## Das Dreistoffsystem Kupfer-Germanium-Silber.

#### Von

## H. Nowotny und K. Bachmayer.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

#### Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 31. Dez. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Jan. 1950.)

Die Herstellung der Legierungen erfolgte durch Zusammenschmelzen der metallischen Komponenten bzw. über deren Vorlegierungen im Gesamtgewicht von etwa 10 g in unglasierten Porzellantiegeln unter Schutzsalz. Es wurden verwendet: Kupfer (99,9%, Hopkin und Williams-London), Silber (99,9%, Scheid-Wien), Germanium (99,999%, Prof. P. W. Schenk-Innsbruck<sup>1</sup>). Die Tiegel erlitten beim Schmelzen keinerlei merklichen Angriff; allerdings fand ein teilweiser Abbrand statt, der den Ge-Gehalt um rund 1% senkte. Die Reguli wurden daher analysiert.

Das Zustandsdiagramm Cu-Ge ist auf Grund der Arbeiten von *R. Schwarz* und *G. Elstner*<sup>2</sup>, *H. Maucher*<sup>3</sup> und insbesondere durch die ausführliche Untersuchung von *F. Weibke*<sup>4</sup> weitgehend sichergestellt. Röntgenographisch wurden ferner die Gitterkonstanten im  $\alpha$ -Gebiet durch *W. Hume-Rothery*, *G. F. Levin* und *P. W. Reynolds*<sup>5</sup> sowie *E. A. Owen* und *E. W. Roberts*<sup>6</sup> vermessen. Die  $\beta$ -Phase (Cu<sub>5</sub>Ge) gehört nach *H. Maucher*<sup>3</sup> zum A 3-Typ und die gleiche Struktur fand *V. M. Goldschmidt*<sup>7</sup> für die bei Raumtemperatur unmittelbar anschließende  $\varepsilon$ -Phase<sup>8</sup> (Cu<sub>3</sub>Ge). Das System Ag—Ge weist nach *T. R. Briggs, R. O. McDuffie* 

<sup>2</sup> R. Schwarz und G. Elstner, Z. anorg. allg. Chem. 217, 289 (1934).

<sup>7</sup> V. M. Goldschmidt, Z. physik. Chem. 133, 397 (1928).

<sup>8</sup> Bezeichnung nach F. Weibke, loc. cit.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Herrn Prof. *Schenk* sind wir für die Überlassung des Germaniums zu Dank verpflichtet.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> H. Maucher, Forschungsarbeiten über Metallkunde und Röntgenmetallographie, Folge 20 (1936).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> F. Weibke, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15, 299 (1936).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> W. Hume-Rothery, G. F. Levin und P. W. Reynolds, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 157, 163 (1938).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> E. A. Owen und E. W. Roberts, Philos. Mag. J. Sci. 7, 27, 294 (1939).

und L. H. Willisford<sup>9</sup> ebenso wie Ag—Cu<sup>10</sup> ein einfaches Eutektikum<sup>11</sup> auf. Über das Dreistoffsystem Cu—Ge—Ag fanden wir in der Literatur keinerlei Angaben.

Die Paare Cu—Ge und Ag—Ge wurden in einzelnen Punkten mikrographisch und röntgenographisch mit Hilfe von Pulveraufnahmen überprüft, wobei wir zu einer weitgehenden Bestätigung der obigen Ergebnisse gelangten. Allerdings fanden wir für die  $\beta$ -Phase in Cu—Ge kleinere Gitterkonstanten als von *Maucher* angegeben (Tabelle 1). Daß die Werte nach *Maucher* um etwa 1% zu hoch liegen, geht auch aus dem Vergleich seiner Daten für Cu<sub>3</sub>Ge mit jenen von *Goldschmidt* hervor.

Tabelle 1. Gitterkonstanten der  $\beta$ -Phase. Eigene Messung (14,3 At.-% Ge): a = 2,578 k X.E., c/a = 1,632. Maucher (14 bis 18 At.-% Ge): a = 2,606 bis 2,616, c = 4,284 bis 4,264 k X.E.

Was nun die  $\varepsilon$ -Phase (Cu<sub>3</sub>Ge) betrifft, so zeigte sich, daß der A 3-Typ nur eine erste Näherung darstellt. Es bestehen nämlich zwar geringe, aber deutlich feststellbare Aufspaltungen der (1120)-, (2020)-, (1122)-, (2021)- und (2022)-Interferenzen<sup>12</sup> im Röntgenogramm (Tabelle 2). Die Indizierung der Pulveraufnahme gelingt mit einer monoklinen Elementarzelle: a = 2,626, b = 4,192, c = 4,559 k X.E.,  $\beta = 89^{\circ} 41'$  auffallend gut. Es handelt sich demnach um eine schwache monokline Deformation der orthorhombisch aufgestellten Zelle des A 3-Typs, wobei  $c \sim a \sqrt{3}$ (4,559 statt 4,548 k X.E.) ist. Die Auslöschungsgesetze: (h k l) nur mit h + l = 2 n und (0 k 0) nur mit k = 2 n führen zu den charakteristischen Raumgruppen  $C_{2h}^2$  bzw.  $C_2^2$ . Um eine zur hexagonal dichten Packung ganz nahe verwandte Struktur zu erreichen, müssen die 4 Atome auf zweizähligen Lagen der Raumgruppe  $C_2^2$  bzw. in 2 e von  $C_{2h}^2$ : x y z,  $\overline{x} \frac{1}{2} + y \overline{z}$  mit  $x = 0, y = 0, z = \frac{\overline{1}}{6}; x' = \frac{1}{2}, y' = 0, z' = \frac{1}{3}$  untergebracht werden.

Mit diesen Parametern — einfache monokline Verzerrung der hexagonalen Elementarzelle — erhält man eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Intensitäten, wobei statistische Verteilung von Kupfer und Germanium vorausgesetzt wird. Trotz des weitgehend gesicherten Strukturvorschlages wäre eine Überprüfung durch E. K.-Aufnahmen erwünscht.

 $\mathbf{670}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> T. R. Briggs, R. O. McDuffie und L. H. Willisford, J. physic. Chem. 33, 1080 (1929).

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Siehe *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer-Verlag. 1936.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Vgl. auch *H. Maucher*, loc. cit.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Hexagonale Indizierung.

Index			109 1.90		
nach Goldschmidt	monoklin	$10^3 \sin^2 \Theta$	10° sin² Ø ber.	Int. gesch.	Int. ber.
$egin{array}{c} eta \ (10\overline{10}) \ eta \ (0002) \end{array}$	$egin{array}{c} eta \ eta \ eta \end{array} \ eta \ eta \ eta \end{array}$	$148,9 \\ 175,3$		sehr schwach sehr schwach	
x (1010)	$\begin{cases} \alpha \ (002) \ (101) \\ \alpha \ (101) \end{cases}$	179,9	179,9 181,6	mittel	9,6
$egin{array}{c} eta \ (1011) \ lpha \ (0002) \end{array}$	$\beta \propto (020)$	192,2 213,2	212,8	mittel mittel	9,7
$\alpha$ (1011)	$\begin{cases} \alpha (012) (11\overline{1}) \\ \alpha (111) \end{cases}$	233,6	$\begin{array}{c}233,1\\234,8\end{array}$	sehr stark	31,2
$\beta$ (1012)	β	324,1		$\operatorname{sehr} \operatorname{schwach}$	—
$\propto (10\overline{12})$	$\begin{cases} \alpha (022) (121) \\ \alpha (121) \end{cases}$	394,3	392,7 394,4	mittel	4,3
$\beta$ (1120)	$\underline{\beta}$	446,0	·	s. s. schwach	-
$\propto (11\overline{2}0)$	$\begin{cases} \ \alpha \ (103) \\ \ \alpha \ (103) \ (200) \end{cases}$	$\begin{array}{c} 538,4\\543,6\end{array}$	$538,1 \\ 543,2$	schwach mittel	$2,3 \\ 4,6$
	$\alpha$ (113)	—	591,3		0
$\beta \ (20\overline{2}0)$	β	593,7		s. s. schwach	
	$(113) \\ (210)$		$\begin{array}{c} 596,4\\ 596,4\end{array}$		0
$\beta$ (1122)	eta	621,0		sehr schwach	
$\beta$ (2021)	β	634, 5	—	s. s. schwach	
$\alpha$ (1013)	$\left\{\begin{array}{c} \alpha \ (032) \ (13\overline{1}) \\ \alpha \ (131) \end{array}\right.$	659,5	$\begin{array}{c} 658,7 \\ 660,4 \end{array}$	stark	8,1
$\propto (20\overline{2}0)$	$\begin{cases} \alpha (004) (20\overline{2}) \\ \alpha (202) \end{cases}$	$720,0 \\ 726,3$	719,8 726,6	sehr schwach s. s. schwach	1,2 0,6
$\alpha$ (1122)	$\int \alpha (1\overline{23})$	751,5	750,9	mittelschwach bis schwach	4,7
	$\alpha$ (123) (220)	756,0	756,0	stark	7,2
$\alpha$ (2021)	$\begin{cases} \alpha \ (014) \ (212) \\ \alpha \ (212) \end{cases}$	773,1 779,6	773,0 779,7	mittelstark mittelschwach	5,5 3,7
$\alpha$ (0004)	$\alpha$ (040)	851,1	851,2	mittelschwach	2,9
$\propto (20\overline{2}2)$	$\begin{cases} \alpha (024) (22\overline{2}) \\ (222) \end{cases}$	932,1	932,5	mittelschwach bis mittel	3,3
	$(\alpha (222))$	939,0	939,3	schwach	2,3

Tabelle 2. Pulveraufnahme von Cu<sub>3</sub>Ge (24,4 At.-% Ge) mit Intensitätsberechnung (Fe-K-Strahlung).

Der Befund, wonach Cu<sub>3</sub>Ge keinen reinen A 3-Typ hat, ist nicht weiter verwunderlich, da bereits die  $\beta$ -Phase in einem solchen Gitter kristallisiert. Man würde sich andernfalls fragen müssen, warum  $\beta$ und  $\varepsilon$  durch einen schmalen heterogenen Bereich getrennt sind. Ferner lehrt ein Vergleich mit den benachbarten Systemen Cu—Al, Ga, In, Si, Sn, P, As, Sb, daß zwar eine Cu<sub>3</sub>X-Phase in allen Fällen auftritt, aber ein einheitlicher Gittertyp nicht besteht. Cu<sub>3</sub>Al (Ga, vermutlich In) haben A 2-Typ, die Hochtemperaturphase  $Cu_3Sb$  kristallisiert in dem dazu verwandten Überstrukturtyp  $DO_3^{13}$  und  $Cu_3Si$  soll einem krz.-Gitter ähnlich sein<sup>14, 15</sup>.  $Cu_3Sn$  hat nur in erster Näherung A 3-Typ<sup>16</sup>; ähnlich liegen die Verhältnisse bei  $Cu_3Sb$ , wo ursprünglich für die Tieftemperaturmodifikation eine hexagonal dichte Packung angegeben wurde. Nach neueren japanischen Arbeiten<sup>17</sup> liegen jedoch mehrere Phasen in dem fraglichen Gebiet vor, die sämtliche Überstrukturen des A 3-Typs besitzen. Gegenüber der Überstruktur bei  $Cu_3Sn$  handelt es sich bei  $Cu_3Ge$  nicht um das Auftreten sehr schwacher Reflexe infolge geordneter Verteilung.

Nach eigenen Gefügebeobachtungen löst Silber bei 650° etwa 8,1 At.-% Ge. Die röntgenographische Untersuchung des Ag-M. K. konnte die von *Maucher* angegebene sehr beträchtliche Gitterverengung nicht bestätigen. Es zeigt sich praktisch keine Gitteränderung:  $a_w = 4,077_7$  bis  $4,078_2$  k X. E. [Vermessung der Rückwärtsinterferenzen  $\alpha$  (511), (333) an Pulveraufnahmen mit Cu-K-Strahlung]. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die gefundenen Differenzen nahe der Fehlergrenze liegen. Nach der Radiengröße<sup>18</sup> hätte man für Substitution eine ganz schwache Kontraktion zu erwarten. Auf die Andeutung eines Minimums in der Gitterkonstantenkurve, wie es sich mehrfach aus Messungen ergab, sei in Anbetracht des sehr geringen Effektes nicht näher eingegangen.

Bei der Untersuchung des Dreistoffsystems haben wir die polymorphe Umwandlung von  $\delta \rightarrow \varepsilon$  (Cu<sub>3</sub>Ge) sowie die von *Weibke* angegebene Anomalie in der Liquiduslinie bei etwa 25 At.-% Ge nicht berücksichtigt.

Gefügeuntersuchung im Dreistoffsystem.

Die Zusammensetzung der hergestellten Legierungen ist aus Tabelle 3 ersichtlich. Sie wurden 48 Stdn. bei 500° homogenisiert und dann abgeschreckt. Zur Festlegung des Cu ( $\alpha$ )-Bereiches erfolgte ferner eine Homogenisierung bei 700°. Auf die Bestimmung der Mischkristallbereiche von Ag und Ge wurde verzichtet.

Zur Schliffherstellung benutzten wir fein geschlämmte Tonerde, als Ätzmittel 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Ätzdauer 10 bis 20 Sek.).

<sup>13</sup> W. Hofmann, Z. Metallkunde 33, 373 (1941).

<sup>14</sup> S. Arrhenius und A. Westgren, Z. physik. Chem., Abt. B 14, 66 (1931).

<sup>15</sup> Merklich verschieden sind bereits Cu<sub>3</sub>P und Cu<sub>3</sub>As, die nicht mehr als Überstrukturen der dichten Packung bzw. des raumzentrierten Gitters gedeutet werden können. Dagegen besteht bei Cu—As eine Cu-reichere Phase mit A 3-Typ. Vgl. *F. Machatschki*, Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1929**, 371.

<sup>16</sup> J. D. Bernal, Nature (London) 122, 54 (1928).

<sup>17</sup> A. Osawa und N. Shibata, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 28, 1 (1939).
<sup>18</sup> Vgl. J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker.
Berlin: Springer-Verlag. 1943.

Der Cu ( $\alpha$ )-Raum verjüngt sich mit abnehmender Temperatur ähnlich stark wie die Löslichkeit von Silber in Kupfer. Der doppelt gesättigte Punkt hat bei der Temperatur des Vierphasengleichgewichtes: S + Cu ( $\alpha$ ) =



Abb. 1. Gefüge einer Legierung mit 48,9% Cu, 11,0% Ge, 40,1% Ag. Primär: Ag-Mk. (hell); Sekundär: binäres Eutektikum Ag-Mk. (hell) + + Cu<sub>5</sub>Ge (dunkel). 300fach.

Abb. 2. Gefüge einer Legierung mit 50,9% Cu, 15,2% Ge, 33,9% Ag. Primär: Aus  $\gamma$  durch Umsetzung entstandene Kristalle (Cu<sub>3</sub>Ge, Cu<sub>5</sub>Ge); ternäres Eutektikum: Cu<sub>3</sub>Ge + Cu<sub>5</sub>Ge + Ag-Mk. 300fach.

= Cu<sub>5</sub>Ge + Ag-Mk. die ungefähre Zusammensetzung: 87% Cu, 11% Ge und 2% Ag.

Die Legierungen Nr. 4, 7, 8 und 22 sind zweiphasig und zeigen neben primärem  $Cu(\alpha)$  das binäre Eutektikum:  $Cu(\alpha) + Ag-Mk$ . Das Gefüge und Legierung Nr. 14 ist abenfalle

von Legierung Nr. 14 ist ebenfalls zweiphasig (Abb. 1). Man sieht darauf neben primär ausgeschiedenen hellen Ag-Mischkristallen binäres Eutektikum: Ag-Mk. + Cu<sub>5</sub>Ge. Weitgehend analog ist die Legierung Nr. 11. In Legierung Nr. 21 kristallisiert Cu<sub>5</sub>Ge primär und sekundär wieder binäres Eutektikum: Cu<sub>5</sub>Ge+Ag-Mk. Das Gefüge der Legierung Nr. 13 läßt die durch peritektische Umsetzung entstandenen dunklen Cu<sub>3</sub>Ge-Kristalle in der helleren Grundmasse des ternären Eutektikums: Cu<sub>3</sub>Ge +  $+ Cu_5Ge + Ag-Mk.$ erkennen (Abb. 2). Reste umhüllter Primär-



Abb. 3. Gefüge einer Legierung mit 40,6% Cu, 25,9% Ge, 33,5% Ag mit ternärem Eutektikum: Cu<sub>3</sub>Ge (dunkel) + Ge (grau) + Ag-Mk. (hell). 1000fach.

kristallite der  $\gamma$ -Phase (Cu<sub>4</sub>Ge) sind noch erkennbar. Die Homogenisierung bei 500° hat demnach zur Gleichgewichtseinstellung nicht völlig aus-

gereicht. Das Schliffbild der Legierung Nr. 20 zeigt neben der Primärkristallisation von Ag-Mk. und Sekundärkristallisation von Ag-Mk. + + Cu<sub>3</sub>Ge das ternäre Eutektikum: Ag-Mk. + Cu<sub>3</sub>Ge + Cu<sub>5</sub>Ge. Die Legierungen Nr. 17, 18 und 19 sind durchwegs zweiphasig; bei Legierung Nr. 17 kristallisiert Cu<sub>3</sub>Ge, bei den beiden anderen Ag-Mk. primär; sekundär findet man stets das binäre Eutektikum: Cu<sub>3</sub>Ge + Ag-Mk. Das Gefüge von Legierung Nr. 12 geht aus Abb. 3 hervor: Primär ausgeschiedene Cu<sub>3</sub>Ge-Kristalle, Sekundärkristallisation: Cu<sub>3</sub>Ge + Ge und das ternäre Eutektikum: Cu<sub>3</sub>Ge + Ge + Ag-Mk. Derselbe Befund gilt für die Legierung Nr. 15. Bei Legierung Nr. 16 kristallisiert ebenfalls zuerst Cu<sub>3</sub>Ge, sekundär jedoch: Cu<sub>3</sub>Ge + Ag-Mk., tertiär wieder das Eutektikum: Cu<sub>3</sub>Ge + Ag-Mk. + Ge.

## Thermische Analyse.

Sie wurde zur ungefähren Festlegung der Schmelzflächen und Reaktionstemperaturen durchgeführt. Wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Germaniums konnten nur die charakteristischen

Nr. der Legierung	Zusammens	setzung in Ato	mprozenten	Reaktionstemperatur in °C					
	Cu	Ge	Ag		ur in 0				
1	97,0	1,6	1,4	1					
<b>2</b>	94,7	2,5	2,8						
3	94,3	4,4	1,3						
4	91,8	$^{3,1}$	$^{5,1}$						
5	91,4	5,3	$^{3,3}$						
6	90,2	$^{8,2}$	1,6						
7	83,9	7,5	8,6		thermisch nicht untersucht				
8	84,0	10,0	6,0						
9	84,2	12,3	$^{3,5}$						
10	83,5	15,6	0,9						
11	48,9	11,7	39,4						
12	40,6	25,9	33,5	1					
13	50,9	15,2	33,9	)					
14	48,9	11,0	40,1		675		$650 \ { m H^{19}}$		
15	41,7	25,7	32,6		605		$520~\mathrm{H}$		
16	48,6	19,4	32,0		660	610	$520~\mathrm{H}$		
17	51,0	18,0	31,0		670		$610~{ m H}$		
18	40,0	13,6	46,4		680		$610~{ m H}$		
19	40,0	15,0	45,0		670		$610~{ m H}$		
<b>20</b>	45,8	13,5	40,7		$650^{20}$		$545~\mathrm{H}$		
21	60,0	10,0	30,0		780	<b>740</b>	$685^{20}$		
<b>22</b>	63,0	8,7	28,3		830		$710~{ m H}$		

Tabelle 3. Zusammensetzung der Legierungen und Ergebnisse der thermischen Analyse.

<sup>19</sup> H bedeutet Haltepunkt.

<sup>20</sup> Werte unsicher.

Zusammensetzungen auf diese Weise untersucht werden. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3 wieder.

Auf Grund der thermischen Analyse sowie der mikrographischen Untersuchungen lassen sich zwei ternäre Peritektika und zwei ternäre Eutektika feststellen (Abb. 4). Die vom binären Eutektikum  $E_2$  und



Abb. 4. Schmelzflächen im Zustandsdiagramm Cu-Ge-Ag.

vom Peritektikum  $P_1$  ausgehenden Schmelzrinnen münden in das ternäre Peritektikum  $P_{T_1}$  (etwa 52% Cu, 11% Ge, 37% Ag bei ungefähr 685°), wo die Reaktion S + Cu( $\alpha$ ) = Cu<sub>5</sub>Ge + Ag-Mk. stattfindet. Der entsprechende Haltepunkt ist infolge Verzögerungserscheinungen nicht sehr ausgeprägt. Die von den beiden binären Peritektika  $P_2$  und  $P_3$  ausgehenden Rinnen laufen nach dem ternären Peritektikum  $P_{T_2}$  (etwa 51% Cu, 15% Ge, 34% Ag bei ungefähr 640°) und schnüren das Gebiet der Primärkristallisation der $\gamma$ -Phase ab. Dem Punkt kommt die Reaktion: S+Cu<sub>4</sub>Ge= = Cu<sub>3</sub>Ge + Cu<sub>5</sub>Ge zu. Der ternäre eutektische Punkt  $E_{T_1}$  hat die Zusammensetzung von etwa 50% Cu, 13% Ge und 37% Ag; die Vierphasenebene liegt bei 545°. Auf ihr enden die von  $P_{T_1}$  und  $P_{T_2}$  kommenden Schmelzrinnen sowie die über den Sattel des Schnittes Cu<sub>3</sub>Ge—Ag-Mk. führende Rinne. Schließlich liegt das ternäre Eutektikum: Cu<sub>3</sub>Ge + + Ag-Mk. + Ge bei etwa 33% Cu, 23% Ge, 44% Ag und erstarrt bei 520°.

Zur Kontrolle der auftretenden festen Phasewn urden von den Legierungen Nr. 11, 12 und 13 Pulveraufnahmen gemacht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse decken sich mit den oben angegebenen vollständig.



Abb. 5. Isothermer Schnitt bei 500° im Zustandsdiagramm Cu-Ge-Ag.

Eine ternäre intermetallische Verbindung konnte in keinem Falle gefunden werden. Damit ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit bei 500° die in Abb. 5 dargestellte Aufteilung der Phasenfelder, unter denen das Dreiphasenfeld:  $Cu_3Ge + Ag-Mk. + Ge$  besonders ausgedehnt ist.

Das Viereck der peritektischen Reaktion:  $S + Cu_4Ge = Cu_3Ge + Cu_5Ge$  ist wegen der mangelhaften Kenntnis der Löslichkeit von Ag in  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\varepsilon$  nicht genau festzulegen<sup>21</sup>, doch ließ sich einwandfrei nachweisen, daß die  $\beta$ -Phase mindestens 1% Ag löst.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> Diese Reaktion verlangt, daß die Löslichkeit von Ag in  $\beta$  und  $\varepsilon$  größer als in  $\gamma$  ist.

	Angriff in g/m <sup>2</sup> . Tag						
Angreifende Lösung	Cu rein		Cu—Ge 92,2 % Cu 7,8 % Ge		Cu—Ge—Ag 91,4% Cu 5,3% Ge 3,3% Ag		Bemerkung
	$20^{\circ}$	40°	20°	$40^{\circ}$	20°	40°	
1% NH <sub>3</sub>	16,0	21,2	16,7	28,0	18,2	32,0	schwarze Oxyd- schicht
3% NaCl-Lösung.	3,6	5,1	7,5	10,5	6,6	6,8	grünlicher Be- lag (basische Karbonate und Chloride)
1% Oxalsäure	$^{4,5}$	12,8	6,0	17,2	7,5	21,6	· · ·
1% Essigsäure	4,0	15,4	5,6	22,0	6,9	24,0	
1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,8	21,5	11,2	28,5	12,4	28,3	
1% HCl	35,0	50,0	36,0	62,0	40,0	66,0	_
1% HNO <sub>3</sub> 10% alkoholische	11,0	24,0	12,4	28,6	12,8	32,0	
Lösung	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2	0,3	dunkle Anlauf- farben

Tabelle 4. Korrosionsangriff von Cu-Ge-Ag-Legierungen.

	Angriff in g/m <sup>2</sup> . Tag							
Angreifende Lösung	Ag	rein	AgGe 94,2% Ag 5,8% Ge					
	20°	40°	20°	40°				
1% NH <sub>3</sub>	kein Angriff	0,4	0,6	0,6				
3% NaCl-Lösung	0,2	0,3	0.2	0.5				
1% Oxalsäure	kein	0,2	kein	0,3				
	Angriff		Angriff	-				
1% Essigsäure	kein	kein	kein	0,2				
	Angriff	Angriff	Angriff					
1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kein	0,2	kein	0,4				
	Angriff		Angriff					
1% HCl	0,4	0,8	0,4	1,0				
1% HNO <sub>3</sub>	0,1	0,2	0,1	0,2				
10% alkohol. Lösung	kein Angriff	kein Angriff	kein Angriff	kein Angriff				

# Korrosionsuntersuchungen.

An Blechen homogener Cu—Ge- und Cu—Ge—Ag-Legierungen ( $\alpha$ -Bereiche) wurden Korrosionsprüfungen in verschiedenen Lösungen bei 20° und 40° durchgeführt. Miteinbezogen wurde Ag—Ge<sup>22</sup> und  $\overline{\phantom{122}}$  Vgl. *T. R. Briggs* und *H. W. Gillett*, referiert in Chem. Zbl. 1929 II, 3117.

zum Vergleich reines Kupfer und Silber. Die Legierungen sind gegen chemische Einflüsse durchwegs weniger resistent als die reinen Metalle, wie einige Beispiele (Tabelle 4) zeigen.

### Zusammenfassung.

Das Zustandsdiagramm des Systems Cu—Ge wurde überprüft, wobei die Ergebnisse von F. Weibke weitgehend bestätigt wurden. Die Gitterkonstanten der  $\beta$ -Phase (Cu<sub>5</sub>Ge) wurden neu vermessen. Im Gegensatz zu V. M. Goldschmidt wurde gefunden, daß Cu<sub>3</sub>Ge kein reiner A 3-Typ ist; diese Phase kann mit einer schwach monoklinen Verzerrung der hex. dichten Packung gedeutet werden. Ein Strukturvorschlag wird angegeben.

Im  $\alpha$ -Bereich des Systems Ag—Ge wurde eine geringfügige Gitteraufweitung gefunden.

Der grundsätzliche Aufbau des Dreistoffsystems Cu----Ge---Ag wurde ermittelt. Eine ternäre intermetallische Verbindung tritt nicht auf. Es werden mit großer Wahrscheinlichkeit zwei ternäre Eutektika und zwei ternäre Peritektika festgestellt.

Korrosionsuntersuchungen an Legierungen der  $\alpha$ -Bereiche der Systeme Cu—Ge, Ag—Ge und Cu—Ge—Ag zeigen gegenüber den reinen Metallen keine Verbesserung.