering of copper and zinc atoms on the copper sublattice.

Die von J. B. Friauf (1, 2) entdeckten und von F. Laves (3) in einer großen Anzahl von Untersuchungen erforschten Lavesphasen stellen die am häufigsten vorkommende intermetallische Verbindung der Zusammensetzung  $AB_2$  dar. Sie haben eine besonders große Packungsdichte und können gebildet werden, wenn das Atomradienverhältnis der Partner  $r_A : r_B \approx 1,225$  ist. Von den drei Typen soll hier lediglich der kubische  $MgCu_2$ -Typ behandelt werden. Die großen A-Atome besetzen die Punktlagen eines kubisch-flächenzentrierten Gitters, in dem vier weitere A-Atome in den Schwerpunkten von Tetraederlücken sitzen. In den Schwerpunkten der restlichen vier Tetraederlücken sind kleinere B-Atome untergebracht. Das A-Teilgitter und das B-Teilgitter durchdringen sich verzerrungsfrei.

Nach G. Schulze (4) ist die Bindungsenergie des B-Teilgitters dominierend.

Der Radienquotient der Lavesphasen entspricht nicht immer dem idealen Wert, wie er für starre Kugeln zu fordern ist. Er wird vielmehr zwischen 1,05 und 1,68 gefunden (5). Es können positive oder negative Kompressionen der Atome bei der Bildung von Lavesphasen auftreten. R. L. Berry und G. V. Raynor (6) konnten zeigen, daß bei Radienquotienten  $r_A : r_B > 1,225$  die A-A-Abstände eine Kontraktion und die B-B-Abstände eine Dilatation erfahren, bis sich das ideale Radienverhältnis eingestellt hat. Bei kleineren Radienquotienten erfolgt die Anpassung analog. Neben dem Einfluß der geometrischen Verhältnisse sind indessen auch die elektronischen Gegebenheiten bedeutsam. F. Laves und H. Witte (7)

fanden, daß in ternären Lavesphasen das Existenzgebiet der drei Strukturtypen durch die Valenzelektronenkonzentration festgelegt ist. Y. Komura, M. Mitarai, A. Nakaue und S. Tsujimoto (8) weisen ferner nach, daß bestimmten Bereichen der Valenzelektronenkonzentration bestimmte Stapelvarianten zugeordnet werden können (Friauf-Laves-Komura-Phasen, siehe z.B. Bild 4).

Ziel der im folgenden dargelegten Untersuchungen ist es, dem Einfluß bestimmender Faktoren auf die Energetik der Bildung ternärer Lavesphasen nachzugehen. Dazu sind die Bildungsenthalpien kubischer  $\text{MgCu}_2$ - $\text{MgZn}_2$ -Mischkristalle als Funktion der Konzentration ermittelt worden.

### Experimentelle Hinweise

Zur Ermittlung der Bildungsenthalpien diente ein Hochtemperatur-Lösungskalorimeter. Die Versuchsanordnung entspricht im wesentlichen einer bereits früher beschriebenen (9, 10). Die Messungen erfolgten bei 783 K unter Argon (99,997% Ar).

Als Lösungsmittel diente Zinn, dem zur Desoxidation einige Milligramm Aluminium zugesetzt waren. Die Aluminiumkonzentration im Zinn betrug weniger als 0,1 Gew.-% Al. Zur Ermittlung der Lösungsenthalpie der Lavesphasen wurden Proben dieser Verbindung von Raumtemperatur in das im Kalorimeter befindliche Zinnbad geworfen. Die Eichung erfolgte durch Einwerfen von Zinn. Der Wärmehalt des Zinns ist aus der Literatur bekannt (11).

Die Bildungsenthalpie  $\Delta H^B$  der Legierung ist folgendermaßen mit den Lösungsenthalpien der Komponenten,  $\Delta H_{\text{Mg}}^L$ ,  $\Delta H_{\text{Cu}}^L$ ,  $\Delta H_{\text{Zn}}^L$ , und der Lösungsenthalpie der Legierung,  $\Delta H_{\text{Leg}}^L$ , jeweils in flüssigem Zinn, verknüpft:

$$\Delta H^B = x_{\text{Mg}} \cdot \Delta H_{\text{Mg}}^L + x_{\text{Cu}} \cdot \Delta H_{\text{Cu}}^L + x_{\text{Zn}} \cdot \Delta H_{\text{Zn}}^L - \Delta H_{\text{Leg}}^L \quad (1)$$

Dabei bedeutet  $x$  den Molenbruch der bezeichneten Komponente.

Es ist üblich, die Lösungsenthalpien bei unendlicher Verdünnung anzugeben, bei der die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff maximal ist. Diesen Wert erhält man durch Ermittlung der Lösungsenthalpie bei verschiedenen Konzentrationen und Extrapolation auf unendliche Verdünnung:

$$\Delta H_{\text{Leg}}^L = \lim_{x_i \rightarrow 0} \overline{\Delta H_i^L} \quad (2)$$

Für alle bei Lösungsexperimenten eingesetzte Proben dreikomponentiger Laves-Phasen wurde röntgenographisch (mit Hilfe von Guinier-Aufnahmen) und metallographisch sichergestellt, daß sie einphasig waren.

An jeder Probe der Lavesphasen-Mischkristalle wurden ungefähr 9 Messungen der Lösungsenthalpie durchgeführt. Dadurch konnte für die Bildungsenthalpie der Fehler im Mittel auf etwa 4% reduziert werden.

In mehreren Fällen wurden zur Kontrolle zwei Legierungsproben gleicher Konzentration auf unterschiedlichem Wege hergestellt. Die kalorimetrisch gewonnenen  $\Delta H^B$ -Werte lagen innerhalb der Streuungen, die aus Bild 5 ersichtlich sind. Die Streuungen der Meßwerte aufgrund unterschiedlicher Herstellungsbedingungen der Legierungen waren geringer als diejenigen, die durch die kalorimetrische Methode bedingt waren.

Das als Lösungsmittel verwandte Zinn enthielt 99,9% Sn. Die Gehalte der übrigen eingesetzten Metalle waren: Kupfer mit 99,999% Cu, Magnesium mit 99,95% Mg und Zink mit 99,998% Zn.

### Experimentelle Ergebnisse

Lösungsenthalpien von Kupfer, Magnesium und Zink in flüssigem Zinn

Die Lösungsenthalpien der Elemente Magnesium, Kupfer und Zink in flüssigem Zinn sind aus der Literatur (13) bekannt.

Zur Kontrolle wurden Messungen für Kupfer und Zink durchgeführt. Die Tabellen I bis III und die Bilder 1 bis 3 geben die

TABELLE I  
LÖSUNGSENTHALPIEN VON KUPFER IN  
FLÜSSIGEM ZINN (13)

Temperatur (K)	Lösungsenthalpie $\Delta H_{Cu}^L$ (J/g-Atom)	Referenz
573	10 753 ± 628	(12)
693	11 883	(35)
691	11 782 ± 59	(36)
623	11 820 ± 440	(37)
698	11 749 ± 59	(38, 39, 40)
913	13 857 ± 84	(39, 40)
700	11 882 ± 63	(41)
623	10 648 ± 29	(42)
650	11 088 ± 184	(43)
561	9477	(44, 45)
622	10 339	(44, 45)
636	10 376	(44, 45)
674	11 075	(44, 45)
691	11 690	(44, 45)
728	11 799	(44, 45)
698	11 456 ± 63	(31)
900	14 544 ± 251	(46)
698	11 477 ± 42	(47)
673	11 171 ± 209	(48)
701	11 632 ± 418	(49)
783	12 426 ± 293	(49)
923	13 933 ± 418	(49)
1000	14 644 ± 167	(49)
1090	16 234 ± 335	(49)
598	10 000	(50)
785	12 435 ± 853	diese Arbeit

TABELLE II  
LÖSUNGSENTHALPIEN VON MAGNESIUM IN  
FLÜSSIGEM ZINN (13)

Temperatur (K)	Lösungsenthalpie $\Delta H_{Mg}^L$ (J/g-Atom)	Referenz
700	-23 263 ± 209	(12)
703	-23 401 ± 92	(16)
772	-22 757 ± 264	(16)
573	-23 430 ± 167	(34)
623	-23 535 ± 209	(34)
623	-23 556 ± 251	(51)

TABELLE III  
LÖSUNGSENTHALPIEN VON ZINK IN FLÜSSIGEM  
ZINN (13)

Temperatur (K)	Lösungsenthalpie $\Delta H_{Zn}^L$ (J/g-Atom)	Referenz
623	18 230 ± 167	(42)
655	17 795	(52)
700	9966	(52)
750	10 188	(52)
650	16 736 ± 159	(43)
600	16 535 ± 67	(53)
573	17 698 ± 236	(48)
673	17 489 ± 167	(48)
598	16 376 ± 197	(50)
786	11 032 ± 739	diese Arbeit

Lösungsenthalpien als Funktion der Temperatur wieder. Die Temperaturabhängigkeit wird durch folgende Ausdrücke dargestellt:

$$\Delta H_{Cu}^L = 11,4 \cdot T + 3630 \quad [\text{J/g-Atom}] \quad (3)$$

$$\Delta H_{Mg}^L = 3,4 \cdot T - 25570 \quad [\text{J/g-Atom}] \quad (4)$$

$$\Delta H_{Zn}^L = 4,5 \cdot T + 14420 \quad [\text{J/g-Atom}] \quad (5)$$

Lösungs- und Bildungsenthalpien von kubischen  $MgCu_2$ - $MgZn_2$ -Mischkristallen  
Erste Untersuchungen zur Konstitution des Systems Magnesium-Kupfer-Zink erfolgten von W. Köster (14). Eine eingehende Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse auf dem quasibinären Schnitt  $MgCu_2$ - $MgZn_2$  erfolgte von K. H. Lieser und H. Witte (15), die Strukturuntersuchung der Stapelvarianten bezüglich der Valenzelektronenkonzentration wurde von Y. Komura und Mitarb. (8) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Bild 4 wiedergegeben. Auf dem Schnitt  $MgCu_2$ - $MgZn_2$  treten alle drei möglichen Typen der Lavesphasen auf. Der kubische  $MgCu_2$ -Typ ist in einem relativ breiten Konzentrationsbereich (bis etwa 63 Mol-%  $MgZn_2$ ) existent. Die für ternäre Lavesphasen dieses Bereichs ermittelten Bildungsenthalpien (Tabelle IV) sind in

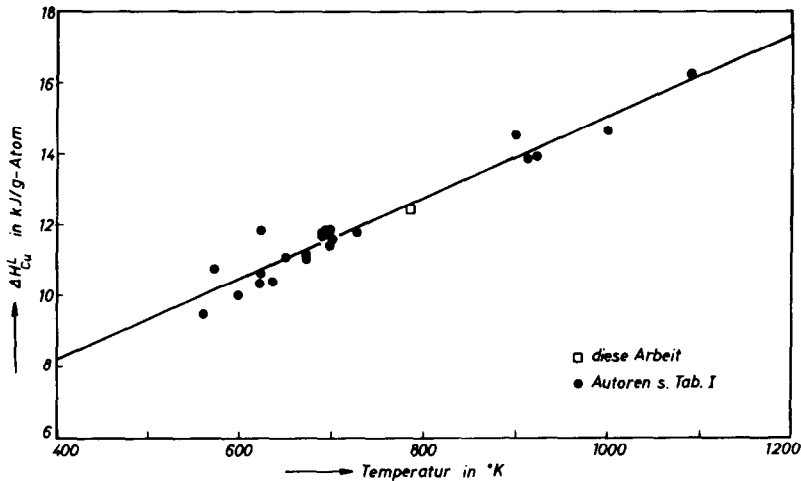


BILD 1. Lösungsenthalpie des Kupfers in flüssigem Zinn als Funktion der Temperatur.

Bild 5 als Funktion der Konzentration dargestellt.

Übereinstimmend mit früheren Resultaten von R. C. King und O. J. Kleppa (16) sowie B. Predel und H. Ruge (9, 10) erfolgt ein Anstieg der negativen Bildungsenthalpie bei Substitution des Kupfers durch Zink. Dem überlagert liegen offenbar bei bestimmten Konzentrationen relative Minima der Bildungsenthalpie vor. Darauf soll weiter unten eingegangen werden.

Die Bildungsenthalpie der binären Lavesphase  $MgCu_2$  ist mehrfach ermittelt

worden. Die in der Literatur vorliegenden Werte von  $\Delta H^B$  streuen indessen erheblich, wie aus Tabelle V ersichtlich. Die von uns ermittelte Bildungsenthalpie stimmt mit der von R. C. King und O. J. Kleppa (16) sowie von V. N. Eremenko und Mitarb. (17) mitgeteilten gut überein. Dampfdruckmessungen von J. F. Smith und J. L. Christian (18) sowie kalorimetrische Messungen von B. Predel und H. Ruge (9, 10) ergaben wesentlich niedrigere Werte. Die von R. C. King und O. J. Kleppa (16) lösungskalorimetrisch ermittelten Bildungsenthalpien von

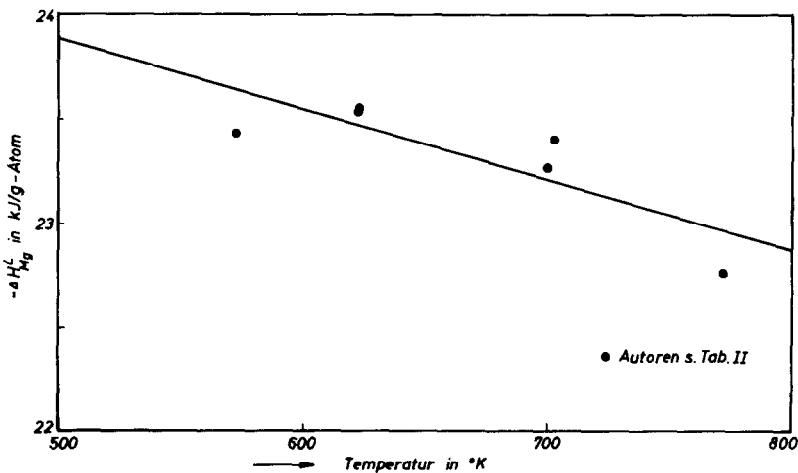


BILD 2. Lösungsenthalpie des Magnesiums in flüssigem Zinn als Funktion der Temperatur.

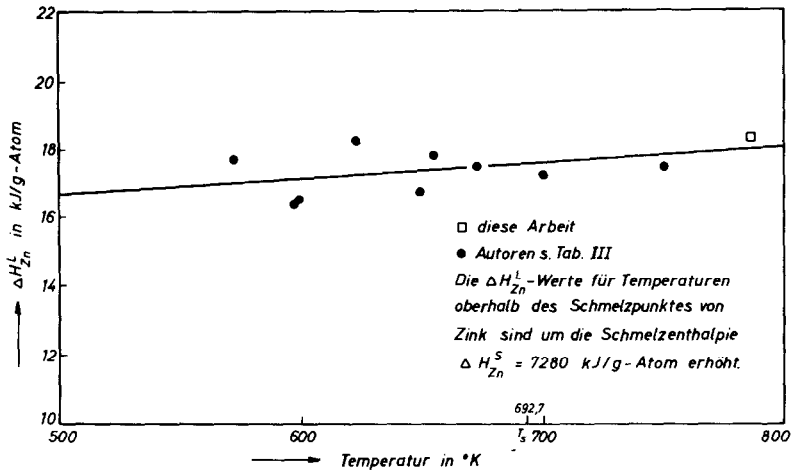


BILD 3. Lösungsenthalpie des Zinks in flüssigem Zinn als Funktion der Temperatur.

$MgCu_2-MgZn_2$ -Mischkristallen stimmen gut mit den von uns ermittelten überein. Feinheiten der Konzentrationsabhängigkeit lassen sie jedoch nicht erkennen, da im gesamten Existenzbereich dieser ternären Lavesphase Bildungsenthalpien nur für fünf verschiedene Konzentrationen angegeben werden.

Bei den von B. Predel und H. Ruge (9, 10) mitgeteilten  $\Delta H^B$ -werten liegt offenbar ein systematischer Fehler vor. Daher ist auch der  $\Delta H^B$ -Wert für  $MgCu_2$  zu niedrig angegeben worden. Addiert man zu den von diesen Autoren mitgeteilten Bildungsenthalpien den Betrag der Differenz zwischen deren Bildungsenthalpie für  $MgCu_2$  und dem von

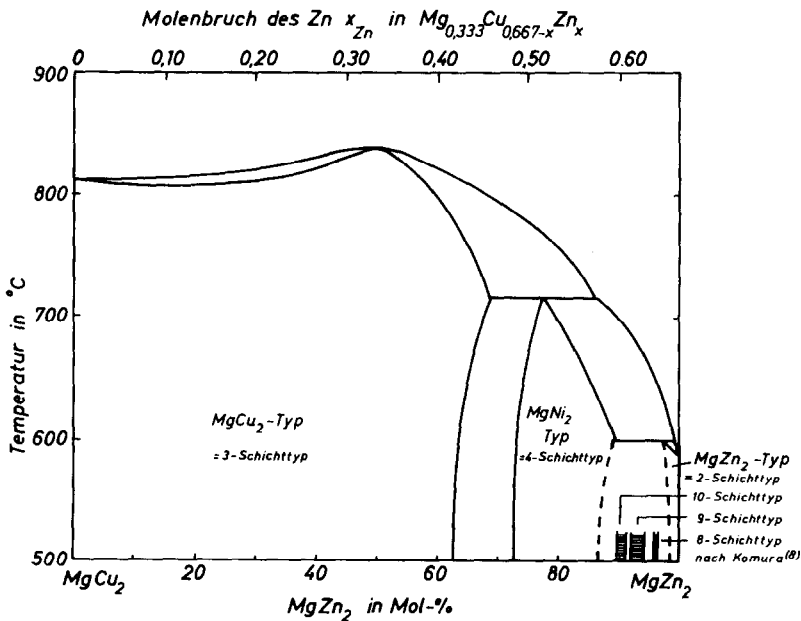


BILD 4. Quasibinäarer Schnitt  $MgCu_2-MgZn_2$  mit Stapelvarianten der Friauf-Laves-Komura-Phasen.

TABELLE IV  
BILDUNGSENTHALPIE DER PHASE  
 $Mg_{0,333}Cu_{0,667-x}Zn_x$

Molenbruch $x_{Zn}$	Bildungsenthalpie $-\Delta H^B$ (J/g-Atom)	Lösungsenthalpie $\Delta H_{Leg}^L$ (J/g-Atom)	gemessener Wärmeinhalt $\Delta H_{Messung}$ (J/g-Atom)	Effekt $(H_T - H_{Sr})$ (J/g-Atom)
0,0	11 980	12 748	25 672	12 924
0,0	11 857	12 581	25 489	12 908
0,005	12 080	12 840	25 731	12 891
0,010	11 488	12 266	25 073	12 807
0,010	11 685	12 481	25 405	12 924
0,020	13 544	14 351	27 024	12 673
0,030	14 340	15 227	28 114	12 887
0,040	14 478	15 402	28 222	12 820
0,045	13 367	14 360	27 297	12 937
0,050	12 584	13 570	26 402	12 832
0,055	12 377	13 441	26 470	13 029
0,060	14 721	15 820	28 857	13 037
0,070	14 437	15 581	28 577	12 996
0,075	13 560	14 731	27 831	13 100
0,080	13 247	14 429	27 379	12 950
0,085	13 360	14 560	27 564	13 004
0,090	14 308	15 552	28 564	13 012
0,10	15 091	16 380	29 376	12 996
0,10	15 088	16 361	29 348	12 987
0,12	14 598	15 971	28 975	13 004
0,14	14 229	15 742	28 855	13 113
0,14	14 761	16 274	29 437	13 163
0,16	14 984	16 596	29 650	13 054
0,17	15 139	16 798	29 886	13 088
0,18	15 365	17 108	30 233	13 125
0,20	16 504	18 369	31 570	13 201
0,20	16 635	18 456	31 573	13 117
0,22	17 915	19 872	33 135	13 263
0,22	17 870	19 784	32 888	13 104
0,23	16 864	18 811	31 786	12 975
0,24	16 929	18 959	32 084	13 125
0,26	16 312	18 484	31 739	13 255
0,28	19 248	21 493	34 710	13 217
0,30	19 173	21 533	34 750	13 217
0,32	18 343	20 798	34 048	13 250
0,333	17 890	20 422	33 643	13 221
0,35	17 146	19 769	33 032	13 263
0,37	18 015	20 740	33 966	13 226
0,40	19 302	22 189	35 498	13 309

uns gefundenen Wert, wie dies in Bild 5 erfolgt ist, so ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung mit unseren Resultaten.

Lediglich bei etwa 35 Mol-%  $MgZn_2$  liegen einige niedrigere  $\Delta H^B$ -Werte vor.

## Diskussion

Aufgrund der Vorstellung, daß die Teilgitter der *A*- und *B*-Atome in den Lavesphasen weitgehend voneinander unabhängig sind, erscheint es nützlich, die Bildungsenthalpien der ternären Phasen mit denen der von den beiden *B*-Atomen (Zink und Kupfer) gebildeten binären Mischkristalle zu vergleichen. In Bild 5 sind die Bildungsenthalpien von Cu-Zn-Mischkristallen (12) mit aufgetragen, erhöht um den Betrag der gemessenen Bildungsenthalpie der binären  $MgCu_2$ -Lavesphase. Ferner wurde die Konzentration der Cu-Zn-Mischkristalle im Hinblick auf die Zweifacheretzung des  $MgCu_2$ -Strukturtyps (2, 3) so eingesetzt, daß 1 Atom-% im Cu-Zn-Mischkristall 2 Mol-% des  $MgCu_2$ - $MgZn_2$ -Mischkristalls entspricht. Diese aufgrund kristallchemischer Gegebenheiten geforderte Verfahrensweise unterscheidet sich sowohl numerisch als auch strukturell von dem von R. C. King und O. J. Kleppa (16) vorgenommenen unmittelbaren Vergleich der  $\Delta H^B$ -Werte in den Systemen Cu-Zn und  $MgCu_2$ - $MgZn_2$ . Der so modifiziert dargestellte Gang der  $\Delta H^B$ -Werte der Cu-Zn-Mischkristalle mit der Zinkkonzentration ist weitgehend analog demjenigen der ternären Lavesphasen. Der Zuwachs an Stabilität, der beim Zulegieren von Zink zum  $MgCu_2$  eintritt, ist offensichtlich sehr weitgehend durch die Wechselwirkungen zwischen Cu- und Zn-Atomen im Cu-Teilgitter bedingt.

Diese Analogie in der Energetik von  $MgCu_2$ - $MgZn_2$ - und Cu-Zn-Mischkristallen läßt auch weitere Analogien vermuten.

B. B. Argent und D. W. Wakeman (19) fanden, daß sich die partielle Bildungsentropie des Zinks in  $\alpha$ -Cu-Zn-Mischkristallen nicht gleichmäßig mit der

TABELLE V  
BILDUNGSENTHALPIE DER PHASE  $\text{MgCu}_2$

Autor	$\Delta H^B$ (J/g-Atom)	Methode
R. C. King und O. J. Kleppa (16)	-11 170	Kalorimetrie
J. F. Smith und J. L. Christian (18)	-7530	Dampfdruck-Messung
V. N. Eremenko et al. (17)	-12 840	EMK-Messung
B. Predel und H. Ruge (9)	-8030	Kalorimetrie
diese Arbeit	-11 920	Kalorimetrie

Konzentration ändert, sondern in oszillierender Weise. Es liegt nahe, in den  $\text{MgCu}_2\text{-MgZn}_2$ -Mischkristallen nach ähnlichen Schwankungen der Konzentrationsabhängigkeit der energetischen Größen zu suchen.

Wie bereits erwähnt, hängt das Auftreten bestimmter Typen von Lavesphasen mit elektronischen Gegebenheiten zusammen. Messungen der Wasserstofflöslichkeit in ternären Lavesphasen weisen einen charakteristischen Verlauf auf (20, 21). Die Wasserstofflöslichkeit hängt unmittelbar mit dem Energiezustand des Elektronengases zusammen. Die gefundene starke Abnahme der Wasserstofflöslichkeit am Ende des Homogenitätsbereichs der kubischen Phase

im System  $\text{MgCu}_2\text{-MgZn}_2$  bei der Valenzelektronenkonzentration  $N_{\hat{v}} = 1,75$  ist durch die Auffüllung der von  $\{311\}$  und  $\{222\}$  gebildeten Brillouin-Zone bedingt. Ebenso läßt sich der Verlauf der magnetischen Suszeptibilitäten an der Grenze des  $\text{MgCu}_2\text{-MgZn}_2$ -Mischkristalls, dargestellt durch den starken Diamagnetismus, mit der aufgefüllten Brillouin-Zone deuten.

Zum Vergleich seien die Gegebenheiten in  $\alpha\text{-Cu-Zn}$ -Mischkristallen kurz dargelegt. Die der  $\{111\}$ -Brillouin-Zone einbeschriebene Fermikugel tangiert diese bei  $N_{\hat{v}} = 1,36$  Elektronen/Atom. Hier ist auch die Löslichkeitsgrenze für Zinc in Kupfer, und diese Valenzelektronenkonzentration

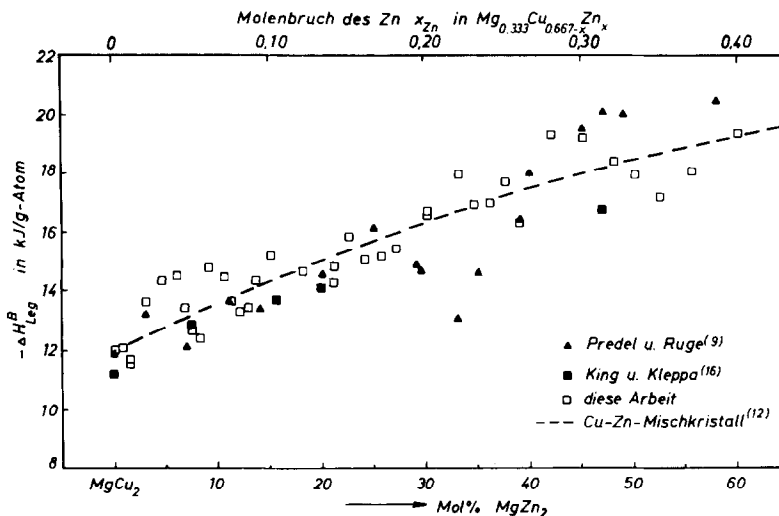


BILD 5. Bildungsenthalpien von  $\text{MgCu}_2\text{-MgZn}_2$ -Mischkristallen vom  $\text{MgCu}_2$ -Typ als Funktion der Konzentration. Erläuterung im Text.

entspricht im C15-Gitter dem Volumen der {222}-Brillouin-Zone mit 1,81 Elektronen/Atom (22, 23).

Die elektronischen Verhältnisse von  $\text{MgCu}_2\text{-MgZn}_2$ -Mischkristallen im Bereich kleiner Valenzelektronenkonzentrationen ( $N_{\text{V}}^{\text{A}} < 1,75$  Elektronen/Atom) lassen sich folgendermaßen deuten (24). In Tabelle VI sind die für das  $\text{MgCu}_2$ -Gitter in Frage kommenden Brillouin-Zonen angegeben. Die {111}-Zone kann maximal 0,38 Elektronen/Atom enthalten und scheidet aus, da  $\text{MgCu}_2$  1,33 Elektronen/Atom besitzt. Sie befindet sich im Inneren des Fermikörpers. Die Zone {220} enthält gerade 1,33 Elektronen/Atom. Aufgrund der metallischen Eigenschaften des  $\text{MgCu}_2$  ist indessen anzunehmen, daß die Grenzen dieser Brillouin-Zone überschritten sind. Darauf deutet der geringe Energiesprung hin, der mit 4,4 eV gegenüber den anderen Flächen klein ist. Als nächste Zone tritt {311} und {222} gemeinsam auf, die 1,83 Elektronen/Atom enthält. Diese Zone ist bei  $N_{\text{V}}^{\text{A}} = 1,75$  Elektronen/Atom zu 95% aufgefüllt. Das erklärt den Abfall der Wasserstofflöslichkeit und der Suszeptibilität an der Löslichkeitsgrenze, da weite Bereiche der Fermikugel von den Brillouin-Flächen berührt werden, was aus der fast kugelförmigen Gestalt der aus {311} und {222} gebildeten Brillouin-Zone verständlich wird.

Bei  $N_{\text{V}}^{\text{A}} = 1,59$  Elektronen/Atom berührt die Fermikugel gerade die von {311} gebildete Zone. Das äußert sich in einem Minimum der  $\Delta H^{\text{B-x}}$ -Kurve. Die Wasserstofflöslichkeit und die Suszeptibilität weisen bei dieser Valenzelektronenkonzentration ein Maximum auf. In der  $c_{\text{p-x}}$ -Kurve liegt bei  $N_{\text{V}}^{\text{A}} = 1,59$  Elektronen/Atom eine Schulter (25) vor.

Neben diesem Minimum in der  $\Delta H^{\text{B-x}}$ -Kurve treten noch weitere Schwankungen auf (vgl. Bild 6). Zu ihrer Erklärung sei abermals an analoge Verhältnisse in  $\alpha\text{-Cu-Zn}$ -Mischkristallen angeknüpft. Es liegen Hinweise dafür vor, daß im Bereich dieser Mischkristalle eine Nahordnung auftritt.

B. G. Childs und A. D. Le Claire (26) haben bei der Verfolgung der inneren Reibung in  $\alpha$ -Messing Relaxationseffekte beobachtet, die durch Annahme der Existenz einer Nahordnung gedeutet werden können.

Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands (27), Diffusionsmessungen (28), Messungen der spezifischen Wärme (29) und Neutronenbeugungsexperimente (30) erhärten diese Annahme, die auch B. B. Argent und D. W. Wakeman (19) zur Deutung der anomalen Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Mischungsenthalpien des Zinks heranziehen.

Auch die Schwankung in der  $\Delta H^{\text{B-x}}$ -Kurve der  $\text{MgCu}_2\text{-MgZn}_2$ -Mischkristalle kann bei Annahme einer Ordnungseinstellung erklärt werden. Wenn die Cu- und Zn-Atome eines ternären Mischkristalls  $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mg}$  vom  $\text{MgCu}_2$ -Strukturtyp im Cu-Teilgitter geordnet verteilt sind, dann liegt nicht mehr ein allflächenzentriertes kubisches Gitter, sondern in erster Näherung ein kubisch primitives Bravais-Gitter vor. In diesem Falle müssen bei der Betrachtung der Brillouin-Zonen naturgemäß alle Reflexe eines kubisch-primitiven Gitters berücksichtigt werden. Anhand der aus der Bandtheorie hergeleiteten Beziehung für das Volumen  $n_r^z$  des einbeschriebenen Fermikörpers der jeweiligen Brillouin-Zone für die 24-atomige Zelle,

$$n_r^z = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{1}{N_{\text{A}}^z} \cdot \frac{V}{d_{hkl}^3} \text{ in Elektronen/Atom} \quad (6)$$

ergeben sich die in Tabelle VII aufgeführten Werte.  $N_{\text{A}}^z$  bedeutet die Anzahl der Atome pro Elementarzelle,  $V$  deren Volumen und  $d_{hkl}$  den Netzebenenabstand der mit den Millerschen Indizes  $h, k, l$  gekennzeichneten Netzebenen. Mit

$$N^2 = h^2 + k^2 + l^2, \quad (7)$$

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (8)$$

$$V = a^3 \quad (9)$$



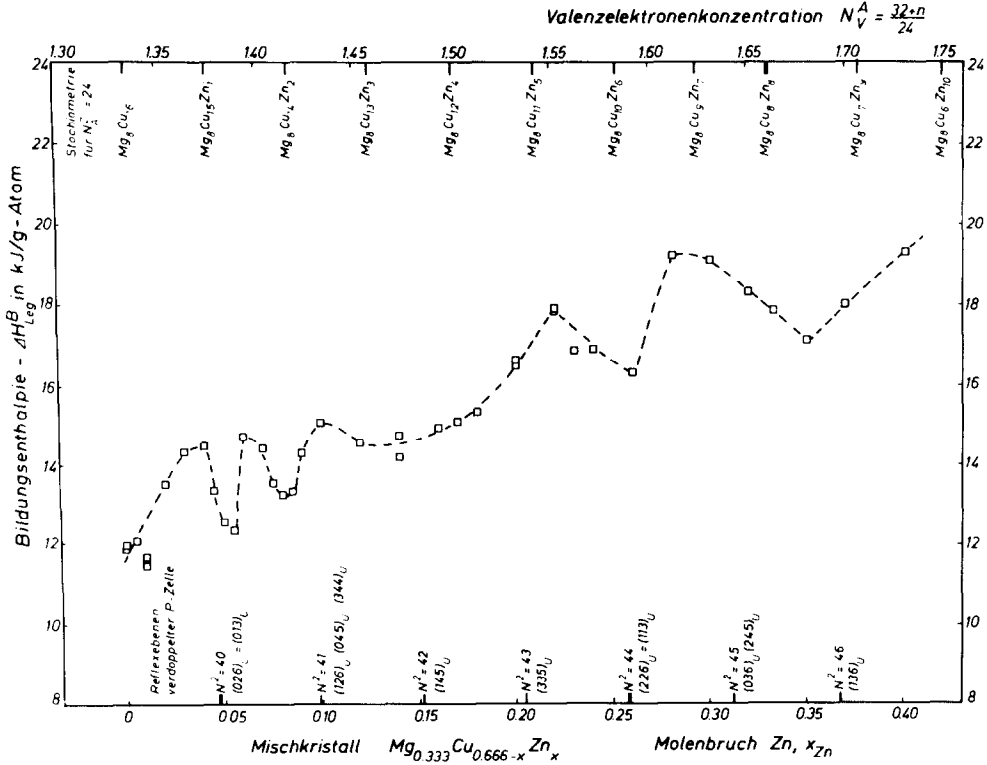


BILD 6. Zur Korrelation der Bildungsenthalpien von MgCu<sub>2</sub>-MgZn<sub>2</sub>-Mischkristallen mit kristall-chemischen Gegebenheiten. Obere Abszisse: Korrelation von Valenzelektronenkonzentration und fester Stöchiometrie des Mischkristalls Mg<sub>8</sub>Cu<sub>16-x</sub>Zn<sub>x</sub> (24 Atome in der Elementarzelle). Untere Abszisse: Korrelation von Volumen der die Brillouin-Zonen tangierenden Fermikugel (in  $N_V^A$ , Elektronen/Atom) mit der Zusammensetzung des Mischkristalls Mg<sub>0,333</sub>Cu<sub>0,666-x</sub>Zn<sub>x</sub>. Die den Brillouin-Zonen zugehörigen Reflexe entsprechen einem hypothetischen geordneten ternären Mischkristall mit MgCu<sub>2</sub>-Unterstruktur unter Annahme einer verdoppelten kubisch primitiven Elementarzelle ( $a_u = 2a_u$ ;  $N_A^Z = 192$ ).

TABELLE VI  
ZUSAMMENSTELLUNG EINIGER ANGABEN ÜBER BRILLOUIN-ZONEN DES MgCu<sub>2</sub>-STRUKTURTYPES UND DES Cu-STRUKTURTYPES

Struktur-Typ	Brillouinzone {hkl}	Flächen- häufig- keit der Indizes {hkl}	Volumen in Elektronen/Atom		Energiesprung (eV)
			der tangierenden Fermikugel	der Brillouin- Zone	
MgCu <sub>2</sub>	{111}	8	0,23	0,38	9,4
	{022}	12	0,99	1,33	4,4
	{113}	24	1,59	1,83	11,1
	{222}	8	1,81		16,2
Cu	{001}	6	0,262		
	{011}	12	0,741		
	{111}	8	1,36		

TABELLE VII  
BRILLOUIN-ZONEN EINES HYPOTHETISCHEN GEORDNETEN TERNÄREN MISCHKRISTALLS  
VON  $\text{MgCu}_2$ -UNTERSTRUKTUR UNTER ANNAHME EINER KUBISCHEN PRIMITIVEN  
ELEMENTARZELLE<sup>a</sup>

$N^2 = h^2 + k^2 + l^2$	Brillouin-Zonen $\{hkl\}_u$	Flächenhäufigkeit der Indizes $(hkl)_u$	Volumen der tangierenden Fermikugel in Elektronen/Atom
1	{001}	6	0,044
2	{011}	12	0,123
3	{111}	8	0,245
4	{002}	6	0,349
5	{012}	24	0,488
6	{112}	24	0,641
8	{022}	12	0,987
9	{003}	6	1,178
	{122}	24	
10	{013}	24	1,380
11	{113}	24	1,592
12	{222}	8	1,814

<sup>a</sup> Anzahl der Atome je Elementarzelle  $N_A^z = 24$ .

vereinfacht sich Gl. (6) für die Zelle mit 24 Atomen zu

$$n_r^z = \frac{\pi}{3 \cdot 24} \cdot (N^2)^{3/2}. \quad (10)$$

Neben der bereits erwähnten Grenzkonzentration für die Berührungsfläche der Fermikugel mit der {311}-Brillouin-Zone bei  $N_V^A = 1,59$  Elektronen/Atom tritt jetzt noch zusätzlich eine {310}-Brillouin-Zone auf, die bei  $N_V^A = 1,38$  Elektronen/Atom die Fermikugel tangiert. Wie ein Blick auf Bild 6 lehrt, tritt hier in der Tat ein Minimum der  $\Delta H^B$ -x-Kurve auf.

Bei der Ordnungseinstellung einiger ternärer Mischkristalle  $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mg}$  mit höherem Zinkgehalt kann man annehmen, daß die Wechselwirkung zwischen den am Aufbau des geordneten Cu-Teilgitters beteiligten Atomen vielfältiger ist und deswegen zu einer größeren Elementarzelle führt. Als eine Möglichkeit bietet sich eine hypothetische, vom  $\text{MgCu}_2$ -Strukturtyp hergeleitete Überstrukturzelle vom achtfachen Volumen und 192 Atomen an, die

durch Verdoppelung des Gitterparameters entsteht. Eine solche primitive Überstrukturzelle läßt weitere Indizierungsmöglichkeiten und die Entstehung von Überstruktur-Brillouin-Zonen zu; die in Frage kommenden Reflexe und entsprechende Valenzelektronenkonzentrationen sind in der Tabelle VIII aufgeführt. Man erkennt, daß durch Einführung von kubischen Überstrukturreflexen außer der bereits erwähnten Brillouin-Zone bei der Valenzelektronenkonzentration 1,380 auch weitere Brillouin-Zonen bei  $N_V^A = 1,432$ , 1,485, 1,538, 1,642 und 1,702 möglich sind. Es ist denkbar, daß bei Existenz einer Überstruktur nicht alle der primitiven Zelle entsprechenden Reflexe zu beobachten sind. Vielmehr verursacht der atomare Aufbau der geordneten Phasen spezielle Auslöschungen der Raumgruppe bzw. individuelle Auslöschungen der Struktur. Deswegen sind die in der Tabelle VIII angegebenen Reflexe und die von ihnen hergeleiteten Volumina der die Brillouin-Zonen tangierenden Fermikugel nur als im Prinzip mögliche Werte anzusehen.

TABELLE VIII

BRILLOUIN-ZONEN EINES HYPOTHETISCHEN GEORDNETEN TERNÄREN MISCHKRISTALLS VON  $\text{MgCu}_2$ -  
 UNTERSTRUKTUR UNTER ANNAHME EINER VERDOPPELTEN KUBISCHEN PRIMITIVEN  
 ELEMENTARZELLE ( $a_{ii} = 2a_u$ ,  $N_A^Z = 192$ )<sup>a</sup>

$N^2 = h^2 + k^2 + l^2$	hkl	Flächen- häufigkeit der Indizes $\{hkl\}_u$	Volumen der tangierenden Fermikugel in Elektronen/Atom	entsprechende Konzentration im System $\text{MgCu}_2\text{-MgZn}_2$	
				in Mol-% $\text{MgZn}_2$	in $x_{Zn}$
36	{006}	6	1,178		
	{244}	24			
37	{016}	24	1,228		
	{116}	24			
38	{235}	48	1,278		
	{026}	24		7,0	0,047
	{126}	48			
41	{045}	24	1,432	14,8	0,099
	{344}	24			
42	{145}	48	1,485	22,7	0,152
43	{335}	24	1,538	30,7	0,205
44	{226}	24	1,592	38,8	0,259
	{036}	24		47,0	0,313
45	{245}	48	1,646		
	{136}	48		55,3	0,369
48	{444}	8	1,814	72,1	0,481

<sup>a</sup> Bemerkung: Es sind nur die im Bereich der wichtigen Valenzelektronenkonzentrationen (1,178, ..., 1,814) liegenden Brillouin-Zonen aufgeführt.

Die kinetische Energie der Elektronen wird beim Auffüllen der Brillouin-Zonen generell erniedrigt. Beim Übergang von einer Brillouin-Zone in die andere geht die Zustandsdichte der Energieeigenwerte durch ein Minimum, da hier die Sättigungsgrenze erreicht ist. Da für den Fall freier Elektronen Proportionalität zwischen Zustandsdichte und Suszeptibilität besteht, führt dies zu einer Erniedrigung der Suszeptibilität. Da ferner der Wasserstoff in Metallen in Proton und Elektron aufgespalten wird, sollte die Wasserstofflöslichkeit beim Auffüllen der Brillouin-Zonen abnehmen. K. H. Lieser und H. Witte (31) schätzen aus dem für die  $\text{MgCu}_2$ -Struktur gültigen Brillouinschen Modell (32) qualitativ ab, daß sich im Bereich um  $\text{VEK} = 1,33$  Elektronen/Atom zwei Änderungen überlappen. Sie führen das Minimum der Wasserstofflöslichkeit bei  $N_V^A = 1,40$  Elek-

tronen/Atom auf diese Überlappung zurück. Dieses Minimum der Wasserstofflöslichkeit entspricht einem Minimum der  $\Delta H^B$ - $x$ -Kurve, das bei  $N_V^A = 1,38$  Elektronen/Atom gefunden wird (vgl. Bild 6).

Bemerkenswert ist noch folgender systematischer Zusammenhang der Konzentrationen, bei denen ein relatives Minimum in der  $\Delta H^B$ - $x$ -Kurve auftritt. Ersetzt man in der Phase  $\text{MgCu}_2$  die Cu-Atome schrittweise durch Zn-Atome, so ergeben sich bei ganzzahligen Verhältnissen

$$\frac{N_V^Z}{N_A^Z} = \frac{32+x}{24}; \quad x = 1, 2, 3, \dots, \quad (11)$$

wo

$N_V^Z$  = Anzahl der Valenzelektronen je Zelle,

$N_A^Z$  = Anzahl der A- und B-Atome je Zelle

ist, stöchiometrisch genau definierte Zusammensetzungen der Form  $Mg_8Cu_{16-x}Zn_x$  (vgl. Tabelle IX). Dabei wird vorausgesetzt, daß die Anzahl der Atome in der betrachteten Elementarzelle konstant gleich 24 ist. Das ist gerechtfertigt, da Dichtemessungen von G. W. Shanette und F. F. Smith (33) zeigen, daß durch den Ersatz von Cu-Atomen durch Zn-Atome keine Erhöhung der Leerstellenkonzentration eintritt. Wie ein Blick auf Bild 6 lehrt, läßt sich zumindest fünf stöchiometrisch definierten Zusammensetzungen jeweils ein Minimum der  $\Delta H^B$ - $x$ -Kurve zuordnen. Es gibt indessen keine sonstigen Hinweise dafür, daß definierte Überstrukturphasen dieser Zusammensetzung auftreten. Möglicherweise sind die Wechselwirkungen zwischen Zn- und Cu-Atomen, bei ganzzahliger  $N_V^Z$  (Anzahl der Valenzelektronen je Elementarzelle), etwas stärker, was sich offensichtlich in einer relativen Erniedrigung der Bildungsenthalpie ausdrückt.

Eine besonders starke Wechselwirkung zwischen Zn- und Cu-Atomen könnte bei der stöchiometrisch einfachen Zusammensetzung  $Mg_8Cu_8Zn_8$  erwartet werden. Eine Klärung der Frage, ob hier tatsächlich eine Überstruktur vorliegt, könnte durch Neutronenbeugungsexperimente herbeigeführt werden. Infolge der Ähnlichkeit der Atomstreu Faktoren des Zinks und des Kupfers für Röntgenbeugung ist eine Entscheidung auf röntgenographischem Wege nicht möglich. Auch Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes könnten eine wertvolle Hilfe sein. Desgleichen wären weitere Aufschlüsse durch ergänzende Messungen der Wasserstofflöslichkeit und der magnetischen Suszeptibilität in kleineren Konzentrationsschritten zu erwarten.

#### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

TABELLE IX  
ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER STÖCHIOMETRIE EINES  
MISCHKRISTALLS  $Mg_8Cu_{16-x}Zn_x$  UND DER  
VALENZELEKTRONENKONZENTRATION<sup>a</sup>

Zusammensetzung der Legierung				
$Mg_8Cu_{16-x}Zn_x$	Mol-% $MgZn_2$	$x_{Zn}$	$N_V^Z/N_A^Z$	$N_V^{\Delta}$
$Mg_8Cu_{16}$	0	0	32/24	1,333
$Mg_8Cu_{15}Zn_1$	6,25	0,042	33/24	1,375
$Mg_8Cu_{14}Zn_2$	12,5	0,083	34/24	1,417
$Mg_8Cu_{13}Zn_3$	18,75	0,125	35/24	1,458
$Mg_8Cu_{12}Zn_4$	25,0	0,167	36/24	1,50
$Mg_8Cu_{11}Zn_5$	31,25	0,208	37/24	1,542
$Mg_8Cu_{10}Zn_6$	37,5	0,250	38/24	1,583
$Mg_8Cu_9Zn_7$	43,75	0,292	39/24	1,625
$Mg_8Cu_8Zn_8$	50,0	0,333	40/24	1,667
$Mg_8Cu_7Zn_9$	56,25	0,375	41/24	1,708
$Mg_8Cu_6Zn_{10}$	62,5	0,417	42/24	1,75

<sup>a</sup> Bemerkung:  $N_V^Z$  = Anzahl der Valenzelektronen je Zelle;  $N_A^Z$  = Anzahl der A- und B-Atome je Zelle;  $N_V^{\Delta}$  = Valenzelektronenkonzentration;  $x_{Zn}$  = Molenbruch der Komponente Zn.

## Literatur

1. J. B. FRIAUF, *Phys. Rev.* B **29**, 35 (1927).
2. J. B. FRIAUF, *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 3107 (1927).
3. F. LAVES, in "Theory of Alloy Phases," S. 124-198, ASM, Cleveland, Ohio (1956).
4. G. SCHULZE, *Z. Elektrochemie* **45**, 849 (1939).
5. M. V. NEVITT, "Electronic Structure and Alloy Chemistry of Transition Elements," Interscience Publ., New York, 1963.
6. R. L. BERRY AND G. V. RAYNOR, *Acta Cryst.* **6**, 178 (1953).
7. F. LAVES AND H. WITTE, *Metallwirtschaft* **15**, 840 (1936).
8. Y. KOMURA, M. MITARAI, A. NAKAUE, AND S. TSUJIMOTO, *Acta Cryst.* **B28**, 976 (1972).
9. B. PREDEL AND H. RUGE, *Mater. Sci. Eng.* **9**, 141 (1972).
10. H. RUGE, Dissertation, Münster, 1971.
11. R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, K. K. KELLEY AND D. D. WAGMAN, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements," ASM, Cleveland, Ohio, 1973.
12. R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, AND K. K. KELLEY, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys," ASM, Cleveland, Ohio, 1973.
13. R. BOOM, "Heats of Solution of Metals in Liquid Tin," Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam, Juni 1974.
14. W. KÖSTER, *Z. Metallkde.* **39**, 352 (1948).
15. K. H. LIESER AND H. WITTE, *Z. Metallkde.* **43**, 396 (1952).
16. R. C. KING AND O. J. KLEPPA, *Acta Met.* **12**, 87 (1964).
17. V. N. EREMENKO, G. M. LUKASHENKO, AND R. I. POLOTSKAYA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metall* **1**, 210 (1968).
18. J. F. SMITH AND J. L. CHRISTIAN, *Acta Met.* **8**, 249 (1960).
19. B. B. ARGENT AND D. W. WAKEMAN, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 799 (1958).
20. H. K. LIESER AND H. WITTE, *Z. physikal. Chem.* **202**, 321 (1953/54).
21. W. SIEGELIN, F. H. LIESER AND H. WITTE, *Z. Elektrochem.* **61**, 359 (1957).
22. K. SCHUBERT, in "Struktur und Materie der Festkörper," pp. 299-304, Springer, Berlin 1952.
23. K. SCHUBERT, *Acta Cryst.* B **30**, 1538 (1974).
24. H. WITTE, in "Struktur und Materie der Festkörper," S. 272-298, Springer, Berlin, 1952.
25. C. A. BECHMAN AND R. S. CRAIG, *J. Chem. Phys.* **54**, 898 (1971).
26. B. G. CHILDS AND A. D. LE CLAIRE, *Acta Met.* **2**, 718 (1954).
27. A. C. DAMASK, *J. Appl. Phys.* **27**, 610 (1956).
28. G. T. HORNE AND R. F. MEHL, *Trans. AIME* **203**, 88 (1955).
29. H. MASUMOTO, H. SAITO, AND M. SUGIHARA, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univers.* **4**, 481 (1952).
30. D. T. KEATING, *Acta Met.* **2**, 885 (1954).
31. K. H. LIESER AND H. WITTE, *Z. Elektrochem.* **61**, 367 (1957).
32. H. J. BODE, *Z. Elektrochem.* **61**, 376 (1957).
33. G. W. SHANNETTE AND J. F. SMITH, *J. appl. Phys.* **42**, 2799 (1971).
34. P. BEARDMORE, B. W. HOWLETT, B. D. LICHTER, AND M. D. BEVER, *Trans. AIME* **236**, 102 (1966).
35. R. L. ORR AND R. HULTGREN, Inst. engrg. research report series no. 76, issue no. 2, University of California, 1956.
36. R. ORIANI AND W. K. MURPHY, *J. Phys. Chem.* **62**, 327 (1958).
37. J. S. LEACH AND M. B. BEVER, *Trans. AIME* **215**, 728 (1959).
38. R. A. ORIANI AND W. K. MURPHY, *NPL Symposium, Phys. Chem.* 1959.
39. R. A. ORIANI AND W. K. MURPHY, *Acta Met.* **8**, 23 (1960).
40. R. A. ORIANI AND W. K. MURPHY, *Acta Met.* **10**, 879 (1962).
41. R. L. ORR, *Acta Met.* **8**, 489 (1960).
42. O. J. KLEPPA AND R. C. KING, *Acta Met.* **10**, 1183 (1962).
43. R. L. ORR AND B. B. ARGENT, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2126 (1965).
44. J. HERTZ, *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris* **261**, 2098 (1965).
45. J. HERTZ, *Mem. Sci. Rev. Met.* **63**, 781 (1966).
46. G. W. GEIKEN, USAEC Report UCRL-17615, University of California, 1967.
47. K. M. MYLES AND J. B. DARBY, *Acta Met.* **16**, 485 (1968).
48. G. R. BLAIR AND D. B. DOWNIE, *Met. Sci. J.* **4**, 1 (1970).
49. B. PREDEL AND D. W. STEIN, *Z. Naturforsch.* **A26**, 722 (1971).
50. R. BOOM, Dissertation, Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam, Juni 1974.
51. A. K. JENA AND M. B. BEVER, *Trans. AIME* **242**, 2367 (1968).
52. M. J. POOL, *Trans. AIME* **233**, 1711 (1965).
53. R. W. CARPENTER, R. L. ORR, AND R. HULTGREN, *Trans. AIME* **239**, 107 (1967).