

## Dampfdruckmessungen an festem $\beta$ -Mn und $\text{ZrMn}_2$ \*

Von

F. Smetana, P. Entner und A. Neckel

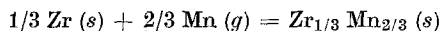
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. März 1970)

Dampfdruckmessungen nach der *Knudsen*-Effusions-Torsions-Methode an festem  $\beta$ -Mn im Temperaturbereich 1230—1370° K ergeben eine Sublimationswärme von  $\alpha$ -Mn  $\Delta H_0^\circ = 67800 \pm 800$  cal/g-Atom.

Auf Grund von Messungen des Zersetzungsdruckes von  $\text{ZrMn}_2$  im Temperaturbereich von 1215—1290° K wird die Reaktionswärme  $\Delta H_0^\circ$  der Reaktion

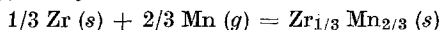


zu  $\Delta H_0^\circ = -49150 \pm 700$  cal/Fgw ermittelt. Unter Verwendung dieses Wertes und der Sublimationswärme von  $\alpha$ -Mn erhält man für die Bildungswärme von  $\text{Zr}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$   $\Delta H_0^\circ = -3900 \pm 1200$  cal/Fgw.

### *Vapour Pressure Measurements on Solid $\beta$ -Mn and $\text{ZrMn}_2$*

Using the *Torker*-technique, the vapour pressures of  $\beta$ -Mn in the temperature range 1230—1370° K have been determined. From these measurements the heat of sublimation of  $\alpha$ -Mn at 0° K has been obtained  $\Delta H_0^\circ = 67800 \pm 800$  cal/g-atom.

From measurements of the dissociation pressures of  $\text{ZrMn}_2$  the enthalpy  $\Delta H_0^\circ$  of the reaction



has been evaluated.  $\Delta H_0^\circ = -49150 \pm 700$  cal/GFW. Combining this value with the heat of sublimation of  $\alpha$ -Mn leads to the heat of formation of  $\text{Zr}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$   $\Delta H_0^\circ = -3900 \pm 1200$  cal/GFW.

Im Rahmen von Untersuchungen über die thermodynamischen Eigenschaften intermetallischer Phasen werden die freie Bildungsenthalpie und die Bildungswärme von  $\text{ZrMn}_2$  bestimmt. Zu diesem Zwecke werden sowohl der Dampfdruck von  $\beta$ -Mn als auch der Dissoziationsdruck von  $\text{ZrMn}_2$  mit Hilfe der *Knudsen*-Effusionsmethode gemessen.

\* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

In der verwendeten Meßanordnung<sup>1</sup> befindet sich die zu untersuchende Substanz in einer Zelle, die, an einem Torsionsfaden aufgehängt, in einem Kohlestabofen erhitzt wird. Der aus zwei an gegenüberliegenden Seiten der Zelle zueinander versetzt angebrachten Öffnungen ausströmende Dampfstrahl erteilt der Zelle ein Drehmoment und bewirkt eine Auslenkung aus der Ruhelage. Im Gleichgewicht kompensiert die Rückstellkraft des tordierten Fadens das durch den Dampfstrahl hervorgerufene Drehmoment.

Der Dampfdruck  $p$  innerhalb der Effusionszelle ist gegeben durch

$$p = \frac{2 D \alpha}{a_1 q_1 f_1 + a_2 q_2 f_2}$$

$\alpha$ : Torsionswinkel,

$D$ : Direktionskraft,

$a_1, a_2$ : Abstand der Effusionsöffnungen von der Drehachse,

$q_1, q_2$ : Fläche der Effusionsöffnungen,

$f_1, f_2$ : Korrekturfaktoren nach *Freeman* und *Searcy*<sup>2</sup> für endliche Wandstärken der Effusionsöffnungen.

Die Rückstellkraft  $D$  des Torsionsfadens wird aus der Schwingungsdauer eines Probekörpers mit bekanntem Trägheitsmoment ermittelt. Die geometrischen Konstanten  $a_i$  und  $q_i$  werden aus einer photographischen Aufnahme bei 20- bzw. 100facher Vergrößerung ermittelt.

Die Korrekturfaktoren  $f$  werden nach der Beziehung

$$\frac{1}{f} = 0,0147 \left(\frac{l}{r}\right)^2 + 0,349 \left(\frac{l}{r}\right) + 0,9982$$

$l$ : Länge der Effusionsöffnung,

$r$ : Radius der Effusionsöffnung,

berechnet.

Tabelle 1. Geometrische Faktoren der Effusionszellen

Zelle	$a$ [cm] ( $a_1 = a_2 = a$ )	$(q_1 + q_2) \cdot 10^3 \text{ cm}^2$	$\lg f$
$\beta$ -Mn-Messungen			
Graphitzelle	1,170	3,927	0,04021
$\text{ZrMn}_2$ -Messungen			
Graphitzelle 1	1,180	9,899	0,0437
Graphitzelle 2	1,170	3,927	0,0402
Molybdänzelle	1,320	18,243	0,0330

Der Torsionswinkel  $\alpha$  wird optisch bestimmt. Die Ablesegenauigkeit beträgt  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  rad.

Jedes Experiment wird mit umgekehrter Torsionsrichtung wiederholt, um eventuell auftretende Nullpunktverschiebungen aufzufinden und zu korrigieren.

<sup>1</sup> P. Entner und A. Neckel, *Mh. Chem.* **98**, 1083 (1967).

<sup>2</sup> R. D. Freeman und A. W. Searcy, *J. Chem. Physics* **22**, 762 (1954).

Die Messung der Temperatur\* der Zelle erfolgt durch Anvisieren einer Öffnung in einem Graphitkästchen, das an der Unterseite der Zelle angebracht ist. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt  $\pm 5^\circ \text{C}$ . Zur Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung wird die Versuchstemperatur sowohl von höheren als auch von tieferen Temperaturen her kommend eingestellt. Betriebsvakuum:  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr.

Für die Messungen an Mn wird eine Graphitzelle verwendet. Um jedoch einen direkten Kontakt mit der Zellwand zu vermeiden, befindet sich die Probe in einem Korund-Schiffchen. Bei einigen Proben wurde die Bildung von Manganoxiden beobachtet. Diese Messungen wurden nicht ausgewertet. Sauerstoffanalysen (ausgeführt mit Hilfe eines Exhalographen) an Proben, die zur Auswertung herangezogen wurden, ergaben nach den Dampfdruckmessungen Gehalte von 0,08 bis 0,11 Gew. % Sauerstoff. In keinem Falle konnte an der Innenwand der Zelle Carbiddbildung festgestellt werden.

Für die Messungen an  $\text{ZrMn}_2$  werden sowohl Graphitzellen als auch eine Mo-Zelle benützt. Die Innenwand der Mo-Zelle zeigte keinen sichtbaren Angriff durch  $\text{ZrMn}_2$  oder Mn-Dampf. Die mit der Mo-Zelle erhaltenen Meßergebnisse weisen auch keine systematischen Abweichungen gegenüber den mit Graphitzellen erhaltenen auf.

Die Verbindung  $\text{ZrMn}_2$  wird ausgehend von Mangan (Elektrolytmangan; Fluka; Verunreinigungen 0,1%) und Zirkoniumhydrid (Metal Hydrides, Inc.) dargestellt. Durch Einwiegen werden Proben hergestellt, deren Endzusammensetzung etwa 40, 60 und 80 Atomprozent Zr beträgt. Nach gutem Durchmischen werden die Proben zu Pillen verpreßt, diese in einem Korundtiegel im Vakuum auf  $700^\circ \text{C}$  erhitzt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr auftritt. Zwischen  $800$  und  $1000^\circ \text{C}$  setzt eine heftig ablaufende Reaktion ein. Nach deren Abklingen werden die Proben bei  $1100^\circ \text{C}$  geglüht und anschließend pulverisiert. Die röntgenographische Untersuchung der Proben zeigte die Anwesenheit der zu erwartenden Phasen. Die ermittelten Gitterkonstanten stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten<sup>3, 4</sup>. So wurden für die  $\text{ZrMn}_2$ -Phase die Gitterkonstanten  $a = 5,03 \text{ \AA}$  und  $c = 8,24 \text{ \AA}$  gefunden. Nach Beendigung einer jeden Serie von Dampfdruckmessungen werden die Proben zusätzlich röntgenographisch geprüft. Hierbei zeigte sich, daß bei längerer Dauer der Experimente ein Mangan—Zirkonium- $\eta$ -Oxid gebildet wird. Für die thermodynamische Auswertung wurden nur jene Messungen herangezogen bei denen röntgenographisch kein  $\eta$ -Oxid nachgewiesen werden konnte. Diese Proben wiesen nach den Dampfdruckmessungen Gehalte von 0,25—0,38 Gew. % Sauerstoff auf. Innerhalb der Fehlergrenzen zeigten sie jedoch den gleichen Dampfdruck wie die sauerstofffreien Proben.

### Ergebnisse und thermodynamische Auswertung

*Mangan*: Die Dampfdruckmessungen an Mn werden im Temperaturbereich von  $1230$ — $1370^\circ \text{K}$  durchgeführt. In diesem Bereich ist  $\beta$ -Mn

\* Für die Temperaturmessung wird ein vom Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen geeichtes Glühfaden-Pyrometer (Mikro-Pyrometer, Pyro-Werk, Hannover) verwendet.

<sup>3</sup> H. J. Wallbaum, Z. Krist. **103**, 391 (1941).

<sup>4</sup> E. M. Savitskii und Ch. V. Kopetskii, Zhur. Neorg. Khim. **5**, 2422 (1960).

die stabile Modifikation. Die erhaltenen Meßwerte sind in Abb. 1 wiedergegeben. Die Dampfdruck-Kurve läßt sich durch die Beziehung

$$\lg p = -\frac{13994}{T} + 9,211 \quad (p \text{ in Torr}) \quad (1)$$

darstellen. Die gewonnenen Ergebnisse werden in Abb. 1 mit Dampfdruckmessungen anderer Autoren verglichen.

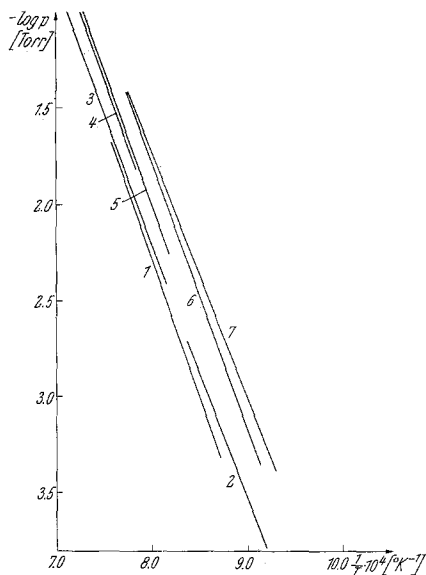


Abb. 1. Vergleich der Dampfdruckkurven verschiedener Autoren. 1: Landolt—Börnstein<sup>10</sup>, 2: Bozamarev und Golubshov<sup>6</sup>, 3: Wiedemeier<sup>5</sup>, 4: Spencer und Pratt<sup>7</sup>, 5: diese Arbeit, 6: Stull und Sinke<sup>8</sup>, 7: Margrave<sup>9</sup>

Die Sublimationsenthalpie  $\Delta H_0^\circ$  bzw.  $\Delta H_{298}^\circ$  für die Reaktion



wird aus den gemessenen Dampfdruckwerten nach dem 3. Wärme-Hauptsatz, nach der sogenannten Sigma-Auswertung und nach dem

<sup>5</sup> H. Wiedemeier, Z. Anorg. Allgem. Chem. **326**, 225 (1964).

<sup>6</sup> V. L. Bozamarev und I. V. Golubshov, Zh. Fiz. Khim. **40**, 398 (1966).

<sup>7</sup> P. J. Spencer und J. N. Pratt, Brit. J. Appl. Physics **18**, 1473 (1967).

<sup>8</sup> D. R. Stull und G. C. Sinke, Thermodynamic Properties of the Elements, Amer. Chem. Soc., Washington (D.C.), 1956.

<sup>9</sup> J. L. Margrave, The Characterization of High-Temperature Vapors, Wiley, New York, 1967.

<sup>10</sup> Landolt—Börnstein, Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, Teil 2a, S. 16, Springer-Verlag, Berlin, 1960.

2. Wärme-Hauptsatz berechnet. Für die Auswertung ist die Kenntnis der thermodynamischen Funktionen von gasförmigem und festem Mn erforderlich.

Gasförmiges Mn wird als einatomiges ideales Gas angesehen, seine Entropie  $S$  ist daher durch die *Sackur-Tetrode-Gleichung*<sup>11</sup>

$$S = R \ln g + \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln M - 2,316 \quad (3)$$

gegeben, wobei der Entartungsgrad des Elektronen-Grundzustandes  $g = 6$  ist.  $M$ : Atomgewicht.

Für  $\alpha$ -Mn und  $\beta$ -Mn werden die  $C_p$ -Werte von *Naylor*<sup>12</sup> verwendet:

$$\alpha\text{-Mn: } C_p(\alpha) = 5,70 + 0,00338 T - 37\,500 T^{-2} \quad (298-1003^\circ \text{ K}) \quad (4)$$

$$\beta\text{-Mn: } C_p(\beta) = 8,33 + 0,00066 T \quad (1003-1374^\circ \text{ K}). \quad (5)$$

Die Umwandlungstemperatur  $\alpha$ -Mn in  $\beta$ -Mn ist  $1003^\circ \text{ K}$ . Die Umwandlungswärme  $\Delta H_u^\circ$  beträgt  $535 \text{ cal/g-Atom}$ .

Zur Berechnung der Sublimationswärme  $\Delta H_0^\circ$  von  $\alpha$ -Mn geht man zweckmäßigerweise von den freien Enthalpie-Funktionen aus.

$$\frac{\Delta G_T^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT} = \frac{G_T^\circ(g) - H_0^\circ(g)}{RT} - \frac{G_T^\circ(s) - H_0^\circ(s)}{RT} = \frac{1}{RT} \Delta [G_T^\circ - H_0^\circ], \quad (6)$$

wobei für die Differenz der freien Enthalpie-Funktionen abkürzend  $\frac{1}{RT} \Delta [G_T^\circ - H_0^\circ]$  geschrieben wird.

Aus (6) erhält man mit  $\Delta G_T^\circ = -RT \ln p$  die Sublimationswärme  $\Delta H_0^\circ$ :

$$\Delta H_0^\circ = -RT \ln p - \Delta [G_T^\circ - H_0^\circ]. \quad (7)$$

Ausgehend von den freien Enthalpien

$$G_T^\circ(\beta) = H_0^\circ(s) - 1478 + 49,33 T - 3,3 \cdot 10^{-4} T^2 - 19,18 T \lg T, \quad (8)$$

$$G_T^\circ(g) = H_0^\circ(g) - 8,232 T - 11,435 T \lg T, \quad (9)$$

erhält man

$$\Delta [G_T^\circ - H_0^\circ] = -57,56 T + 3,3 \cdot 10^{-4} T^2 + 7,746 T \lg T + 1478. \quad (10)$$

Die aus den gemessenen Dampfdruckwerten berechneten Sublimationswärmen  $\Delta H_0^\circ$  zeigt Tab. 2.

<sup>11</sup> Vgl. *K. Schäfer*, *Statist. Theorie d. Materie*, Band I, S. 113, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1960.

<sup>12</sup> *C. H. Shomate* und *B. F. Naylor*, *J. chem. Physics* **13**, 326 (1945).

Tabelle 2. Dampfdrucke (in Torr) und Sublimationswärmen  $\Delta H_0^\circ$  (berechnet nach dem 3. Wärme-Hauptsatz)

$T$ , °K	$-\lg p$	$\Delta H_0^\circ$ , cal/g-Atom
1371	1,000	67 839
1360	1,073	67 778
1352	1,142	67 828
1333	1,284	67 792
1320	1,395	67 836
1316	1,425	67 821
1300	1,557	67 824
1298	1,565	67 772
1290	1,639	67 813
1287	1,665	67 816
1281	1,708	67 767
1280	1,718	67 776
1273	1,780	67 784
1260	1,897	67 800
1250	1,988	67 808

Für die Auswertung mit Hilfe der Sigma-Funktion geht man von der Gleichung für den Sublimationsdruck<sup>13</sup> von  $\beta$ -Mn aus:

$$\frac{\Delta H_0^\circ}{T} - j = -R \ln p + C_{p,0} \ln T + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^{1003} (C_s - C_p(\alpha)) dT - \frac{\Delta H_u^\circ}{T} + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_{1003}^T (C_s - C_p(\beta)) dT, \quad (11)$$

- $C_{p,0}$ : temperaturunabhängiger Anteil der Molwärme des Gases,
- $C_s$ : temperaturabhängiger Anteil der Molwärme des Gases,
- $j$ : thermodynamische Dampfdruckkonstante.

Die rechte Seite von (11) wird als Sigma-Funktion bezeichnet. Sie stellt in einem  $\frac{1}{T}$ -Diagramm eine Gerade mit dem Anstieg  $\Delta H_0^\circ$  dar.

Einsetzen der Zahlenwerte liefert

$$\frac{\Delta H_0^\circ}{T} - j = -R \ln p - \frac{1480}{T} - 3,364 \ln T - 3,3 \cdot 10^{-4} T. \quad (12)$$

<sup>13</sup> G. Kortüm, Einführung in die Chemische Thermodynamik, S. 251, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1963.

Diese Art der Auswertung führt auf einen Wert von 67 500 cal/g-Atom für  $\Delta H_0^\circ$ .

Bei der Ermittlung von  $\Delta H_0^\circ$  nach dem 2. Wärme-Hauptsatz wird die Sublimationswärme für eine mittlere Temperatur (1300° K) aus dem Anstieg der  $\lg p - \frac{1}{T}$ -Kurve bestimmt und auf 0° K umgerechnet.

Tabelle 3. Sublimationswärme von Mn

Auswertung nach	$\Delta H_0^\circ$ cal/g-Atom	$\Delta H_{298}^\circ$ cal/g-Atom
2. Hauptsatz	67 460 $\pm$ 800	67 750 $\pm$ 800
3. Hauptsatz	67 800 $\pm$ 500	68 090 $\pm$ 500
Sigma-Funktion	67 500 $\pm$ 600	67 790 $\pm$ 600

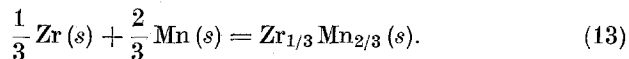
Einen Vergleich der Werte für  $\Delta H_{298}^\circ$  verschiedener Autoren zeigt Tab. 4.

Tabelle 4. Vergleich der Sublimationswärmern

Autor	Temperaturintervall, °K	$\Delta H_{298}^\circ$ cal/g-Atom
<i>Kelley et al.</i> (1946) <sup>14</sup>	1587—1987	68 220
<i>McCabe und Hudson</i> (1957) <sup>15</sup>	1075—1225	67 060
<i>Butler et al.</i> (1961) <sup>16</sup>	1075—1275	67 140
<i>Nesmeyanov</i> (1963) <sup>17</sup>	1210—1310	70 100
<i>Wiedemeier</i> (1964) <sup>5</sup>	1349—1428	69 300
<i>Bozmarev und Golubshov</i> (1966) <sup>6</sup>	1043—1158	68 430
<i>Spencer und Pratt</i> (1967) <sup>7</sup>	1250—1550	68 095
Diese Arbeit	1230—1370	68 090

### Zirkoniumdimanganid

Messungen des Dampfdruckes von Mn über  $ZrMn_2$  erlauben die Ermittlung der thermodynamischen Funktionen der Bildungsreaktion



<sup>14</sup> K. K. Kelley, B. F. Naylor und C. H. Shomate, Tech. Pap. Bur. Mines., Wash., Nr. 686 (1946).

<sup>15</sup> C. L. McCabe und R. G. Hudson, Trans. Metall. Soc. AIME **209**, 17 (1957).

<sup>16</sup> J. F. Butler, C. L. McCabe und H. W. Paxton, Trans. Metall. Soc. AIME **221**, 479 (1961).

<sup>17</sup> A. N. Nesmeyanov, Vapor Pressure of the Chemical Elements, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1963.

Der Dampfdruck  $p$  über  $ZrMn_2$  liefert nach

$$\Delta G_D = -RT \ln p \tag{14}$$

die freie Enthalpie der Dissoziationsreaktion

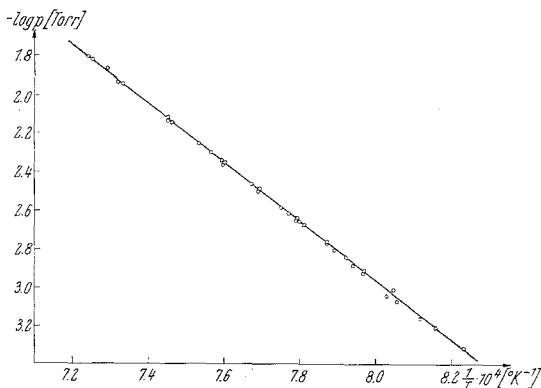
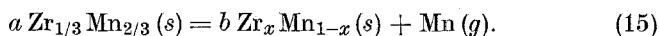


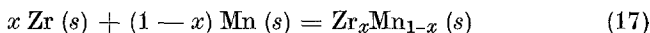
Abb. 2. Dampfdrucke über dem System  $ZrMn_2$ —( $\beta$ -Zr—Mn)-Mischkristall

Im Temperaturbereich von 1068—1468° K steht  $ZrMn_2$  mit einem etwa 5—10 Atomprozent Mn enthaltenden  $\beta$ -Zirkonium-Mischkristall im Gleichgewicht<sup>18</sup>. Die Zusammensetzung des Mischkristalls  $Zr_x Mn_{1-x}$  variiert mit der Temperatur und kann im untersuchten Temperaturbereich durch die Beziehung

$$x = 1,117 - 1,558 \cdot 10^{-4} T \quad (x = x_{Zr}) \tag{16}$$

wiedergegeben werden. Die stöchiometrischen Koeffizienten  $a = \frac{3x}{3x-1}$

und  $b = \frac{1}{3x-1}$  sind daher temperaturabhängig. Die freie Enthalpie  $\Delta G_{Mi}$  der Bildungsreaktion des Mischkristalls



kann auf folgende Weise ermittelt werden:

$$\Delta G_{Mi} = x \bar{\Delta G}_{Zr} + (1 - x) \bar{\Delta G}_{Mn}, \tag{18}$$

wobei

$$\bar{\Delta G}_i = RT \ln x_i + RT \ln f_i \tag{19}$$

<sup>18</sup> R. P. Elliot, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, McGraw-Hill Book Comp., New York, 1965.



ist und  $f_i$  den Aktivitätskoeffizienten der Komponente  $i$  in der Mischphase darstellt.

Sieht man die Mischphase näherungsweise als reguläre Lösung an, so ist die Konstante  $A$  im Ansatz

$$\Delta G_{Mi} = x RT \ln x + (1 - x) RT \ln (1 - x) + A x (1 - x)$$

aus dem gemessenen Mn-Druck über der Mischphase und dem Sublimationsdruck  $p_0$  von reinem Mn nach

$$RT \ln f_{Mn} = RT \ln \frac{p}{p_0 (1 - x)} = A x^2 \quad (20)$$

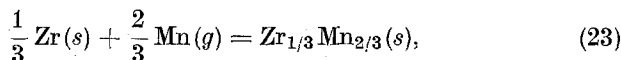
zu ermitteln. Mit bekanntem  $A$  ist  $\Delta \bar{G}_{Zr}$  gegeben durch

$$\Delta \bar{G}_{Zr} = RT \ln x + A (1 - x)^2. \quad (21)$$

Die Konstante  $A$  wurde für jede Meßtemperatur berechnet. Die freie Enthalpie  $\Delta G_S^\circ$  der Sublimationsreaktion von reinem Mn ist bestimmt durch

$$\Delta G_S^\circ = - RT \ln p_0. \quad (22)$$

Durch Kombination von (14), (18), (20), (21) und (22) erhält man für die freie Enthalpie  $\Delta G^\circ$  der Bildungsreaktion von  $Zr_{1/3}Mn_{2/3}(s)$  aus  $Zr(s)$  und  $Mn(g)$



$$\Delta G^\circ = -\frac{1}{a} \{ \Delta G_D - b \Delta G_{Mi} + b (1 - x) \Delta G_S^\circ \}. \quad (24)$$

Die Zersetzungsdrücke [Gl. (14)] sind in Tab. 5 und Abb. 2 angegeben. Ebenso findet man die  $\Delta G^\circ$ -Werte [Gl. (24)] in Tab. 5. Im untersuchten Temperaturbereich läßt sich  $\lg p$  durch die Beziehung

$$\lg p \text{ (Torr)} = -\frac{15239}{T} + 9,225 \quad (25)$$

darstellen.

Die Auswertung der Messungen zur Ermittlung von  $\Delta H_0^\circ$  der Reaktion (23) erfolgte nach dem 3. Hauptsatz, mit Hilfe der Sigma-Funktion und nach dem 2. Hauptsatz.

Die freie Enthalpie von festem Zirkonium wird mit Hilfe der  $C_p$ -Werte<sup>19</sup>

<sup>19</sup> R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson und Kenneth K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley and Sons, New York, 1963.

$$C_p(\alpha\text{-Zr}) = 5,661 + 2,15 \cdot 10^{-3} T - 25\,685 T^2, \quad (26)$$

$$C_p(\beta\text{-Zr}) = 4,859 + 1,606 \cdot 10^{-3} T \quad (27)$$

und der Umwandlungswärme  $\Delta H_u = 1040$  cal/g-Atom für die Umwandlung  $\alpha$ -Zr in  $\beta$ -Zr ( $T_u = 1143^\circ$  K) berechnet<sup>19</sup>. Für  $G_T^\circ$  ( $\beta$ -Zr) erhält man:

$$G_T^\circ(\beta\text{-Zr}) = H_0^\circ + 21,40 T - 0,803 \cdot 10^{-3} T^2 - 11,185 T \lg T + 1780 \quad (1143^\circ \leq T^\circ \text{ K} \leq 2125^\circ). \quad (28)$$

Da für die Verbindung  $Zr_{1/3}Mn_{2/3}$   $C_p$ -Werte nicht bekannt sind, wird  $C_p$  ( $Zr_{1/3}Mn_{2/3}$ ) näherungsweise additiv aus den Werten für  $\alpha$ -Mn und  $\alpha$ -Zr angesetzt und über den Existenzbereich dieser Modifikationen hinaus extrapoliert. Unter dieser Annahme erhält man für die freie Enthalpie von  $Zr_{1/3}Mn_{2/3}$

$$G_T^\circ(Zr_{1/3}Mn_{2/3}) = H_0^\circ + 30,996 T - 1,484 \cdot 10^{-3} T^2 - 13,093 T \lg T + \frac{16810}{T} - 706. \quad (29)$$

Tabelle 5

$T$ , °K	$-\lg p$ , Torr	$-\Delta G^\circ$ cal/g-Atom	$-\Delta H_0^\circ$ cal/g-Atom	$T$ , °K	$-\lg p$ , Torr	$-\Delta G^\circ$ cal/g-Atom	$-\Delta H_0^\circ$ cal/g-Atom
1215	3,321	23 036	49 085	1290	2,587	21 580	49 139
1225	3,213	22 823	49 074	1300	2,500	21 404	49 163
1231	3,160	22 737	49 109	1300	2,497	21 392	49 151
1240	3,071	22 568	49 122	1303	2,465	21 315	49 134
1243	3,013	22 403	49 017	1316	2,360	21 108	49 186
1246	3,045	22 579	49 254	1316	2,357	21 096	49 174
1254	2,928	22 277	49 114	1317	2,340	21 043	49 142
1254	2,920	22 247	49 083	1323	2,295	20 959	49 177
1259	2,890	22 221	49 158	1328	2,252	20 864	49 182
1262	2,847	22 109	49 106	1340	2,143	20 609	49 165
1267	2,810	22 054	49 152	1342	2,133	20 599	49 195
1270	2,765	21 932	49 090	1343	2,130	20 603	49 219
1270	2,771	21 956	49 114	1364	1,946	20 162	49 195
1280	2,680	21 775	49 133	1367	1,928	20 132	49 224
1282	2,665	21 750	49 149	1367	1,930	20 140	49 232
1283	2,650	21 709	49 127	1373	1,867	19 965	49 176
1284	2,643	21 698	49 137	1379	1,820	19 856	49 185
1287	2,620	21 659	49 158	1381	1,803	19 813	49 182

Die Auswertung nach dem 3. Wärme-Hauptsatz liefert die in Tab. 5 angegebenen Werte für  $\Delta H_0^\circ$  der Reaktion (23). Die nach der Methode

der Sigma-Kurve und nach dem 2. Wärme-Hauptsatz erhaltenen Ergebnisse zeigt Tab. 6.

Tabelle 6. Reaktionswärmen  $\Delta H_0^\circ$  der Reaktion (23)

Auswertung nach	$-\Delta H_0^\circ$ cal/Fgw.
2. Wärme-Hauptsatz	48 475 $\pm$ 1000
3. Wärme-Hauptsatz	49 150 $\pm$ 700
Sigma-Funktion	48 200 $\pm$ 800

Mit Hilfe der Sublimationswärme von Mn ergibt sich somit für die Bildungswärme von  $\text{Zr}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$  aus den festen Elementen ein Wert von  $\Delta H_0^\circ = -3,9 \pm 1,2$  kcal/g-Atom.

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. H. Nowotny, danken wir für wertvolle Diskussionen und für die Förderung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ.