

Thermodynamische Analyse der binären Systeme des Germaniums mit Kupfer, Silber und Gold

B. PREDEL und D. W. STEIN

Institut für Metallforschung der Universität Münster (Westf.)

(Z. Naturforsch. 26 a, 722—734 [1971]; eingegangen am 12. Februar 1971)

For the purpose of carrying out a thermodynamic analysis of the binary systems of germanium with copper, silver and gold, the enthalpies of mixing of liquid Cu-Ge and Au-Ge alloys were determined at 1150 °C. Further the enthalpies of mixing of Ag-Ge solid solutions and the enthalpies of formation of the ζ and ε_1 phases of the Cu-Ge system were obtained from the enthalpies of solution in liquid tin. It was possible to determine the enthalpy of transformation of germanium from its stable modification into a hypothetical, face-centered cubic structure ($\Delta H_{T(Ge)} = 13.0$ kcal/g-atom) which has a decisive influence on the stability of the solid phases in the systems under consideration. Liquid Cu-Ge alloys show energetic peculiarities similar to those existing in the solid state and leading to the formation of electron compounds. A distinct influence of the valency difference of the components can also be demonstrated. In the gold-germanium system, however, the influence of the electronegativity difference of the components is dominant.

Die elektronischen Gegebenheiten sind bekanntlich für die Legierungsbildung in einer Reihe von Systemen, die von den Elementen Kupfer, Silber und Gold als A-Metalle und einigen anderen Elementen als B-Metalle gebildet werden, von entscheidender Bedeutung. Sie legen sowohl die Struktur der auftretenden intermetallischen Phasen und die Lage ihrer Existenzbereiche im Zustandsdiagramm, als auch die Löslichkeit der Zweitkomponente im festen Kupfer, Silber oder Gold fest. Die Bedingungen für die Bildung der Elektronen-Verbindungen sind beispielsweise im System Kupfer-Zink in idealer Weise erfüllt¹.

Indessen können in manchen Systemen auch andere Faktoren einen beachtlichen Einfluß gewinnen. Dazu gehören die Atomvolumendifferenz, die zu Gitterverzerrungen führt, und die Elektronegativitätsdifferenz, die ionische Bindungsanteile zur Folge hat. Sie können das Auftreten der bei bestimmten Valenzelektronenkonzentrationen (VEK) in der Regel existierenden Phasen behindern oder zur Bildung weiterer, oftmals konkurrierender intermetallischer Verbindungen Anlaß geben. Dies ist zweifellos auch der Grund dafür, daß in der Reihe der Systeme des Germaniums mit Kupfer, Silber und Gold lediglich für das System Kupfer-Germanium aus dem Zustandsdiagramm und den Strukturen der intermetallischen Phasen eine unmittelbare Analogie zu dem typischen Hume-Rothery-System Cu-Zn zu erkennen

ist. Die Systeme Silber-Germanium und Gold-Germanium weisen einfache eutektische Schmelzgleichgewichte auf. Intermetallische Verbindungen werden hier nicht gebildet. Das ist zunächst erstaunlich, da das Gallium, das dem Germanium im Periodensystem benachbart ist, und zum anderen das Zinn, das ebenso wie das Germanium der IV. Gruppe angehört, mit den Elementen Gold, Silber und Kupfer gleichermaßen Elektronen-Verbindungen bilden.

Erfahrungsgemäß kann die Tendenz zur Verbindungsbildung in vielen Fällen anhand struktur- und bindungsempfindlicher Eigenschaften der Schmelze erkannt werden, auch wenn keine thermodynamisch stabile intermetallische Phase im festen Zustand gebildet wird. Insbesondere können thermodynamische Mischungsfunktionen in diesem Zusammenhang aufschlußreich sein. Für das System Silber-Germanium sind bereits die Mischungsenthalpien bekannt^{2,3}. Es lag nahe, auch für die beiden anderen Systeme der genannten Reihe des Germaniums mit den Edelmetallen entsprechende Daten zu bestimmen und darüber hinaus womöglich die Überschlußentropien zu ermitteln. Zum anderen sind naturgemäß auch die thermodynamischen Eigenschaften der festen Phasen von Interesse, insbesondere um eine Basis für die Analyse der energetischen Faktoren zu schaffen, die deren Stabilität beeinflussen. In der hier interessierenden Systemreihe sind bisher lediglich für die α -Mischkristalle des Systems Kupfer-

¹ P. M. ROBINSON u. M. B. BEVER, Thermodynamic Properties, in: *Intermetallic Compounds*, edited by J. H. WESTBROOK, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1967.

² K. EHRLICH, Dissertation, München 1965.

³ R. CASTANET, Y. CLAIRE u. M. LAFFITTE, *J. Chim. Phys.* **66**, 1276 [1969].



Germanium Bildungsenthalpien bekannt⁴. Um eine umfassende Analyse der energetischen Gegebenheiten in den Systemen Kupfer-Germanium, Gold-Germanium und Silber-Germanium vornehmen zu können, wurden daher neben den Mischungsenthalpien der flüssigen Legierungen auch die Bildungsenthalpien aller festen Phasen dieser Systeme bestimmt, die mit unserer Versuchsanordnung zu ermitteln waren.

1. Experimentelle Hinweise

Zur Messung der Mischungsenthalpien der flüssigen Lösungen und der Bildungsenthalpien der festen Legierungen diente ein Hochtemperatur-Kalorimeter, dessen Konstruktion in⁵ beschrieben ist. Die Ermittlung der Mischungsenthalpien erfolgte durch Messung der Wärmetönung beim Zusammengießen der beiden flüssigen Komponenten im Kalorimeter. Eine Rührvorrichtung sorgte für rasche Durchmischung der Lösung.

Um die Bildungsenthalpien der festen Phasen zu gewinnen, sind zunächst ihre Lösungsenthalpien im flüssigen Zinn bestimmt worden (ΔH_L), aus denen durch Vergleich mit den unter gleichen Versuchsbedingungen gewonnenen Lösungsenthalpien der reinen Komponenten (ΔH_A , ΔH_B) die gewünschten Größen ΔH^S resultieren:

$$\Delta H^S = x_A \Delta H_A + x_B \Delta H_B - \Delta H_L \quad (1)$$

(x Molenbruch).

Zur Vereinfachung des Versuchsganges wurde darauf geachtet, daß die Konzentration der gelösten Metalle im Zinnbad so gering blieb, daß die Bedingung der unendlichen Verdünnung als gewährleistet angesehen werden konnte. In Vorversuchen war zu diesem Zweck geprüft worden, ob eine Konzentrationsabhängigkeit der Lösungswärmen in dem anzuwendenden Bereich der Badkonzentration für die interessierenden Metalle vorhanden war. Bis zu einer Konzentration von maximal 1 Atom-% konnte eine solche nicht beobachtet werden. Bei unseren lösungskalorimetrischen Untersuchungen wurde diese Konzentration nur selten erreicht. Im allgemeinen ist der Wert von 0,5 Atom-% nicht überschritten worden.

Die Untersuchungen wurden in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt (Reinstargon mit 99,995% Ar). Als Ausgangsmaterialien dienten Reinstmetalle: Kupfer mit 99,9997% Cu, Silber mit 99,97% Ag, Gold mit 99,999% Au und durch Zonenschmelzen gereinigtes Germanium, dessen elektrischer Widerstand bei 20 °C kleiner als 50 Ω·cm war.

⁴ O. J. KLEPPA u. R. C. KING, Acta Met. **10**, 1183 [1962].

2. Experimentelle Ergebnisse

a) Mischungsenthalpien flüssiger Lösungen

Die Mischungsenthalpien flüssiger Kupfer-Germanium- und Gold-Germanium-Legierungen wurden bei 1150 °C bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt und in den Abb. 1 und 2

Tab. 1. Integrale Mischungsenthalpien flüssiger Cu-Ge- und Au-Ge-Legierungen bei 1150 °C in cal/g-Atom.

x_{Ge}	Cu-Ge	ΔH^L	x_{Ge}	Au-Ge	ΔH^L
0,106	— 1323	0,101	— 595		
0,165	— 1790	0,223	— 901		
0,229	— 1893	0,300	— 1074		
0,294	— 1965	0,401	— 1150		
0,346	— 1870	0,500	— 1117		
0,431	— 1582	0,600	— 1028		
0,504	— 1218	0,700	— 785		
0,511	— 1142	0,800	— 584		
0,566	— 988	0,900	— 309		
0,688	— 692				
0,795	— 341				
0,900	— 145				

graphisch wiedergegeben. Sie haben in beiden Fällen ein negatives Vorzeichen und weisen einen bezüglich der äquiatomaren Zusammensetzung unsymmetrischen Gang mit der Konzentration auf. Die maximale Mischungsenthalpie im System Kupfer-Germanium tritt bei $x_{\text{Ge}} = 0,28$ auf ($\Delta H_{\text{max}}^L = -1960 \text{ cal/g-Atom}$) und im System Gold-Germanium bei $x_{\text{Ge}} = 0,42$ ($\Delta H_{\text{max}}^L = -1150 \text{ cal/g-Atom}$). In Abb. 1 und 2 sind die für die thermodynamische Auswertung der Schmelzgleichgewichte erforderlichen partiellen Mischungsenthalpien der Komponenten mit eingezeichnet. Sie wurden durch graphische Differentiation der ΔH^L -x-Kurven gewonnen.

b) Lösungsenthalpien der reinen Komponenten in flüssigem Zinn

In der Literatur liegen bereits einige Angaben über die Lösungsenthalpie von Kupfer, Silber, Gold und Germanium im flüssigen Zinn vor. Es schien indessen nützlich, diese Werte zur Kontrolle nochmals zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt und in Abb. 3 in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur wiedergegeben. Die eingezeichneten Geraden sind nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. In allen hier interessierenden

⁵ B. PREDEL u. D. W. STEIN, Z. Metallkde. **61**, 909 [1970].

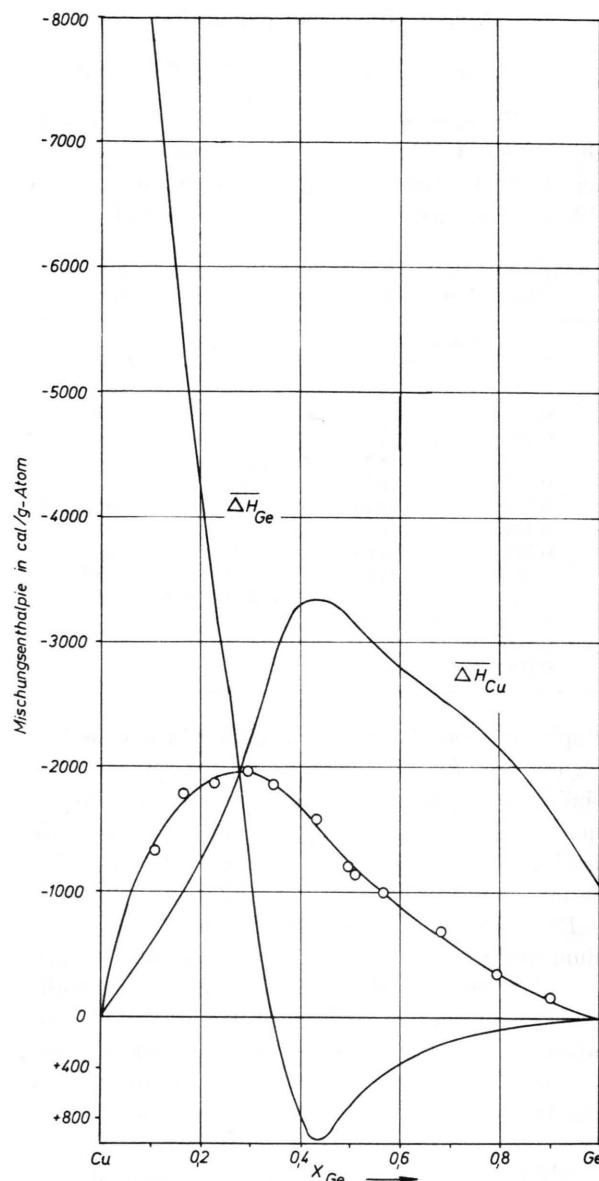


Abb. 1. Integrale und partielle Mischungsenthalpien flüssiger Cu-Ge-Legierungen bei 1150 °C.

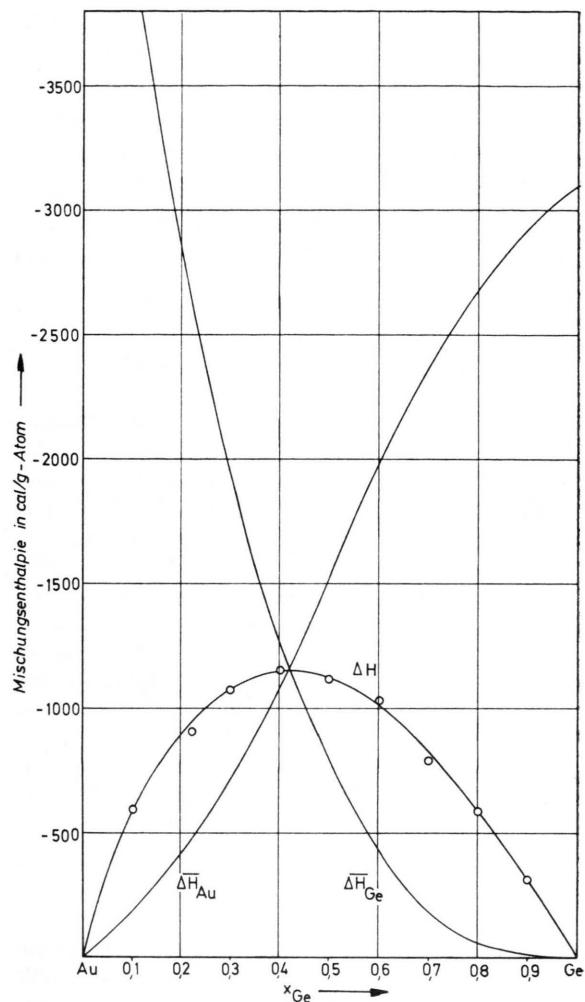


Abb. 2. Integrale und partielle Mischungsenthalpien flüssiger Au-Ge-Legierungen bei 1150 °C.

Fällen ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Lösungsenthalpien zu erkennen.

Für die Lösungsenthalpie von Kupfer in Zinn bei 418 °C geben ORIANI und MURPHY⁶ einen Wert von $\Delta H = 2816$ cal/g-Atom an. Nach ORR und HULT-

Tab. 2. Lösungsenthalpien reiner Metalle in flüssigem Zinn bei unendlicher Verdünnung (in kcal/g-Atom).

ΔH	Germanium	t °C	ΔH	Kupfer	t °C	ΔH	Silber	t °C	ΔH	Gold	t °C
$9,00 \pm 0,20$		513	$2,78 \pm 0,10$		428	$3,80 \pm 0,07$		410	$-5,69 \pm 0,06$		406
$9,50 \pm 0,15$		646	$2,97 \pm 0,07$		510	$3,80 \pm 0,02$		508			
$9,58 \pm 0,16$		730	$3,33 \pm 0,10$		650	$4,08 \pm 0,13$		655			
			$3,50 \pm 0,04$		727	$4,65 \pm 0,03$		805			
			$3,88 \pm 0,08$		817						

⁶ R. A. ORIANI u. W. K. MURPHY, J. Phys. Chem. **62**, 320

[1958].

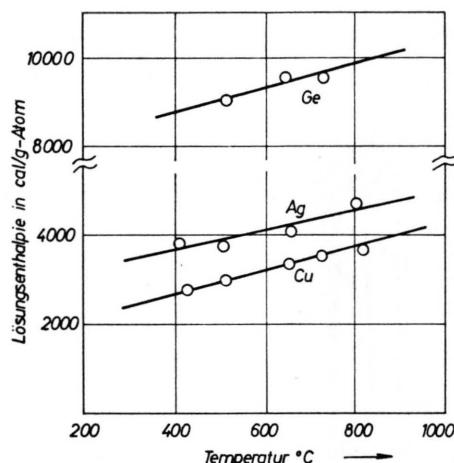


Abb. 3. Lösungswärmen von Kupfer, Silber und Germanium in Zinn in Abhängigkeit von der Temperatur.

GREN⁷ beträgt er bei 420 °C $\Delta H = 2840$ cal/g-Atom und nach KLEPPA⁸ bei 450 °C $\Delta H = 2792$ cal/g-Atom. Alle drei Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit unseren Werten überein.

Für die Lösungsenthalpie von Silber in Zinn liegen ebenfalls Meßergebnisse verschiedener Autoren vor. ORR, GOLDBERG und HULTGREN⁹ fanden bei 250 °C einen Wert von $\Delta H = 3300$ cal/g-Atom. ORIANI und MURPHY¹⁰ geben für die Temperatur von 306 °C $\Delta H = 3570$ cal/g-Atom an, während sie bei 450 °C einen Wert von $\Delta H = 3740$ cal/g-Atom fanden. KLEPPA¹¹ fand bei 450 °C $\Delta H = 3600$ cal/g-Atom. Alle Werte oben genannter Autoren passen sich gut der nach der Methode des kleinsten quadratischen Fehlers berechneten Geraden in Abb. 3 an. Erheblich größere Abweichungen zeigen hingegen die Werte von TICKNOR und BEVER¹² mit $\Delta H = 3900$ cal/g-Atom bei 300 °C sowie EHRLICH² bei 700 °C mit $\Delta H = 3650$ cal/g-Atom, von denen der letztere am meisten von unseren Ergebnissen abweicht.

Für die Lösungsenthalpie von Gold in Zinn bei 327 °C geben CARPENTER, ORR und HULTGREN¹³ einen Wert von $\Delta H = -5441 \pm 16$ cal/g-Atom an. Für eine Temperatur von 406 °C fanden wir einen Wert $\Delta H = -5690 \pm 62$ cal/g-Atom. Auch diese bei-

den Werte stimmen recht gut überein, zumal unsere Messung bei einer um fast 100 °C höheren Temperatur durchgeführt wurde und mit einer Zunahme der Lösungsenthalpie mit der Temperatur zu rechnen ist.

Für die Lösungsenthalpie des Germaniums in Zinn geben KLEPPA und KING⁴ einen Wert von $\Delta H = +9970 \pm 190$ cal/g-Atom bei 350 °C an. Die Autoren bemerken, daß dieser Wert unsicher sei, da sich Germanium in Zinn nur schwierig löst. Um die Lösungsschwierigkeiten zu reduzieren, haben wir unsere Messungen bei Temperaturen oberhalb 500 °C durchgeführt. Aber auch hier lief der Lösungsvorgang weniger gut reproduzierbar ab als bei den übrigen Metallen, so daß die Fehlergrenzen größer sind als bei den anderen Versuchen. Durch Extrapolation unserer bei höheren Temperaturen gewonnenen Ergebnisse wäre bei 350 °C eine Lösungsenthalpie von etwa 8500 cal/g-Atom zu erwarten, die merklich kleiner ist als der von KLEPPA und KING⁴ angegebene und als unsicher bezeichnete Wert.

c) Bildungsenthalpien fester Legierungen

An festen Legierungsproben, die durch hinreichend lange Temperung (21 bis 61 Tage) bei den entsprechenden Temperaturen in den jeweiligen Gleichgewichtszustand gebracht worden sind, wurden die Lösungsenthalpien in flüssigem Zinn bestimmt. Gemäß Gl. (1) wurden die Bildungsenthalpien berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Lösungs- und Bildungsenthalpien fester Cu-Ge- und Ag-Ge-Legierungen (in kcal/g-Atom).

Sy- stem	Pha- se	At- % Ge	Lösungs- enthalpie	Bildungs- enthalpie	Ver- suchs- tempe- ratur °C
Cu-Ge	ζ	13	$4,77 \pm 0,09$	$-0,43 \pm 0,18$	724
Cu-Ge	ζ	15	$4,99 \pm 0,08$	$-0,52 \pm 0,18$	724
Cu-Ge	ζ	17	$5,14 \pm 0,11$	$-0,54 \pm 0,19$	724
Cu-Ge	ε_1	25	$6,29 \pm 0,19$	$-1,83 \pm 0,21$	507
Ag-Ge	α	2	$3,63 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,20$	649
Ag-Ge	α	4	$3,86 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,20$	649
Ag-Ge	α	6	$3,76 \pm 0,11$	$0,73 \pm 0,23$	649
Ag-Ge	α	8	$3,48 \pm 0,10$	$1,11 \pm 0,22$	649

⁷ R. L. ORR u. R. HULTGREN, Inst. Engrg. Research Report, Univ. of California, Berkeley, Series No. 76, Issue No. 2, 1956.

⁸ O. J. KLEPPA, J. Phys. Chem. **60**, 842 [1956].

⁹ R. L. ORR, A. GOLDBERG u. R. HULTGREN, Research Report, Univ. of California, Series No. 76, Issue No. 1, 1955.

¹⁰ R. A. ORIANI u. W. K. MURPHY, NPL Symposium of Phys. Chem. of Metallic Solu. and Intermetallic Compounds, Paper 21, London 1959.

¹¹ O. J. KLEPPA, Acta Met. **3**, 255 [1955].

¹² L. B. TICKNOR u. M. B. BEVER, J. Metals **4**, 941 [1952].

¹³ R. W. CARPENTER, R. L. ORR u. R. HULTGREN, Trans. Met. Soc. AIME **239**, 107 [1967].

3. Thermodynamische Auswertung

Nachdem nun die Mischungsenthalpien der flüssigen Legierungen der hier interessierenden Systeme des Germaniums bekannt sind, können durch eine Auswertung der Schmelzgleichgewichte die freien Mischungsenthalpien und die Mischungsentropien gewonnen werden. Für Schmelzgleichgewichte, bei denen die reinen Komponenten oder Mischkristalle niedriger Konzentration mit flüssigen Lösungen koexistieren, ist dies in einfacher Weise möglich. Aufgrund der bekannten Gleichgewichtsbedingung

$$dG^L/dx^L = dG^S/dx^S \quad (2)$$

und den Beziehungen

$$G^{L,S} = x_A^{L,S} G_A^{L,S} + x_B^{L,S} G_B^{L,S} + \Delta G^{L,S} \quad (3)$$

sowie

$$G_A^S - G_A^L = -\Delta S_A^f (T_A - T) \quad (4)$$

folgt

$$\overline{\Delta G}_A^S - \overline{\Delta G}_A^L = \Delta S_A^f (T_A - T), \quad (5)$$

wenn man in einem System A – B die Schmelzgleichgewichte längs der Liquiduslinie auf der A-Seite betrachtet. Es bedeuten dabei G die freie Enthalpie, ΔG die freie Mischungsenthalpie, ΔS^f die Schmelzentropie, T die Gleichgewichtstemperatur und T_A die Schmelztemperatur der Komponente A in $^{\circ}\text{K}$. L und S zeigen an, ob die angegebene Größe sich auf die flüssige oder die feste Phase bezieht.

Ist die Mischkristallbildung auf der A-Seite des Systems nur gering, so kann die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes angenommen werden. Es ist dann:

$$\overline{\Delta G}_A^S = R T \ln x_A^S. \quad (6)$$

Bei Kenntnis von ΔS_A^f , T_A und x_A^S ist ΔG_A^L für die Temperaturen und Konzentrationen längs der Liquiduslinie unmittelbar zugänglich. Um eine Isotherme der partiellen freien Mischungsenthalpie oder der mit ihr in bekannter Weise verknüpften thermodynamischen Aktivität zu erhalten, ist unter Zuhilfe-

a T. R. BRIGGS, R. O. McDUFFIC u. S. H. WILLISFORD, J. Phys. Chem. **33**, 108 [1929].

b H. MAUCHER, Forschungsarb. Metallkunde und Röntgenmetallog. Nr. 20, 1936.

c R. J. JAFFEE, E. M. SMITH u. B. W. GONSER, Trans. AIME **161**, 366 [1945].

¹⁴ M. HANSEN u. K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York 1958.

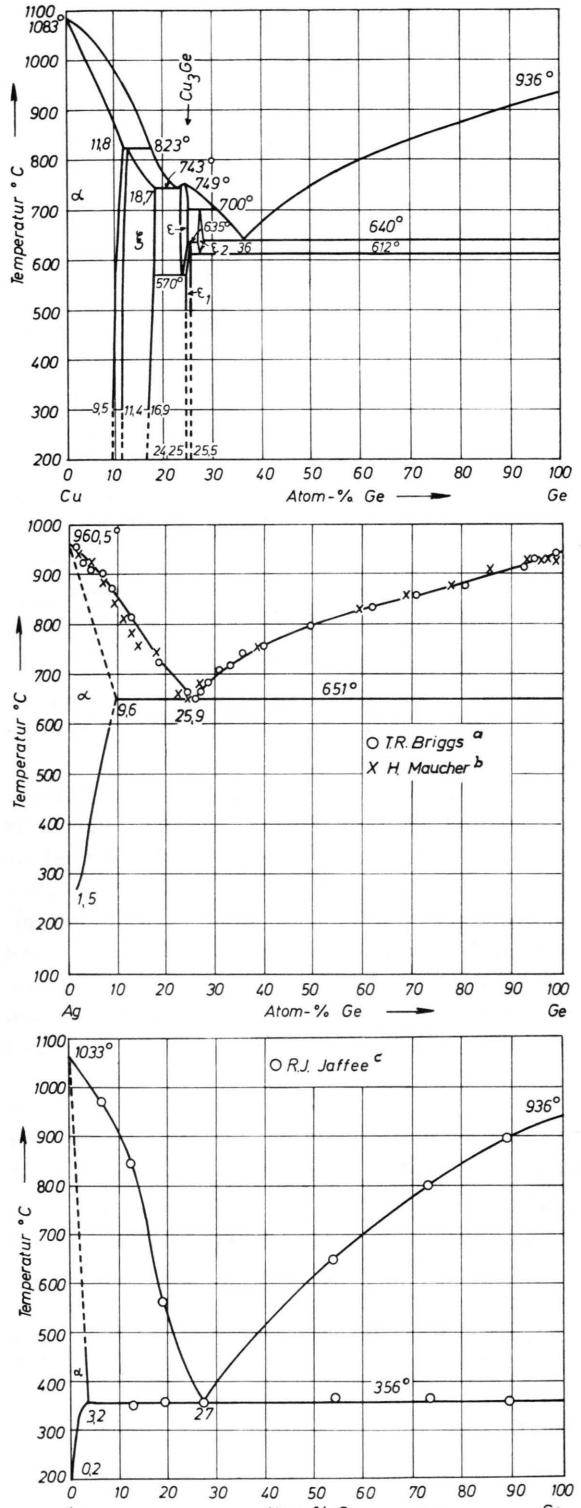


Abb. 4. Zustandsdiagramme Cu-Ge, Ag-Ge und Au-Ge nach HANSEN und ANDERKO ¹⁴.

nahme der partiellen Mischungsenthalpien der betreffenden Komponente eine Umrechnung auf eine vorgegebene Temperatur erforderlich. Über die Duhem-Margules-Gleichung sind schließlich die partiellen Größen der zweiten Komponente und die integralen freien Mischungsenthalpien zugänglich.

Für die Auswertung der Schmelzgleichgewichte wurden die in Abb. 4 wiedergegebenen Zustandsdiagramme zugrunde gelegt. Im System Kupfer-Germanium ist eine Auswertung der Schmelzgleichgewichte nur auf der Germaniumseite des Systems (bis 64 Atom-% Cu) in der dargelegten einfachen Weise möglich. Die resultierenden thermodynamischen Aktivitäten des Germaniums sind in Abb. 5 als

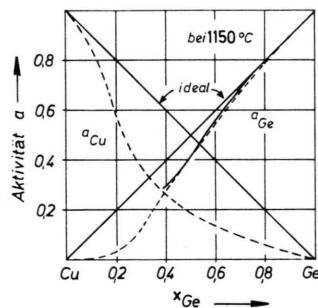


Abb. 5. Thermodynamische Aktivitäten flüssiger Cu-Ge-Legierungen. —— nach SODECK, ENTNER und NECKEL¹⁵, —— diese Arbeit, bei 1150 °C.

Funktion des Molenbruchs wiedergegeben. Sie stimmen mit den von SODECK, ENTNER und NECKEL¹⁵ angegebenen gut überein. Es treten relativ geringe negative Abweichungen von der Raoult'schen Gera den auf. Da die Aktivitätsisotherme nur bis $x_{\text{Ge}} = 0,36$ zugänglich ist, kann eine Ermittlung derjenigen des Kupfers anhand der Duhem-Margules-Gleichung nicht mit einer sinnvollen Zuverlässigkeit durchgeführt werden.

Indessen sind die Voraussetzungen für eine Erschließung weiterer thermodynamischer Größen im System Silber-Germanium günstiger. Die Resultate sind in den Abb. 6–8 wiedergegeben. Bei der Auswertung wurden die von EHRЛИCH² angegebenen ΔH^L -Werte mitverwendet. Es sei bemerkt, daß die Überschußentropien in diesem System, wie ein Blick auf Abb. 8 zeigt, bei $x_{\text{Ge}} > 0,4$ ein negatives, bei $x_{\text{Ge}} < 0,4$ indessen ein positives Vorzeichen haben.

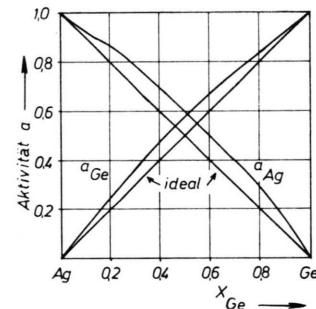


Abb. 6. Thermodynamische Aktivitäten flüssiger Ag-Ge-Legierungen bei 960 °C.

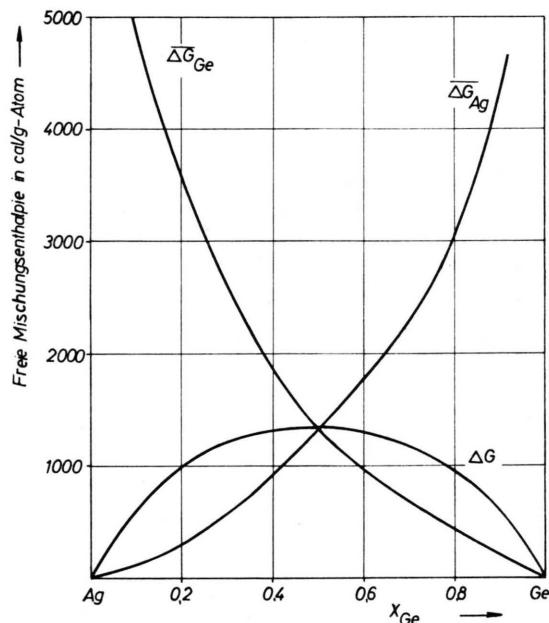


Abb. 7. Integrale und partielle freie Mischungsenthalpien flüssiger Ag-Ge-Legierungen bei 960 °C.

Auch im System Gold-Germanium kann die Auswertung der Schmelzgleichgewichte im gesamten Konzentrationsbereich vorgenommen werden. In Abb. 9 sind die gewonnenen thermodynamischen Aktivitäten wiedergegeben, und zwar sowohl diejenigen des Germaniums, die aus der Liquiduskurve mit Konzentrationen $x_{\text{Ge}} > 0,27$ gewonnen wurden, als auch die aus den Gleichgewichten zwischen Schmelze und goldreichen Mischkristallen erhaltenen. Ferner ist aus den partiellen freien Mischungsenthalpien des Germaniums gemäß

$$\Delta G = x_{\text{Au}} \int_0^{x_{\text{Ge}}/x_{\text{Au}}} \overline{\Delta G_{\text{Ge}}} \, d(x_{\text{Ge}}/x_{\text{Au}}) \quad (7)$$

¹⁵ G. SODECK, P. ENTNER u. A. NECKEL, High Temperature Science **2** [1970].

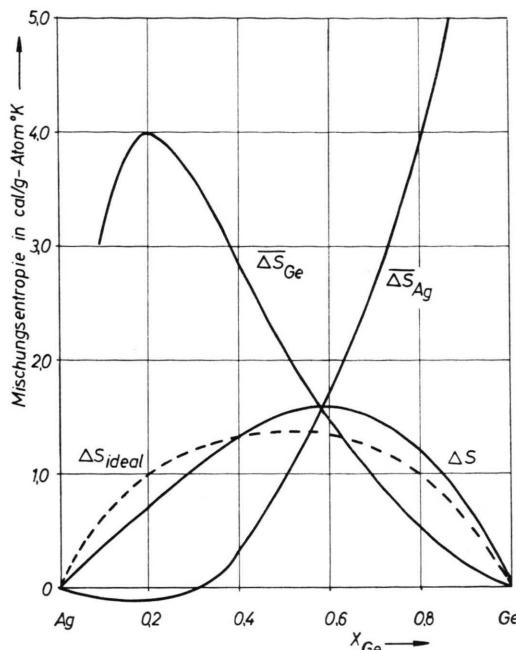


Abb. 8. Integrale und partielle Mischungsentropien flüssiger Ag-Ge-Legierungen bei 960 °C.

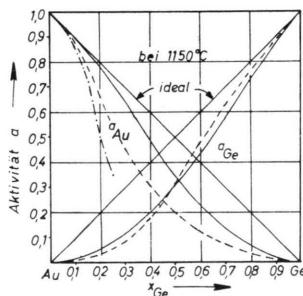


Abb. 9. Thermodynamische Aktivitäten flüssiger Au-Ge-Legierungen. — nach NECKEL¹⁶, bei 1265 °C. — aus den Schmelzgleichgewichten auf der Ge-Seite des Systems berechnet (1150 °C). —— aus den Schmelzgleichgewichten auf der Au-Seite des Systems berechnet (1150 °C).

die integrale freie Mischungsenthalpie und gemäß

$$\Delta G = x_{\text{Au}} \overline{\Delta G}_{\text{Au}} + x_{\text{Ge}} \overline{\Delta G}_{\text{Ge}} \quad (8)$$

die partielle freie Mischungsenthalpie des Germaniums und damit auch die thermodynamische Aktivität des Germaniums ermittelt worden. Wie ein Blick auf Abb. 9 zeigt, stimmen die so erhaltenen Gold-Aktivitäten mit den unmittelbar durch Auswertung der Schmelzgleichgewichte auf der Goldseite des Systems gewonnenen nicht überein. Dies könnte zum Teil damit zusammenhängen, daß die graphisch erfolgte Integration von Gl. (7) zu gewissen systematischen Fehlern Anlaß geben kann. Sie dürften aber

den erheblichen Unterschied nicht verursacht haben. Weit stärker ist vielmehr die geringe Zuverlässigkeit der in Abb. 4 wiedergegebenen Lage der Schmelzgleichgewichte für diese Diskrepanz verantwortlich. Sowohl die Liquiduskurve, längs welcher Schmelze und Germanium im Gleichgewicht stehen, als auch diejenige, welche die primäre Kristallisation von Goldmischkristallen anzeigt, sind jeweils nur durch vier Meßpunkte gesichert. Die Temperaturen werden zudem mit einem Fehler von ± 15 °C angegeben. Im Hinblick auf diese Unsicherheit der Lage der Liquiduspunkte ist die in den thermodynamischen Größen auftretende Diskrepanz nicht verwunderlich. Eine experimentelle Überprüfung des Zustandsdiagramms wäre von Nutzen. Es sei indessen noch bemerkt, daß die Ge-Aktivitäten gut mit den vorläufigen Meßergebnissen übereinstimmen, die von NECKEL¹⁶ massenspektrographisch gewonnen worden sind. Aus den eben genannten Gründen ist eine solche Übereinstimmung für die Au-Aktivitäten nicht vorhanden.

Unter der berechtigten Annahme, daß die aus den Schmelzgleichgewichten mit Germanium als fester Phase ($x_{\text{Ge}} > 0,27$) ermittelten thermodynamischen Aktivitäten die wahren Verhältnisse richtig wiedergeben, sind aus den a_{Ge} -Werten die freien Mischungsenthalpien (vgl. Abb. 10) und die Mischungsentropien (vgl. Abb. 11) berechnet worden. Im mittleren Konzentrationsbereich werden annähernd die idealen Mischungsentropien gefunden. Bei kleinen Germaniumgehalten werden, ähnlich wie im System Ag-Ge, negative und bei hohen Germaniumkonzentrationen positive ΔS^{ex} -Werte gefunden.

4. Diskussion

a) Allgemeine Erörterung der für den Aufbau der Systeme Cu-Ge, Ag-Ge und Au-Ge verantwortlichen Faktoren

Außer der passenden Valenzelektronen-Konzentration (VEK) müssen bekanntlich noch einige andere Bedingungen erfüllt sein, um das Auftreten von sogenannten Elektronen-Verbindungen zu gewährleisten. Diese sind, wie schon aus den Zustandsdiagrammen ersichtlich, in der hier interessierenden Reihe der Systeme offenbar nur bei Kupfer-Germanium erfüllt. Die Frage, welches die Gründe dafür sind, daß in den Systemen Silber-Germanium und

¹⁶ A. NECKEL, private Mitteilung (vorläufige Ergebnisse).

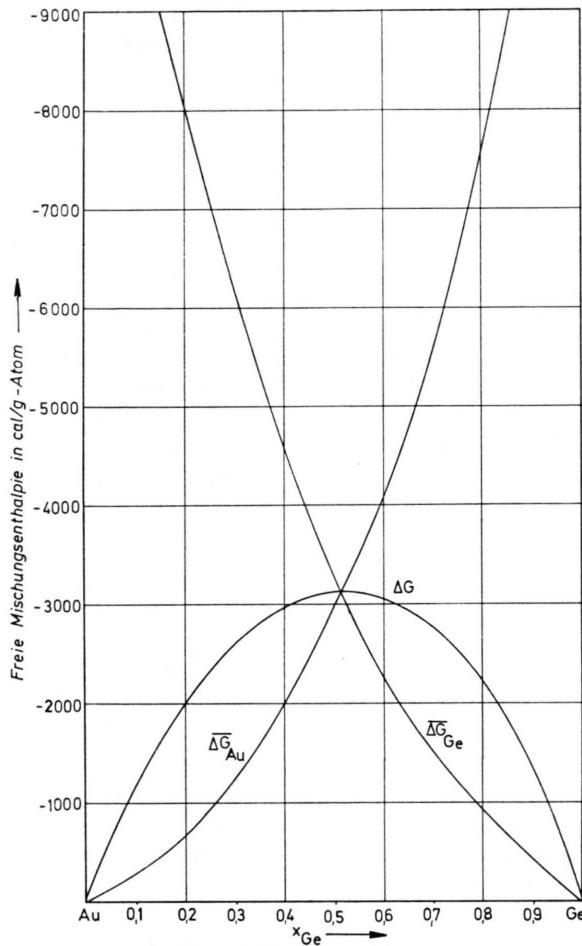


Abb. 10. Integrale und partielle freie Mischungsenthalpien flüssiger Au-Ge-Legierungen bei 1150 °C.

Gold-Germanium keine intermetallischen Verbindungen auftreten, ist nicht unmittelbar zu beantworten. Die in manchen Systemen infolge zu großer Atomradiendifferenzen auftretenden Gitterverzerrungsenergien dürften hier keinen entscheidenden Einfluß haben. Sie betragen in beiden Systemen nur 5% und sind im System Kupfer-Germanium, in dem Hume-Rothery-Phasen auftreten, sogar noch etwas größer, nämlich 7%. Auch die Paulingsche Elektronegativitätsdifferenz ist im System Silber-Germanium von gleicher Größe wie im System Kupfer-Germanium ($\Delta E = 0,1$). Im System Gold-Germanium ist sie wesentlich größer ($\Delta E = 0,6$) und sollte hier, wenn sie allein maßgebend wäre, eine stärkere Verbindungs-tendenz auslösen als im System Kupfer-Germanium. Das ist indessen nicht der Fall.

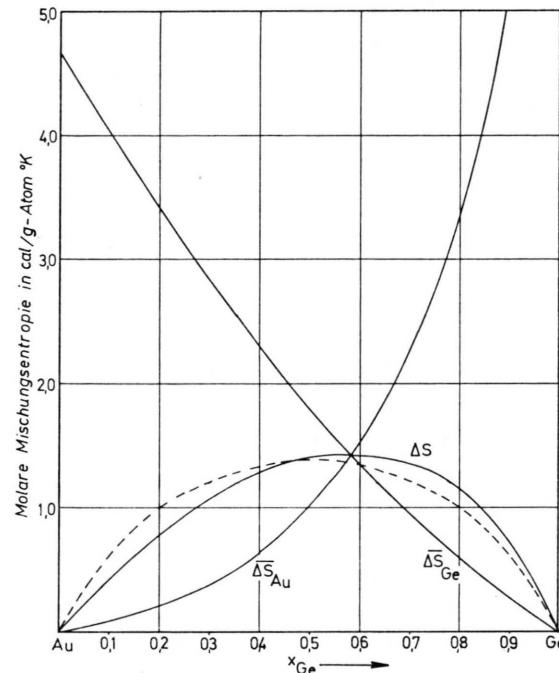


Abb. 11. Integrale und partielle Mischungsentropien flüssiger Au-Ge-Legierungen bei 1150 °C.

Es sei bemerkt, daß analoge Verhältnisse auch in der Reihe der Systeme des Siliciums mit Kupfer, Silber und Gold auftreten, wo analoge Atomradiendifferenzen und Elektronegativitätsdifferenzen vorhanden sind und die gemeinsame Komponente, Silicium, die gleiche Kristallstruktur aufweist wie Germanium. Das Homologe des Siliciums und Germaniums, nämlich das Zinn, bildet indessen mit den Edelmetallen der IB-Gruppe ausnahmslos Systeme mit intermetallischen Verbindungen, obwohl hier bereits ein beträchtlicher Einfluß der Atomvolumendifferenzen vorhanden ist, der zumindest die Löslichkeitsbereiche auf der Edelmetallseite der Systeme merklich reduzieren sollte. Trotzdem beträgt die Löslichkeit im System Kupfer-Zinn, in dem die größte Atomradiendifferenz (27%) dieser Reihe auftritt, auf der Kupferseite bei 600 °C noch 9 At.-% Sn. Offenbar sind es die spezifischen Struktur- und Bindungsverhältnisse der im Diamantgitter kristallisierenden Halbmetalle Silicium und Germanium, die lediglich in Kombination mit dem in besonders idealer Weise zur Bildung von Hume-Rothery-Verbindungen befähigten Kupfer das Auftreten der Elektronen-Verbindungen zulassen.

Ein Vergleich der Zustandsdiagramme könnte die Vermutung nahelegen, daß die energetischen Ver-

hältnisse in den Systemen Silber-Germanium und Gold-Germanium ähnlich sind. Daß dies indessen nicht der Fall ist, zeigt bereits ein Blick auf die Mischungsenthalpien der flüssigen Legierungen. Als Maß für die energetische Grundtendenz eines binären Legierungssystems kann der Maximalwert der Mischungsenthalpie herangezogen werden. In Abb. 12

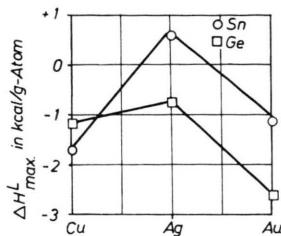


Abb. 12. Maximale Mischungsenthalpien binärer flüssiger Legierungen des Germaniums und Zircons mit Cu, Ag und Au. Werte für Sn-Legierungen nach ¹⁷.

sind derartige Werte für Sn- und Ge-Legierungen graphisch dargestellt. Es fällt auf, daß auch in der Reihe der Systeme des Zircons mit Kupfer, Silber und Gold die flüssigen Kupfer- und Gold-Lösungen stärkere Verbindungstendenz aufweisen, diejenigen des Silbers indessen endotherme Mischungsenthalpien zeigen. Für die analogen Systeme des Siliciums liegen keine entsprechenden thermodynamischen Daten vor. Lediglich für das System Silber-Silicium sind Werte der integralen freien Überschußenthalpie bekannt. Ihr Maximalwert von $\Delta G_{\max}^{\text{ex}} = 804 \text{ cal/g-Atom}$ bei $x_{\text{Si}} = 0,6$ weist auch hier auf eine beträchtliche Entmischungstendenz des Silbersystems hin.

Zu ähnlichen Ergebnissen führen Betrachtungen der Systeme des Kupfers, Silbers und Goldes mit den Übergangsmetallen. Erwähnt sei lediglich, daß beispielsweise das Nickel mit Kupfer und mit Gold ununterbrochene Mischkristallreihen bildet, mit Silber indessen nicht einmal im flüssigen Zustand unbegrenzt löslich ist. Die Ausnahmestellung des Silbers in der Reihe der IB-Elemente dürfte zweifellos auf besondere elektronische Eigenheiten zurückzuführen sein, deren Natur und Auswirkung auf die Energetik der Legierungsbildung einer eingehenden Untersuchung wert wäre.

Die im System Gold-Germanium auftretende starke Verbindungstendenz dürfte kaum auf eine Neigung zur Bildung von Elektronenverbindungen

allein zurückzuführen sein. Hier ist auch die merkliche Elektronegativitätsdifferenz von maßgeblichem Einfluß. Hinweise dafür liefern die analogen Systeme Gold-Zinn und Gold-Blei, in denen Verbindungen auftreten, deren exakt stöchiometrische Zusammensetzung die Betätigung nichtmetallischer Bindungen andeutet. Auch in den flüssigen Gold-Germanium-Legierungen ist ein merklicher Anteil in nichtmetallischen Bindungen lokalisierter Elektronen zu vermuten.

Die von Hume-Rothery aufgestellten Regeln über die Bedingungen für das Auftreten von Elektronen-Verbindungen, die später unter Zugrundelegung des Modells der freien Elektronen für feste Metalle von JONES ¹⁸ begründet worden sind, scheinen zumindest in gewissem Umfang auch für die flüssigen Legierungen zuzutreffen, obwohl die Flüssigkeitsstruktur nur in sehr grober Näherung als Quasigitter angesehen werden kann. Dies wird unter anderem am Beispiel der Mischungsenthalpien der flüssigen Kupfer-Germanium-Legierungen deutlich. Bei einer VEK = 7/4, bei der im festen Zustand eine Hume-Rothery-Phase auftritt, ist auch im flüssigen Zustand ein ausgeprägtes Maximum der Mischungsenthalpie vorhanden. Es ist zu vermuten, daß bei dieser Konzentration in der Schmelze eine Flüssigkeitsstruktur vorliegt, die wenigstens in der ersten Koordinationsphäre eine gewisse Ähnlichkeit mit der durch die VEK = 7/4 in festem Zustand geforderten Atomanordnung haben dürfte.

Ferner sind die Einflüsse der Wertigkeitsdifferenz, die von FRIEDEL ¹⁹ für feste Legierungen untersucht worden sind, offenbar auch für flüssige Lösungen wenigstens qualitativ zutreffend ³. Nach FRIEDEL ¹⁹ ist bei der Betrachtung der Wechselwirkung zwischen den Atomen eines verdünnten Mischkristalls zu beachten, daß die Überschußladung der Atomrümpe des in geringer Konzentration vorhandenen Zusatzelements von den Leitungselektronen abgeschirmt wird. Die wirksame Abstoßung zwischen den Fremdatomen bedingt, falls diese eine höhere Wertigkeit haben als die Wirtsatome, daß $d^2 \Delta H^L / dx^2$ positiv wird und proportional der Wertigkeitsdifferenz ist. Diese Gegebenheit ist naturgemäß nur dann unmittelbar zu beobachten, wenn Störungen durch andere Einflüsse, wie sie z. B. durch die Atomradiendiffe-

¹⁷ R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON u. K. K. KELLEY, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1963, sowie Supplements.

¹⁸ H. JONES, Proc. Phys. Soc. London **49**, 250 [1937].

¹⁹ J. FRIEDEL, Adv. Phys. **3**, 446 [1954].

renz und die Elektronegativitätsdifferenz bedingt werden können, nicht vorhanden sind. Diese letztere Voraussetzung ist, wie bereits weiter oben angedeutet, im System Kupfer-Germanium gut erfüllt. In der Tat ist $d^2 \Delta H^L / dx^2$, wie ein Blick auf Abb. 13 zeigt, auf der Kupfer-Seite des Systems positiv. Auf der kupferarmen Seite, wo Germanium als Lösungsmittel dient, hat die Krümmung der ΔH^L -x-Kurve, ebenfalls entsprechend der Erwartung, ein negatives Vorzeichen. Auch im System Silber-Germanium sind analoge Verhältnisse anzutreffen³ (vgl. Abb. 13).

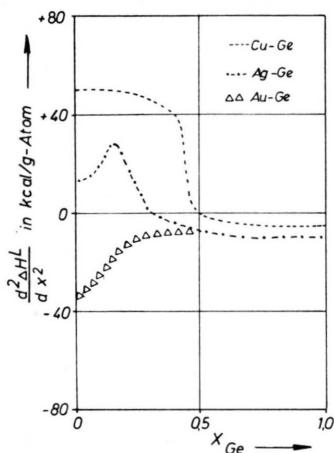


Abb. 13. Zum Nachweis des Einflusses der Valenzdifferenz der Legierungspartner auf die Gestalt der ΔH^L -x-Kurve der Systeme Cu-Ge, Ag-Ge und Au-Ge. Werte für Ag-Ge nach ΔH^L -Angaben von EHRLICH².

Im System Gold-Germanium ist die Elektronegativitätsdifferenz der Komponenten bereits relativ groß, so daß entsprechende Störeinflüsse zu erwarten sind. In der Tat liegt das Maximum der ΔH^L -Werte hier nicht mehr bei einer VEK = 7/4, entsprechend $x_{\text{Ge}} = 0,25$, sondern bei $x_{\text{Ge}} = 0,42$, also näher bei der äquiatomaren Zusammensetzung, bei der im homologen System Gold-Zinn eine kongruent schmelzende intermetallische Phase auftritt. Ferner ist auf der Germanium-Seite keine negative Krümmung der ΔH^L -x-Kurve zu erkennen (vgl. Abb. 13).

c) Einfluß der Gitterverzerrung und struktureller Differenzen der Komponenten

Neben den oben für die flüssigen Legierungen als bedeutsam erkannten Einflußgrößen, die naturgemäß auch im festen Zustand ähnlich wirksam sein dürften, kommt bei der Frage nach den Faktoren,

die die Stabilität einer Phase bestimmen, noch die strukturelle Differenz gegenüber den Komponenten hinzu. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß es sich zur Durchführung einer Analyse der thermodynamischen Überschußfunktionen bewährt hat, diese in Einzelanteile aufzugliedern, die von den chemischen Wechselwirkungen in der Legierung (Bindungsanteil ΔH_B), der Gitterverzerrung infolge Atomradiendifferenz (ΔH_V) und einer eventuellen Strukturänderung (Umwandlungsanteil, ΔH_U) herühren. Beispielsweise kann für die Mischungsenthalpie eines Mischkristalls oder für die Bildungsenthalpie einer intermetallischen Verbindung

$$\Delta H^S = \Delta H_B^S + \Delta H_V^S + \Delta H_U^S \quad (9)$$

geschrieben werden²⁰.

Der letztere Anteil tritt naturgemäß nur dann auf, wenn die betrachtete feste Phase nicht isotyp ist mit der Struktur der Komponenten. ΔH_U stellt die Umwandlungsenthalpie dar für den Übergang der Struktur der reinen Komponenten von ihren stabilen Modifikationen in die Gitterstruktur der betrachteten festen Mischphase. Grundsätzlich ist ein solcher Umwandlungsanteil auch bei der Bildung flüssiger Lösungen aus ihren geschmolzenen Komponenten zu fordern, er dürfte hier indessen klein sein im Vergleich zu dem entsprechenden Umwandlungsanteil der festen Lösungen desselben Systems. Auch der durch Atomradiendifferenzen bedingte Verzerrungsbzw. Fehlpassungsanteil ist natürlich in flüssigen Lösungen kleiner als in Mischkristallen gleicher Zusammensetzung. Erfahrungsgemäß ist der Fehlpassungsanteil für flüssige Lösungen unter sonst gleichen Bedingungen um den Faktor 2 kleiner als im festen²¹.

Anhand der Gl. (9) soll im folgenden eine Analyse der einzelnen Anteile für die Systeme Kupfer-Germanium und Silber-Germanium durchgeführt werden. Zunächst sei das System Silber-Germanium betrachtet, das die günstigeren Voraussetzungen für eine Erfassung der Einzelanteile bietet. Die Atomradien der Komponenten unterscheiden sich nicht wesentlich, so daß ΔH_V^S nur geringe Beträge aufweisen kann. Die Verzerrungsenthalpie kann nach einer von HEUMANN²² angegebenen Beziehung

$$\Delta H_V^S = T_A (\alpha_A / \varkappa_A) (V_B - V_A) x_A^2 x_B + T_B (\alpha_B / \varkappa_B) (V_B - V_A) x_A x_B^2 \quad (10)$$

²⁰ TH. HEUMANN, Z. Elektrochem. 57, 724 [1953].

²¹ TH. HEUMANN u. O. ALPAUT, Acta Met. 13, 545 [1965].

²² B. PREDEL, Acta Met. 14, 209 [1966].

abgeschätzt werden. Es bedeuten $T_{A,B} = 0,4 T_S$, wobei T_S die Schmelztemperatur der reinen Komponenten ist. Ferner sind $\kappa_{A,B}$ die Kompressibilität der Metalle A bzw. B, α der entsprechende kubische thermische Ausdehnungskoeffizient und $V_{A,B}$ die Atomvolumina. Gl. (10) ist unter der Annahme statistischer Atomverteilung und geringer Fremdatomkonzentration im Mischkristall aufgestellt worden. Sie dürfte aber auch für die hier interessierenden Konzentrationen bis etwa 10 At.-% Ge die Größenordnung der Verzerrungsenthalpie noch richtig wiedergeben. Die für Ag-Ge-Mischkristalle resultierenden ΔH_V^S -Werte sind neben der Mischungsenthalpie im flüssigen (ΔH^L) und im festen (ΔH^S) Zustand in Abb. 14 mit eingezeichnet. Sie sind in der Tat relativ klein. Beispielsweise beträgt bei $x_{Ge} = 0,08$ $\Delta H_V^S = 160$ cal/g-Atom.

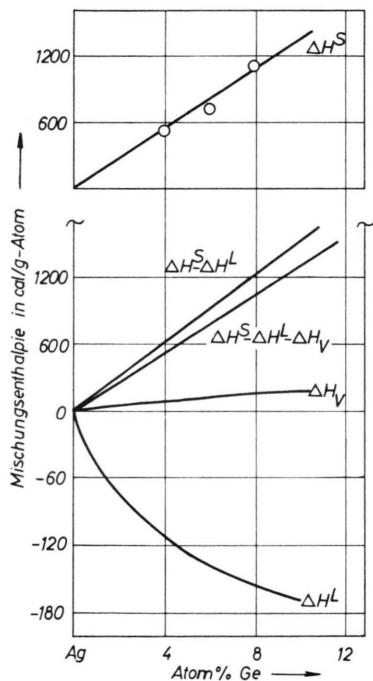


Abb. 14. Zur Analyse der Mischungsenthalpien im System Ag-Ge. ΔH^L nach ².

Um eine Aussage über den Umwandlungsanteil machen zu können, ist noch die Kenntnis des Bindungsanteils erforderlich. In unkomplizierten Systemen kann angenommen werden, daß die chemische Wechselwirkung zwischen den ungleichartigen Atomen in der Schmelze und im Mischkristall gleicher Zusammensetzung sehr ähnlich sein dürfte. Es kann daher $\Delta H_B^S \approx \Delta H_B^L$ gesetzt werden. Dies dürfte

auch im vorliegenden Falle der silberreichen Ag-Ge-Legierungen zulässig sein. Ferner ist in den flüssigen Lösungen eine noch viel kleinere Fehlpassionsenthalpie infolge Atomradiendifferenz zu erwarten als im Mischkristall, so daß sie neben den anderen Anteilen an der Mischungsenthalpie in der Schmelze vernachlässigt werden kann. Schließlich dürfte auch ein Umwandlungsanteil in der flüssigen Lösung von untergeordneter Bedeutung sein, so daß er unbeachtet bleiben kann. Es gilt daher näherungsweise $\Delta H_B^S \approx \Delta H^L$.

Unter diesen Voraussetzungen ist die Differenz $\Delta(\Delta H) = \Delta H^S - \Delta H^L - \Delta H_V^S$ der Anteil, der durch die Umwandlung des Germaniums von seiner stabilen Modifikation in eine hypothetische, kubisch flächenzentrierte Struktur, wie sie im Silber-Germanium-Mischkristall vorliegt, zur Mischungsenthalpie ΔH^S der jeweiligen Legierung beigesteuert wird. Die Gegebenheit, daß $\Delta(\Delta H)$ linear mit der Germaniumkonzentration zunimmt, stellt eine gewisse Rechtfertigung der oben gemachten Annahmen dar. Die Extrapolation der $\Delta(\Delta H)$ -x-Geraden auf den Wert $x_{Ge} = 1$ liefert die molare Umwandlungsenthalpie des Diamantgitters des Germaniums in eine kubisch flächenzentrierte Struktur des Silbers:

$$\Delta H_{U(Ge)} \text{ (Diamantgitter} \rightarrow \text{kub. fz.}) \\ = 13,0 \text{ kcal/g-Atom.}$$

Dieser Wert ist sehr groß im Vergleich zu Umwandlungsenthalpien hypothetischer Phasenübergänge anderer Metalle ²³. Allerdings weisen dort die Kristallstrukturen der entsprechend untersuchten Metalle nicht so extreme Unterschiede auf wie dies hier der Fall ist. Es sei bemerkt, daß $\Delta H_{U(Ge)}$ größer als die Schmelzenthalpie des Germaniums ist ($\Delta H_{Ge}^f = 8830$ cal/g-Atom ¹⁷). Ähnlich sind auch für die Elemente Quecksilber und Antimon beim Übergang in eine dichtest gepackte Struktur höhere Enthalpieänderungen gefunden worden als beim Schmelzen ²³.

Der sehr große Energieaufwand, der bei der Legierungsbildung zur Überführung des Diamantgitters in eine echte metallische Struktur aufgewandt werden muß, beeinflußt in dominierender Weise die Legierungsbildung dieses Systems im festen Zustand. Die hohe positive Mischungsenthalpie ΔH^S der Mischkristalle ist zum überwiegenden Teil darauf zurückzuführen.

In ähnlicher Weise ist, wie in Abb. 15 veranschaulicht, auch im System Kupfer-Germanium eine Auf-

²³ B. PREDEL u. W. SCHWERMANN, im Druck.

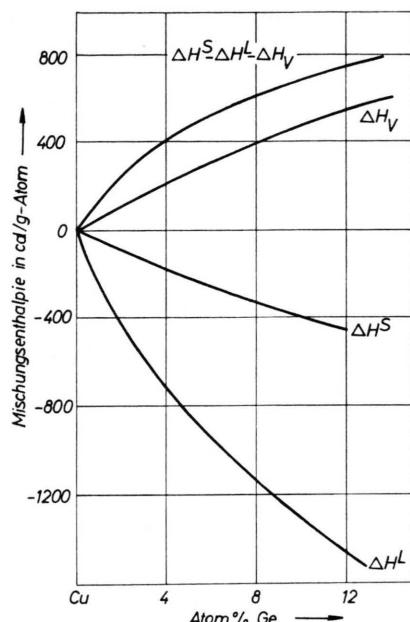


Abb. 15. Zur Analyse der Mischungsenthalpien im System Cu-Ge. ΔH^S nach 4.

gliederung der Mischungsenthalpien der α -Mischkristalle versucht worden. Die Atomradiendifferenzen der Komponenten sind hier merklich größer als im vorstehend besprochenen System. Bei 12 At.-% Ge betragen sie nach Gl. (10) bereits $\Delta H_V^S = 550$ cal/g-Atom. Es erscheint hier notwendig, in der Bilanz der Einzelanteile auch den Beitrag der Fehlpassung zur Mischungsenthalpie der flüssigen Lösungen zu berücksichtigen. Gemäß den bisherigen Erfahrungen²¹ wurde $\Delta H_V^S \approx 0,5 \cdot \Delta H_V^L$ gesetzt.

Die Erschließung des Bindungsanteils ΔH_B^S bereitet indessen einige Schwierigkeiten. Das System weist eine sehr starke Verbindungstendenz auf. Die Mischungsenthalpien der α -Mischkristalle haben, anders als im System Silber-Germanium, negatives Vorzeichen und hohe Beträge, sind allerdings um den Faktor 3 kleiner als in der Schmelze. Es ist daher nicht verwunderlich, daß, wie ein Blick auf Abb. 15 zeigt, die Differenz $\Delta(\Delta H)$ nicht linear von der Konzentration abhängt. Offenbar sind die Bindungsanteile in den festen und flüssigen Kupfer-Germanium-Lösungen nicht hinreichend ähnlich, wie dies im System Silber-Germanium der Fall zu sein scheint. Indessen kann angenommen werden, daß der Unterschied in den Bindungsverhältnissen im Mischkristall und in der gleich zusammengesetzten Schmelze mit sinkendem Germaniumgehalt kleiner

wird und bei hinreichend verdünnten Lösungen schließlich vernachlässigt werden kann. Eine Tangente an die $\Delta(\Delta H)$ -x-Kurve bei $x_{\text{Ge}} = 0$ sollte daher nach Extrapolation auf $x_{\text{Ge}} = 1$ den Wert für den Umwandlungsanteil des Germaniums zumindest der Größenordnung nach richtig wiedergeben. In der Tat ergibt sich auf diese Weise ein Wert von

$$\begin{aligned} \Delta H_{U(\text{Ge})} (\text{Diamantgitter} \rightarrow \text{kub. fz.}) \\ \approx 13,7 \text{ kcal/g-Atom,} \end{aligned}$$

der mit dem weiter oben durch Analyse des Systems Silber-Germanium gewonnenen praktisch völlig übereinstimmt.

Im System Au-Ge ist die Löslichkeit von Germanium in Gold so gering, daß eine zuverlässige Analyse der Mischungsenthalpien der Mischkristalle bei den bisherigen experimentellen Möglichkeiten nicht aussichtsreich erschien. Es wurde daher auch auf die Bestimmung der ΔH^S -Werte verzichtet. Es sei indessen darauf hingewiesen, daß auch in diesem System naturgemäß die hohe Umwandlungsenthalpie des Germaniums einen entscheidenden Einfluß auf die Legierungsbildung hat und offenbar aus diesem Grunde sich trotz einer merklichen Verbindungsstendenz, die sich unter anderem in negativen Mischungsenthalpien der flüssigen Lösungen dokumentiert, keine stabilen intermetallischen Verbindungen bilden können, wie dies in den homologen Systemen Gold-Zinn und Gold-Blei der Fall ist. Auch die geringe Löslichkeit von Germanium in festem Gold dürfte damit zusammenhängen.

d) Bildungsenthalpien der intermetallischen Verbindungen ζ -Cu-Ge und ε_1 -Cu-Ge

Abschließend sei noch kurz auf die Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen ζ und ε_1 des Systems Kupfer-Germanium eingegangen. Wie aus

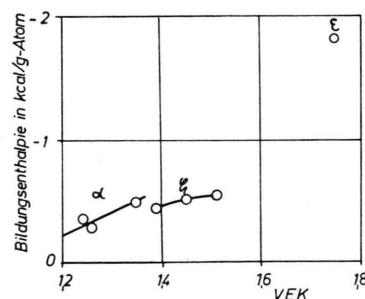


Abb. 16. Bildungsenthalpien der festen Phasen des Systems Cu-Ge als Funktion der Valenzelektronenkonzentration. Werte für die α -Mischkristalle nach 4.

Abb. 16 hervorgeht, sind die ΔH^S -Werte der ζ -Phase von gleicher Größenordnung wie sie auch für die α -Phase bei entsprechend höherer VEK zu erwarten wäre. Die ε -Phase hat hingegen einen wesentlich höheren ΔH^S -Wert. Die Bildungsenthalpien beider Phasen reihen sich der Größenordnung nach in die übrigen bisher bekannten Bildungsenthalpien von Hume-Rothery-Verbindungen ein¹. Die ζ -Phase, die eine dichtest gepackte hexagonale Kristallstruktur aufweist²⁴, ist eine Elektronen-Verbindung der idealisierten Zusammensetzung Cu_5Ge (VEK = 1,5), deren Homogenitätsbereich von etwa VEK = 1,36 bis VEK = 1,55 reicht. Ihre Bildungsenthalpie nimmt mit steigender VEK zu, was auf eine zunehmende Auffüllung der Brillouinzone durch Zulegieren des höherwertigen Germaniums zurückzuführen sein dürfte. MASSALSKI und COCKAYNE²⁵ haben anhand von Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten zeigen können, daß bei einer VEK = 1,43 bereits eine Überlappung der {1010}-Flächen der Brillouin-Zone eintritt. Die Folge ist eine Verzerrung der Brillouin-Zone, die sich auch in einer zusätzlichen Zunahme der Gitterkonstanten mit weiterer Erhöhung der VEK bemerkbar macht. Es ist anzunehmen, daß mit dieser Überlappung auch eine Reduzierung der relativen Stabilität verbunden ist. Sie scheint sich

möglicherweise im Gang der Bildungsenthalpie mit der VEK anzudeuten. Die Neigung der ΔH^S -VEK-Kurve nimmt, wie ein Blick auf Abb. 16 zeigt, mit steigender VEK ab. Der Gewinn an Stabilität bei weiterer Auffüllung der Fermi-Kugel oberhalb einer $\text{VEK} \approx 1,45$ ist bei vorgegebenem Schritt in der Erhöhung der VEK geringer als unterhalb dieses Wertes.

Aus der Lage des Maximums der ΔH^L -x-Kurve bei $x_{\text{Ge}} = 0,25$ sollte erwartet werden, daß auch im festen Zustand bei dieser Zusammensetzung die intermetallische Phase mit der größten Stabilität auftritt. Dies deutet sich in der Tat im Zustandsdiagramm im kongruenten Schmelzpunkt der ε -Phase an. Ferner ist die Bildungsenthalpie der ε_1 -Phase wesentlich größer als die der ζ -Phase. Wenn auch die peritektische Reaktion, in der ε_1 aus ε beim Abkühlen gebildet wird, mit einer merklichen Wärmetonung verbunden sein sollte, so ist doch zu erwarten, daß die Bildungsenthalpie der ε -Phase höher ist als die der ζ -Phase.

Herrn Professor Dr. TH. HEUMANN danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Untersuchungen. — Desgleichen danken wir dem Landesamt für Forschung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

²⁴ J. RAYNOLDS u. W. HUME-ROTHERY, J. Inst. Metals **85**, 119 [1959].

²⁵ T. B. MASSALSKI u. B. COCKAYNE, Acta Met. **7**, 762 [1959].