

Photolumineszenzdepolarisation im Bereich großer Konzentrationen muß festgestellt werden, daß die Formel (1) den Charakter dieses Verlaufs richtig beschreibt. Wir sind auch der Ansicht, daß die Berücksichtigung der Fluoreszenzpolarisation, die durch Moleküle zweiter Ordnung herbeigeführt wird, eine richtige Beschreibung der Quantenausbeute wie auch der Emissionsanisotropie bei dem-

selben Wert des Parameters a_0 gestattet. Weitere sowohl experimentelle wie auch theoretische Untersuchungen zwecks Verallgemeinerung der Formel (1) halten wir für notwendig.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. I. ADAMCZEWSKI für sein Interesse an dieser Arbeit und Herrn J. JELEN für seine technische Hilfe.

Aktivitätskoeffizienten bei SalzsSchmelzen mit drei Komponenten

JOACHIM RICHTER

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 26 a, 1031—1035 [1971]; eingegangen am 25. März 1971)

The activity coefficients of molten salts with three components will be defined, and the logarithms of these activity coefficients will be represented as power series in the mole fractions of the two other components with integral exponents. Power series with three empirical parameters have proved useful as first approach for low molecular nonelectrolyte solutions, and they also describe the activity coefficients of a ternary melt adequately. In the appendix a general formula will be given for the activity coefficients of a melt composed arbitrarily containing water as an additional component.

Wir betrachten eine SalzsSchmelze, die aus drei Komponenten besteht. Die Komponenten setzen sich aus je zwei ionischen Bestandteilen zusammen, z. B. NaCl + CaCl₂ + KBr. Wir bezeichnen die Komponenten mit $k = 1, 2, 3$ und entsprechend die ionischen Bestandteile mit $k \alpha = 1+, 1-, 2+, 2-, 3+, 3-$. In einer solchen Schmelze ist der Aktivitätskoeffizient f_k der Komponente k gegeben durch die Beziehung^{1, 2}

$$\ln f_k = \psi_k - \psi_k^{\text{id}}. \quad (1)$$

Die Funktion ψ_k ist definiert durch

$$\psi_k \equiv (\mu_k - \mu_k^{\circ})/RT. \quad (2)$$

μ_k ist das chemische Potential der Komponente k in der Mischung, μ_k° das der reinen Komponente k , R die Gaskonstante und T die thermodynamische Temperatur. ψ_k^{id} ist der sinngemäße Ausdruck für die vollständig dissozierte ideale SalzsSchmelze.

Das zusätzliche chemische Potential μ_k^E ist die Differenz des chemischen Potentials μ_k der Mischung und des chemischen Potentials μ_k^{id} der idealen Schmelze³

$$\mu_k^E \equiv \mu_k - \mu_k^{\text{id}}. \quad (3)$$

Damit ergibt sich für die Aktivitätskoeffizienten aus Gl. (1) bis (3) der Zusammenhang

$$\mu_k^E = R T \ln f_k. \quad (4)$$

Reihenentwicklung

Wir gehen — wie bei binären SalzsSchmelzen — von den thermodynamischen Ansätzen aus, die sich bei niedrigmolekularen Nichtelektrolytlösungen bewährt haben. Mit REDLICH und KISTER⁴ setzen wir für die zusätzliche molare Freie Enthalpie \bar{G}^E die folgende Potenzreihe in den Molenbrüchen x_1 , x_2 und x_3 der drei Komponenten an:

$$\begin{aligned} \bar{G}^E = & A_{12} x_1 x_2 + A_{13} x_1 x_3 + A_{23} x_2 x_3 \\ & + B x_1 x_2 x_3 + B_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Die Koeffizienten in Gl. (5) hängen noch von der Temperatur T und vom Druck P ab. Bei konstanten Werten von T und P sind die Koeffizienten A_{ik} charakteristische Konstanten für die binäre Schmelze $i+k$. Aus Gl. (5) findet man zusammen mit Gl. (4) und der Beziehung^{4, 5}

$$\mu_n^E = \bar{G}^E - \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial \bar{G}^E}{\partial x_k} x_k \quad (5 \text{ a})$$

¹ R. HAASE, Z. Physik. Chem. Frankfurt **63**, 95 [1969].
² J. RICHTER, Z. Naturforsch. **24 a**, 447 [1969].

³ J. RICHTER, Z. Naturforsch. **24 a**, 835 [1969].

⁴ O. REDLICH u. A. T. KISTER, Ind. Engng. Chem. **40**, 345 [1948].

⁵ R. HAASE, Z. Naturforsch. **3 a**, 285 [1948].



für die Aktivitätskoeffizienten der ternären Salzsenschmelze:

$$\begin{aligned}\mu_1^E = RT \ln f_1 &= A_{12} x_2^2 + A_{13} x_3^2 \\ &+ (A_{12} + A_{13} - A_{23}) x_2 x_3 \\ &- B x_2 x_3 + \dots + 2 B_{12} x_2 x_3 + \dots,\end{aligned}\quad (6)$$

$$\begin{aligned}\mu_2^E = RT \ln f_2 &= A_{12} x_1^2 + A_{23} x_3^2 \\ &+ (A_{12} + A_{23} - A_{13}) x_1 x_3 \\ &- B x_1 x_3 + \dots + 2 B_{12} x_1 x_3 + \dots,\end{aligned}\quad (7)$$

$$\begin{aligned}\mu_3^E = RT \ln f_3 &= A_{13} x_1^2 + A_{23} x_2^2 \\ &+ (A_{13} + A_{23} - A_{12}) x_1 x_2 \\ &- B x_1 x_2 + \dots + 2 B_{12} x_1 x_2 + \dots.\end{aligned}\quad (8)$$

Die Gln. (6) bis (8) sind die Reihenentwicklungen der $\ln f_k$, dargestellt durch Potenzreihen in den Molenbrüchen der beiden anderen Komponenten mit ganzzahligen Exponenten. Wir werden weiter unten zeigen, daß die analytische Darstellung der experimentell bestimmten Aktivitätskoeffizienten bei ternären Salzsenschmelzen hinreichend genau ist, wenn wir die Potenzreihe für \bar{G}^E [Gl. (5)] nach den quadratischen Gliedern abbrechen. Dies entspricht bei den Gln. (6) bis (8) der Entwicklung der Reihen bis zum dritten Glied.

Berechnung der Aktivitätskoeffizienten

Ist die EMK (Φ) der zur betrachteten Salzsenschmelze gehörenden chemischen Kette bekannt, so können wir aus der Gleichung²

$$\ln f_k = \frac{F(\Phi - \Phi_0)}{q R T} - \psi_k^{\text{id}} \quad (9)$$

die Aktivitätskoeffizienten berechnen. k bezeichnet hier diejenige Komponente des Systems, für deren Ionen die Elektroden der Kette reversibel sind. F bedeutet die Faraday-Konstante, Φ_0 die EMK der Kette mit der reinen Komponente k . q ist der Faktor, der vor dem chemischen Potential der Komponente k steht, wenn man die Affinität der zur Kette gehörigen Heterogenreaktion hinschreibt.

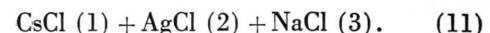
Die Funktion ψ_k^{id} ist gegeben durch die Formel²

$$\psi_k^{\text{id}} = \ln \frac{\nu_k^{\nu_k} \prod_{ka} \left(x_k + \sum_l \frac{\nu_{la}}{\nu_{ka}} x_l \right)^{\nu_{ka}}}{\left(\sum_i \nu_i x_i \right)^{\nu_k}}. \quad (10)$$

ν_k ist die Summe der Zerfallszahlen der Komponente k . ν_{ka} bzw. ν_{la} bedeutet die Zerfallszahl des ionischen Bestandteils $k a$ bzw. $l a$. ν_{la} , die Zerfallszahl des Ions, das die Komponente l mit der Kom-

ponente k gemeinsam hat, ist definitionsgemäß Null für solche Ionen, die in der Komponente k nicht enthalten sind. Das Produkt im Zähler erstreckt sich über die Ionen der Komponente k , die Summe im Nenner über alle Komponenten.

Als Beispiel wählen wir das von BLANDER und Mitarbeiter⁶ untersuchte ternäre System



Die Autoren bestimmten die EMK der chemischen Kette



wobei Cu die Endphasen bezeichnet, Ag für die Silberelektrode und $\text{Cl}_2(\text{C})$ für die Chlor-Graphit-Elektrode steht. Es läßt sich also primär der Aktivitätskoeffizient f_2 des Silberchlorids in der Mischung bestimmen.

Mit $q = -1$ und $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = 2$ folgt aus Gl. (9) und (10) für die Salzsenschmelze (11) der einfache Ausdruck:

$$\ln f_2 = \frac{F(\Phi_0 - \Phi)}{R T} - \ln x_2. \quad (13)$$

Die mit Gl. (13) berechneten Aktivitätskoeffizienten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Dabei bedeutet

$$N = n_{\text{NaCl}} / (n_{\text{NaCl}} + n_{\text{CsCl}}), \quad (14)$$

wobei n_k die Stoffmenge der Komponente k ist. $N = 0$ heißt: Es ist kein NaCl im System; dem entspricht die binäre Schmelze CsCl + AgCl, deren Aktivitätskoeffizienten in der Spalte zwei von Tab. 1 aufgeführt sind. Die Berechnung wurde für 800 °C durchgeführt.

Tab. 1. Die Aktivitätskoeffizienten der ternären Salzsenschmelze CsCl + AgCl + NaCl bei 800 °C.

x_{AgCl}	f_{AgCl}				
	$N = 0,00$	$N = 0,25$	$N = 0,50$	$N = 0,75$	$N = 1,00$
1,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,5	0,68	0,78	0,89	1,01	—
0,3	0,45	0,60	0,77	1,02	—
0,2	0,35	—	—	—	—
0,1	0,30	—	—	—	—
0,05	0,24	0,38	0,63	0,99	1,45

Analytische Darstellung

Wir wollen nun die gemessenen $\ln f_k$ analytisch darstellen. Dabei gehen wir vom verallgemeinerten

⁶ J. GUION, M. BLANDER, D. HENGSTENBERG u. K. HAGEMARK, J. Phys. Chem. **72**, 2086 [1968].

Porterschen Ansatz^{7, 8} aus, der die zusätzliche molare Freie Enthalpie als Funktion der in den Molenbrüchen quadratischen Terme darstellt. Daraus folgt⁹ mit Gl. (4), (5 a) und (6) bis (8):

$$\frac{\mu_1^E}{x_2^2} = A_{12} + (A_{12} + A_{13} - A_{23}) \left(\frac{x_3}{x_2} \right) + A_{13} \left(\frac{x_3}{x_2} \right)^2, \quad (15)$$

$$\frac{\mu_2^E}{x_1^2} = A_{12} + (A_{12} + A_{23} - A_{13}) \left(\frac{x_3}{x_1} \right) + A_{23} \left(\frac{x_3}{x_1} \right)^2, \quad (16)$$

$$\frac{\mu_3^E}{x_1^2} = A_{13} + (A_{13} + A_{23} - A_{12}) \left(\frac{x_2}{x_1} \right) + A_{23} \left(\frac{x_2}{x_1} \right)^2. \quad (17)$$

Die Gln. (15) bis (17) sind die einfachstmöglichen Reihenansätze für die drei Aktivitätskoeffizienten einer ternären Salzsämlze.

Aus Gl. (14) folgt für das System (11):

$$N = x_3 / (x_1 + x_3)$$

und mit der Identität

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

die Beziehung

$$x_1 = (1 - x_2) (1 - N). \quad (18)$$

Die zu x_2 gehörenden x_1 und x_3 des Systems (11) sind nach Gl. (18) berechnet und in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Die nach Gl. (18) berechneten Molenbrüche für verschiedene N .

x_2	$N = 0,00$		$N = 0,25$		$N = 0,50$		$N = 0,75$	
	x_1	x_3	x_1	x_3	x_1	x_3	x_1	x_3
1,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,50	0,50	0,00	0,375	0,125	0,250	0,250	0,125	0,375
0,30	0,70	0,00	0,525	0,175	0,350	0,350	0,175	0,525
0,20	0,80	0,00	0,600	0,200	0,400	0,400	0,200	0,600
0,10	0,90	0,00	0,675	0,225	0,450	0,450	0,225	0,675
0,05	0,95	0,00	0,713	0,237	0,475	0,475	0,238	0,712

Wir stellen nun mit Hilfe dieser Werte die zusätzlichen chemischen Potentiale des Systems (11) nach Gl. (16) analytisch dar, indem wir μ_2^E/x_1^2 über x_3/x_1 auftragen und daraus die Koeffizienten A_{12} , A_{13} und A_{23} berechnen. Wir finden, daß die gerechneten Kurven die experimentell bestimmten Kurven der Aktivitätskoeffizienten hinreichend genau darstellen. Damit ist gezeigt, daß sich die $\ln f_k$ ternärer Salzsämlzen wie die binärer Salzsämlzen durch Potenzreihen in den Molenbrüchen der beiden anderen Komponenten mit ganzzahligen Exponenten dar-

stellen lassen. Die für das System (11) berechneten Koeffizienten der Gl. (16) sind in Tab. 3 zusammengefaßt. In Abb. 1 sind die mit den Koeffizienten der Tab. 3 berechneten Kurven der Aktivitätskoeffizienten dargestellt (—) und die Meßwerte der Tab. 1 eingetragen (×).

Tab. 3. Die Koeffizienten A_{12} , A_{13} und A_{23} der Reihenentwicklung (16) für das System CsCl+AgCl+NaCl bei 800 °C.

x_2	$A_{12} \cdot 10^{-4}$ J mol ⁻¹	$A_{13} \cdot 10^{-4}$ J mol ⁻¹	$A_{23} \cdot 10^{-4}$ J mol ⁻¹
0,05	— 1,4113	— 0,1604	+ 0,4172
0,10	— 1,3267	—	—
0,20	— 1,4640	—	—
0,30	— 1,3623	+ 0,3687	+ 0,5944
0,50	— 1,3770	— 0,1557	+ 0,4673

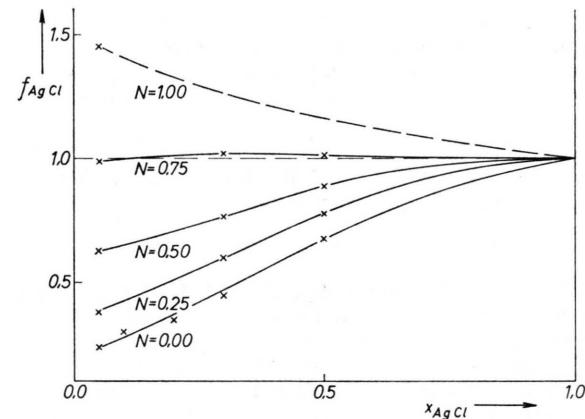
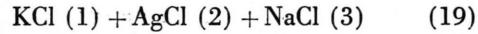


Abb. 1. Die Aktivitätskoeffizienten f_{AgCl} in der ternären Salzsämlze CsCl+AgCl+NaCl bei 800 °C in Abhängigkeit von x_{AgCl} . (×) experimentelle Werte, (—) gerechnete Kurve.

Nach dem gleichen Verfahren wurden die Koeffizienten des Systems



bei 800 °C berechnet, das ebenfalls von BLANDER und Mitarb.⁶ untersucht wurde. Auch hierbei ist die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Kurven der Aktivitätskoeffizienten hinreichend genau, wenn auch schlechter als beim System (11). Die für das System (19) berechneten Koeffizienten sind in Tab. 4 angegeben. Dabei ist

$$N' = n_{\text{NaCl}} / (n_{\text{NaCl}} + n_{\text{KCl}}).$$

⁷ A. W. PORTER, Trans. Faraday Soc. **18**, 19 [1922].

⁸ R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, S. 451.

⁹ Vgl. R. HAASE, Z. Physik. Chem. **195**, 362 [1950].

Die sich daraus ergebenden Zahlenwerte sind mit denen in Tab. 2 identisch. In Abb. 2 sind wieder die berechneten Kurven (—) und die gemessenen Werte (x) der Aktivitätskoeffizienten dargestellt.

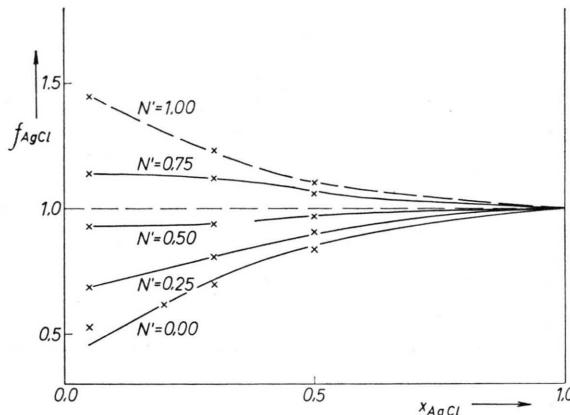


Abb. 2. Die Aktivitätskoeffizienten f_{AgCl} in der ternären Salzschmelze $\text{KCl} + \text{AgCl} + \text{NaCl}$ bei 800°C in Abhängigkeit von x_{AgCl} . (x) experimentelle Werte, (—) gerechnete Kurve.

Mit den Koeffizienten in Tab. 3 und 4 lassen sich nun umgekehrt die Aktivitätskoeffizienten der Systeme (11) und (19) bei 800°C bei jeder beliebigen Konzentration berechnen. Man geht dabei von

Tab. 4. Die Koeffizienten A_{12} , A_{13} und A_{23} der Reihenentwicklung (16) für das System $\text{KCl} + \text{AgCl} + \text{NaCl}$ bei 800°C .

x_2	$A_{12} \cdot 10^{-4}$ J mol ⁻¹	$A_{13} \cdot 10^{-4}$ J mol ⁻¹	$A_{23} \cdot 10^{-4}$ J mol ⁻¹
0,05	- 0,7557	- 0,7521	+ 0,2360
0,20	- 0,6666	-	-
0,30	- 0,6051	+ 0,3901	+ 0,5746
0,50	- 0,6226	+ 0,6613	+ 0,5129

den in Tab. 2 angegebenen festen x_2 aus und variiert x_3/x_1 ; dies entspricht einer Änderung von N bzw. N' . Das heißt, man stellt die Kurvenschar in Abb. 1 bzw. Abb. 2 bei jeweils festem x_2 Punkt für Punkt dar. Die gestrichelten Kurven für $N = 1,00$ bzw. $N' = 1,00$ lassen sich wegen $x_3/x_1 \rightarrow \infty$ nicht berechnen. Die Koeffizienten A_{12} bei $x_2 = 0,1$ und $x_2 = 0,2$ dienen nur zur Berechnung der binären Schmelze.

Es ist vorgesehen, die Rechtfertigung der Reihenentwicklungen (15) bis (17) zu untermauern, indem wir ternäre Salzschmelzen experimentell untersuchen, wobei die Kurven der Aktivitätskoeffizienten durch mehr Meßpunkte belegt werden als bei der Arbeit von BLANDER und Mitarbeiter⁶.

Anhang

Es werden noch die Aktivitätskoeffizienten einer beliebig zusammengesetzten Salzschmelze in Gegenwart von Wasser (Kristallwasser, gebundenes Hydratwasser) berechnet. Dies ist für diejenigen thermodynamischen Vorgänge von Bedeutung, bei denen der Dampfdruck eine Rolle spielt, wie bei der Gewinnung von Metallen aus Salzlagerstätten.

Betrachten wir zunächst eine Salzschmelze, die aus zwei Komponenten mit drei ionischen Bestandteilen besteht, wobei der anionische Bestandteil beiden Komponenten gemeinsam sei. Die Schmelze enthalte als zusätzliche Komponente Wasser. Dann lauten die Funktionen ψ_1^{id} und ψ_2^{id} der beiden Salzkomponenten²

$$\begin{aligned}\psi_1^{\text{id}} &= \nu_{1+} \ln (\hat{x}_{1+} + x_w) / (\hat{x}_{1+}^0) \\ &\quad + \nu_{1-} \ln (\hat{x}_{1-} + x_w) / (\hat{x}_{1-}^0),\end{aligned}\quad (\text{A } 1)$$

$$\begin{aligned}\psi_2^{\text{id}} &= \nu_{2+} \ln (\hat{x}_{2+} + x_w) / (\hat{x}_{2+}^0) \\ &\quad + \nu_{2-} \ln ((\hat{x}_{2-} + x_w) / \hat{x}_{2-}^0).\end{aligned}\quad (\text{A } 2)$$

\hat{x}_{ka} ist der wahre Molenbruch des ionischen Bestandteils α der Komponente k und x_w der Molenbruch des Wassers. Die Grenzwerte in den Nennern sind gegeben durch

$$\hat{x}_{ka}^0 = \lim_{x_k \rightarrow 1} \hat{x}_{ka}. \quad (\text{A } 3)$$

Mit der Umrechnungsformel für die wahren in die stöchiometrischen Molenbrüche

$$\hat{x}_{ka} = \frac{\nu_{ka} x_k}{\sum_i \nu_i x_i} \quad (\text{A } 4)$$

erhalten wir für diese Grenzwerte

$$\begin{aligned}\hat{x}_{1+}^0 &= \nu_{1+} / \nu_1, \quad \hat{x}_{1-}^0 = \nu_{1-} / \nu_1, \\ \hat{x}_{2+}^0 &= \nu_{2+} / \nu_2, \quad \hat{x}_{2-}^0 = \nu_{2-} / \nu_2.\end{aligned}\quad (\text{A } 5)$$

In Gl. (A 4) bedeutet k eine beliebige Komponente der Schmelze, $k \alpha$ den kationischen oder anionischen Bestandteil der Komponente k und i die Summation über alle Salz-Komponenten. Bei dieser Wahl der Bezeichnungsweise geht der Molenbruch des Wassers nicht in Gl. (A 4) ein.

Wenden wir Gl. (A 4) auf Gl. (A 1) bzw. (A 2) an und setzen Gl. (A 5) ein, so folgt:

$$\begin{aligned}\psi_1^{\text{id}} &= \nu_{1+} \ln \left[\frac{\nu_1 x_1}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2} + \frac{\nu_1}{\nu_{1+}} x_w \right] \\ &\quad + \nu_{1-} \ln \left[\frac{\nu_1}{\nu_{1-}} \left(\frac{\nu_{1-} x_1 + \nu_{2-} x_2}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2} + x_w \right) \right],\end{aligned}\quad (\text{A } 6)$$

$$\begin{aligned}\psi_2^{\text{id}} &= \nu_{2+} \ln \left[\frac{\nu_2 x_2}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2} + \frac{\nu_2}{\nu_{2+}} x_w \right] \\ &\quad + \nu_{2-} \ln \left[\frac{\nu_2}{\nu_{2-}} \left(\frac{\nu_{1-} x_1 + \nu_{2-} x_2}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2} + x_w \right) \right].\end{aligned}\quad (\text{A } 7)$$

Aus diesen Gleichungen berechnen sich mit Gl. (9) die Aktivitätskoeffizienten der Salzkomponenten 1 und 2 einer binären Salzschmelze mit drei ionischen Bestandteilen in Gegenwart von Wasser.

Leiten wir die zu den Gln. (A 6) und (A 7) analogen Gleichungen für Systeme mit drei und mehr Salzkomponenten in Gegenwart von Wasser ab, so erhalten wir folgenden verallgemeinerten Ausdruck:

$$\psi_k^{\text{id}} = \ln \left[\frac{\frac{\nu_{ka} x_k + \sum_l \nu_{la} x_l + x_w \sum_i \nu_i x_i)^{\nu_{ka}}}{\prod_{k \neq a} \nu_{ka}^{\nu_{ka}}}}{\left(\sum_i \nu_i x_i \right)^{\nu_k}} \right]. \quad (\text{A } 8)$$

Gl. (A 8) ergibt zusammen mit Gl. (9) den Aktivitätskoeffizienten der Komponente k im betrachteten System. Die Produkte erstrecken sich über die Ionen der Komponente k . Ist $x_w = 0$, d. h. betrachten wir — wie gewöhnlich — eine wasserfreie Salzschmelze, so reduziert sich Gl. (A 8) auf Gl. (10).

Herrn Prof. Dr. R. HAASE danke ich für wertvolle Anregungen und kritische Diskussionen.

Supraleitung der A 15-Phase im System Nb—Al—Si

A. MÜLLER

Forschungslabore Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1035—1039 [1971]; eingegangen am 26. März 1971)

Im System Nb—Al—Si mit mehr als 60 At.-Proz. Niob wurde der isotherme Schnitt bei 1840 °C untersucht. Im Bereich von 75 bis 80 At.-Proz. Niob und 0 bis 7 At.-Proz. Silicium existiert A 15-Phase. Phasenfeld und Gitterkonstanten sowie kritische Stromdichten und kritische Temperaturen der supraleitenden A 15-Phase werden mitgeteilt. Bei einphasigen Proben Nb_{75,3}Al_{21,5}Si_{3,2} wird im ternären System die höchste Sprungtemperatur von 19,2 K beobachtet.

Einleitung

Die höchste bislang beobachtete kritische Temperatur von 20,7 K beim Übergang zur Supraleitung besitzt A 15-Phase des Systems Nb—Al—Ge^{1,2}. Die Sprungpunkte der Mischkristallreihe zwischen den binären A 15-Phasen Nb₄Ge und Nb₃Al sind empfindlich abhängig von der Zusammensetzung und am höchsten für Proben nahe der Stöchiometrie³. Die obere Grenze der kritischen Temperatur wird dabei durch den höchsten Ge-Gehalt (≈ 6 At.-Proz.) bestimmt, den A 15-Phase mit ≈ 75 At.-Proz. Niob im thermodynamischen Gleichgewicht besitzen kann. Ein Ordnungsschema der T_c -Werte wird sowohl nach Quotienten aus errechneten und gemessenen Gitterkonstanten als auch nach Valenzelektronen erhalten. Diese Ergebnisse regten eine Untersuchung der A 15-Phase im System Nb—Al—Si an.

Es lag nahe, Germanium durch Silicium zu ersetzen und die kritischen Temperaturen der A 15-Phase bei der Systeme bei gleicher Zahl von Valenzelektronen zu vergleichen. Zu klären war, ob im System mit Silicium stöchiometrische A 15-Phase mit größerer Konzentration am Element der 4. Gruppe als im ternären System mit Germanium existiert.

Die Arbeit geht von den binären Systemen Nb—Al und Nb—Si aus. Für Nb—Al werden das Phasendiagramm nach⁴ und Daten aus³ benutzt. Der binäre Schnitt Nb—Si ist nach⁵ sowie⁶ gezeichnet. Nach der Beschreibung des isothermen Schnittes bei 1840 °C im ternären System mit mehr als 60 At.-Proz. Nb, werden Daten für die A 15-Phase zusammengestellt. Die abschließende Diskussion vergleicht die A 15-Phasen der ternären Systeme Nb—Al—Ge und Nb—Al—Si.

¹ G. ARRHENIUS, E. CORENZWIT, R. FITZGERALD, G. W. HULL, JR., H. L. LUO, B. T. MATTHIAS u. W. H. ZACHARIASEN, Proc. Natl. Amer. Sci. **61**, 621 [1968].

² S. FONER, E. J. McNIFF, JR., B. T. MATTHIAS u. E. CORENZWIT, Proc. II. Int. Conf. Low Temp. Phys., Vol. II, 1025 [1968].

³ A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1659 [1970].

⁴ CH. E. LUNDIN u. A. S. YAMAMOTO, Trans. AIME **236**, 863 [1966].

⁵ A. G. KNAPTON, Nature, London **175**, 730 [1955].

⁶ W. ROSSTEUTSCHER u. K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **56**, 813 [1965]. — D. K. DEARDORFF, R. E. SIEMENS, P. A. ROMANS u. R. A. McCUNE, J. Less-Common Metals **18**, 11 [1969].