

Thermodynamische Untersuchungen im System Gold—Cadmium*

Von

Kurt L. Komarek und Gerhard Stummerer

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 31. März 1971)

Thermodynamic Investigations in the Au—Cd-System

Liquid and solid alloys in the Au—Cd system were investigated between 60 and 90 at% Cd and 653°—873° K by the *emf* method, and thermodynamic properties were calculated. The activities of Cd exhibit strong negative deviations from ideal behavior. Partial molar enthalpies are negative and become less so with increasing temperature; partial molar entropies are positive and increase with increasing temperature. A consistent set of integral thermodynamic data for liquid solutions of the entire Au—Cd system at 1000° K were calculated using values taken from the literature. Activities for some solid Cd-rich phases were also obtained. From discontinuities in the *emf* vs. temperature curve temperatures of phase transitions were determined.

Flüssige und feste Legierungen im System Au—Cd wurden von 60 bis 90 At% Cd zwischen 653° und 873° K mit der *EMK*-Methode untersucht und thermodynamische Eigenschaften berechnet. Die Aktivitäten von Cd zeigen stark negative Abweichungen vom idealen Verhalten. Die partiellen molaren Enthalpien sind negativ und verschieben sich mit zunehmender Temperatur zu weniger negativen Werten, die partiellen molaren Entropien sind positiv und nehmen mit zunehmender Temperatur zu. Aus eigenen Werten und Literaturdaten wurden integrale thermodynamische Größen für die Schmelzen im gesamten System Au—Cd bei 1000° K berechnet. Für einige feste Cd-reiche Phasen wurden ebenfalls Aktivitäten erhalten und aus den Knickpunkten der *EMK*-Temperatur-Kurve Temperaturen von Phasenübergängen bestimmt.

Im Au—Cd-System konnten bisher mindestens 11 feste Phasen identifiziert werden. Das in Abb. 1 gezeigte Diagramm ist den Zusammen-

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

stellungen von *Hansen*¹ und von *Elliott*² entnommen, wobei auch die von *Shunk*³ vorgeschlagenen Änderungen berücksichtigt wurden. Unberücksichtigt blieben verschiedene martensitische Umwandlungen in der Gegend von 50 At% Cd bei tiefen Temperaturen⁴ und das Auftreten

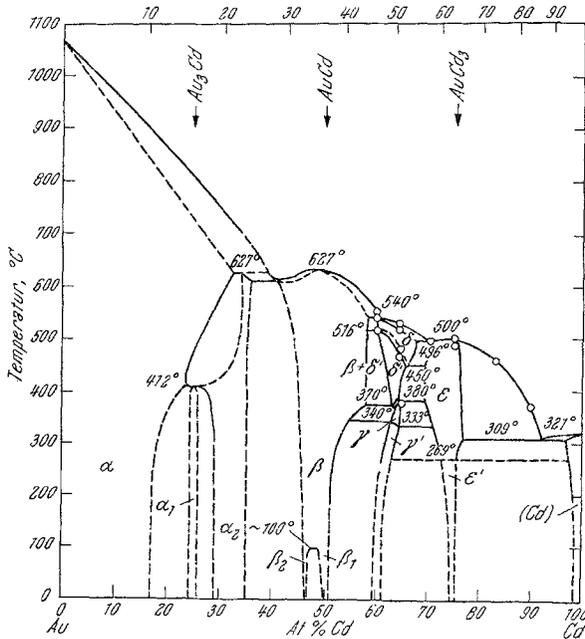


Abb. 1. Au—Cd, Phasendiagramm

einer Reihe von Stapelvarianten zwischen 25 und 34 At% Cd⁵. Erwähnenswert ist noch die Beobachtung von *Wasilewski*⁶, der die Liquiduskurve zwischen 33 und 55 At% Cd genau untersuchte und dabei ein Schmelzpunktminimum nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung AuCd und Schmelzpunktmaxima bei 47.5 und 50.8 At% Cd feststellte, die er durch das Auftreten verschiedener Defekte im Gitter erklärte.

¹ *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, S. 190. New York: McGraw-Hill. 1958.

² *R. P. Elliott*, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, S. 84. New York: McGraw-Hill. 1965.

³ *F. A. Shunk*, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, S. 66. New York: McGraw-Hill. 1969.

⁴ *B. Predel* und *W. Schwermann*, Z. Naturforsch. **22 a**, 1499 (1967).

⁵ *M. Hirabayashi*, *K. Hiraga*, *S. Yamaguchi* und *N. Ino*, J. Physic. Soc. Japan **27**, 80 (1969).

⁶ *R. J. Wasilewski*, J. Physic. Chem. Solids **29**, 51 (1968).

Thermodynamische Messungen wurden zwar sowohl an festen als auch an flüssigen Legierungen durchgeführt, doch fehlte bisher eine vollständige Zusammenfassung integraler Größen für die flüssigen Legierungen.

*Ölander*⁷ untersuchte feste Legierungen zwischen 16 und 76 At% Cd und 640°—870° K und 56—99 At% Cd und 520°—580° K mit der *EMK*-Methode. *Schneider* und *Schmid*⁸ unternahmen an vier Legierungsschmelzen Dampfdruckmessungen mittels der Taupunktmethode zwischen 46 und 90 At% Cd und 813°—1123° K. Enthalpieinhalte von AuCd zwischen 608°—1034° K⁹ und Bildungsenthalpien bei 723° K von festen Legierungen zwischen 7 und 76 At% Cd und von Schmelzen zwischen 88 und 99 At% Cd¹⁰ wurden kalorimetrisch bestimmt. *Ölanders* Resultate⁷ wurden von *Terpilowski* und *Trzebiatowski*¹¹ mit Hilfe der statistischen Theorie geordneter Mischphasen von *Wagner* und *Schottky*¹² analysiert. Alle diese Ergebnisse wurden kritisch ausgewertet und zusammengefaßt¹³.

*Herasymenko*¹⁴ untersuchte feste Legierungen zwischen 5 und 30 At% Cd mittels der isopiesticischen Methode. *Bonnier* und *Durand*¹⁵ berichteten über einige *EMK*-Messungen an flüssigen Legierungen zwischen 72 und 84 At% Cd und zwischen den Liquidustemperaturen und 923° K. Flüssige und feste Legierungen mit 8 bis 32 At% Cd und von 820° bis 1330° K wurden nach der Taupunktmethode untersucht¹⁶. *Bartha* und *Alexander*¹⁷ bestimmten thermodynamische Aktivitäten von Cd in festen Legierungen von 5 bis 60 At% Cd und 670°—1000° K durch isopiesticische Messungen. *Elliott* und Mitarb.^{18–20} wendeten die isopiesticische Waage an, um Aktivitäten in flüssigen Legierungen zwischen 30 und 40 At% Cd und 64 und 99.5 At% Cd bei Temperaturen zwischen 939° und 1037° K zu messen. Schmelzen zwischen 97.9 und 99.9 At% Cd wurden mit der *EMK*-Methode untersucht²¹. Kürzlich

⁷ A. *Ölander*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3819 (1932).

⁸ A. *Schneider* und H. *Schmid*, Z. Elektrochem. **48**, 627 (1942).

⁹ O. *Kubaschewski*, Z. physik. Chem. A **192**, 292 (1943).

¹⁰ O. J. *Kleppa*, J. Physic. Chem. **60**, 858 (1956).

¹¹ J. *Terpilowski* und W. *Trzebiatowski*, Archiwum Hutnictwa **3**, 97 (1958).

¹² C. *Wagner* und W. *Schottky*, Z. physik. Chemie **B 11**, 163 (1930).

¹³ R. *Hultgren*, R. L. *Orr*, P. D. *Anderson* und K. K. *Kelley*, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. New York: Wiley. 1963.

¹⁴ P. *Herasymenko*, Final Technical Report (Contract DA-30-069-ORD-1004), Eng. Res. Div., New York Univ. (1955).

¹⁵ E. *Bonnier* und F. *Durand*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **256**, 1772 (1963).

¹⁶ J. D. *Filby* und J. N. *Pratt*, Trans. Farad. Soc. **60**, 1934 (1964).

¹⁷ L. J. *Bartha* und W. A. *Alexander*, Canad. J. Chem. **43**, 2319 (1965).

¹⁸ G. R. B. *Elliott*, C. C. *Herrick*, J. F. *Lemons* und P. C. *Nordine*, Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-3526 (1966).

¹⁹ G. R. B. *Elliott*, D. R. *Conant*, H. S. *Swofford*, Jr., und B. L. *Houseman*, in: High Temperature Technology. London: Butterworth. S. 511. 1969.

²⁰ G. R. B. *Elliott*, C. C. *Herrick*, J. F. *Lemons* und P. C. *Nordine*, High Temp. Science **1**, 58 (1969).

²¹ B. L. *Houseman* und G. R. B. *Elliott*, Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-4031 (1967). J. Electrochem. Soc. **116**, 1363 (1969).

wurde die Bildungsenthalpie von festen AuCd bei Zimmertemperatur kalorimetrisch bestimmt²².

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden flüssige und zum Teil auch feste Legierungen im Bereich von 60 bis 90 At% Cd zwischen 653° und 873° K mit der *EMK*-Methode untersucht. Es wurde eine Konzentrationskette mit einer KCl—LiCl—CdCl₂-Salzschmelze als Elektrolyt verwendet und die zwischen einer reinen Cd-Elektrode und einer Cd—Au-Elektrode auftretende *EMK* gemessen. Daraus wurden Aktivitäten und partielle molare thermodynamische Größen berechnet und integrale Größen für das gesamte Au—Cd-System unter Heranziehung von Literaturwerten bestimmt.

Experimenteller Teil

Cadmium hatte eine Reinheit von 99.999% (Fa. Koch-Light Lab., Ltd., England) und Gold eine solche von 99.99% (Fa. Ögussa, Wien). Die Salze LiCl und KCl waren p. A. Präparate von E. Merck, Darmstadt, und CdCl₂ · 2½ H₂O war eine p. A. Substanz von Fa. Riedel de Haën, Seelze. Argon mit 99.5% (Fa. Aga, Wien) wurde über Ti-Schwamm, der auf 900° C erhitzt wurde, geleitet, um reaktive Gase wie O₂, N₂ und H₂O zu entfernen. Cd wurde durch Feilen von Oberflächenoxid befreit, unter Ar aufgeschmolzen und durch Glaswolle filtriert. Die Legierungen wurden aus den Reinmetallen hergestellt, die auf einer Halbmikrowaage (Fa. Sartorius; Genauigkeit ± 0.02 mg) abgewogen wurden. Die eingewogenen Metalle wurden in Quarzampullen unter Argon mehrere Stunden bei 700° C erhitzt und die Schmelze durch wiederholtes kräftiges Schütteln homogenisiert.

CdCl₂ · 2½ H₂O wurde durch 8stdg. Erhitzen auf 300° C entwässert, KCl und LiCl wurden getrennt im Exsicc. über P₂O₅ vorgetrocknet. Die gut durchgemischten Salze (41.2 Mol% KCl, 58.1 Mol% LiCl, 0.7 Mol% CdCl₂) wurden in einer Salzsäurereinigungsvorrichtung unter Ar aufgeschmolzen, Chlor zum Entfernen von H₂O, OH⁻ und O²⁻ durchgeleitet²³, die Schmelze durch Ar von überschüss. Chlor befreit, durch eine Glasfritte filtriert und in einer Ampulle abgeschmolzen. Der Elektrolyt wurde erst unmittelbar vor Gebrauch der Ampulle entnommen und unter Ar in die Meßzelle gebracht. Die Schmelze war immer klar und farblos und die Glasoberfläche der Zelle blieb auch bei einer Versuchsdauer von mehr als drei Wochen glatt und unangegriffen.

Für die Messungen wurde die in einigen Details veränderte²⁴ Meßzelle nach *Geffken, Komarek* und *Miller*²⁵ verwendet (Abb. 2). Sie besteht aus einem Pyrexrohr von 50 mm Durchmesser und 700 mm Länge, das unten geschlossen ist und oben über einen wassergekühlten Schliff mit einem fünf-fach durchbohrten Messingflansch versehen ist. Durch vier der mit O-Ringen

²² *B. Jakuszewski, J. I. Grabowski* und *S. Partyka*, *Roczniki Chem.* **44**, 1025 (1970).

²³ *D. L. Maricle* und *D. N. Hume*, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 354 (1960).

²⁴ *E. Hayer*, Dissertation Univ. Wien (1970).

²⁵ *R. Geffken, K. L. Komarek* und *E. Miller*, *Trans. AIME* **239**, 1153 (1967).

versehenen Bohrungen sind die Elektrodenzuleitungen eingeführt und durch die fünfte mittlere Bohrung ist das Thermoelementschutzrohr eingebracht. Die Elektrodenzuleitungen bestehen aus Glaskapillaren mit eingeschmolzenen Molybdändrähten, die unten 5 mm und oben 100 mm herausragen.

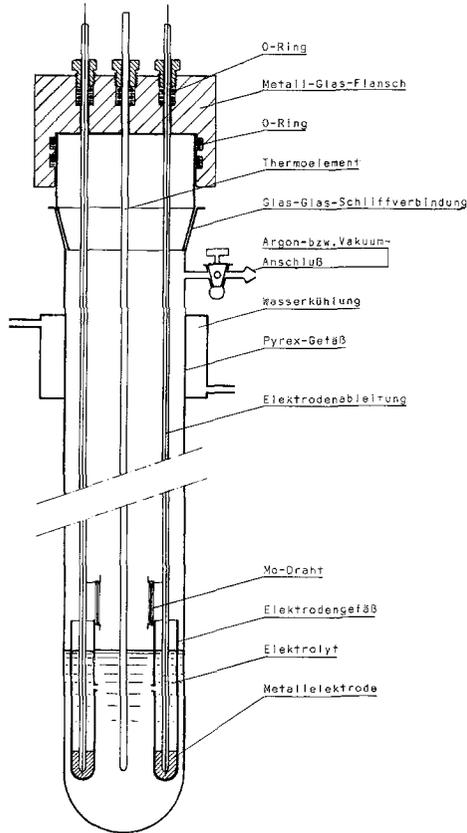


Abb. 2. EMK-Meßzelle

Am unteren Ende der Kapillaren sind für die Aufnahme der Legierungen 100 mm lange, seitlich in halber Höhe mit kleinen Öffnungen versehene Pyrexeprouvetten mit Häkchen an Molybdändraht befestigt. Obwohl jede Elektrode für sich vertikal verschiebbar war, konnte die Zelle bis 10^{-4} Torr evakuiert werden und wies 24 Stdn. später noch immer ein Vak. von 10^{-3} Torr auf.

Die Temperatur wurde mit Nickel/Chromnickel-Thermoelementen gemessen, die wiederholt in situ gegen Cd und Zn (beide 99.999%) geeicht wurden. Die Meßzellen waren in einem zur Aufnahme der Zellen mit Bohrungen versehenen 380 kg schweren Zylinder aus rostfreiem und antimagnetischem Edelstahl (Fa. Böhler, Kapfenberg) untergebracht, der mittels dreier Stromkreise aus nicht induktiv gewickeltem Widerstandsdraht beheizt wurde. Die Temperatur wurde über ein Platinwiderstandsthermometer mit

einem Thyristor mit Zeitplangeber geregelt, dessen Ansprechempfindlichkeit 0.02°C betrug. Die Anlage enthielt zusätzlich zwei Bitric-Regler, die bei Ausfall des Thyristorreglers die Temperaturkontrolle übernahmen. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ über 24 Stdn. und $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ über 3 Stdn. im Bereich von 100° bis 600°C . Ein horizontaler Temperaturgradient konnte nicht beobachtet werden, der vertikale betrug höchstens $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$.

Die Spannung des Thermoelements und die drei *EMK*-Werte der reinen Cd-Elektrode gegen jede der drei Legierungselektroden wurden während eines Experimentes kontinuierlich als eine Funktion der Zeit mittels einer neuen Meßanordnung aufgezeichnet, die allgemein die laufende Messung und Registrierung kleiner Spannungen ermöglicht. Sie wird hier nur ganz kurz skizziert, da eine spätere Veröffentlichung²⁶ darüber berichten soll. Die zu registrierende Spannung wird einem 100teiligen Präzisionsstufenpotentiometer (P10, Fa. Croydon Ltd., London) zugeführt und die beiden ersten Zehnerpotenzen der Spannung mittels einer durch ein Konstantspannungsgerät (Harrison 6101 A DC-Power Supply, Fa. Hewlett-Packard, USA) erzeugten Referenzspannung kompensiert. Die kompensierte Spannung wird dem ersten Kanal eines Zweifachschreibers (Servogor 2, Fa. Goerz, Wien) zur Aufzeichnung zugeführt, die nach der Kompensation verbleibende Restspannung wird vom zweiten Kanal, dessen Meßbereich um zwei Zehnerpotenzen empfindlicher eingestellt ist, registriert. Mittels eines Servomotors wurde das Stufenpotentiometer automatisch rück- bzw. vorgeschaltet, sobald Meßbereichüberschreitungen des Schreibers eintraten, so daß die Spannungen fortlaufend aufgezeichnet werden konnten. Durch ein Schrittschaltwerk wurden alle vier zu messenden Spannungen abwechselnd an die Meßeinrichtung angelegt und auf $\pm 6\ \mu\text{V}$ genau registriert.

Zu Beginn eines Experiments wurden die Elektrodenzuleitungen aus Mo in wäbr. NaOH anodisch von Oberflächenoxiden befreit. Die Meßzelle wurde zunächst bei 200°C im Hochvak. ausgeheizt und die Elektrodenmetalle und der Salzelektrolyt unter strömenden Ar eingefüllt. Die Zelle wurde mehrmals mit Ar gespült und dann auf 250 Torr evakuiert. Das Eintauchen der Elektroden erfolgte erst nach Aufschmelzen des Salzes unter häufigem Schütteln, damit der Elektrolyt schnell durch die Öffnungen der Elektrodengefäße drang und so die Verdampfung der Metalle verhinderte. Die Zelle wurde zur Gleichgewichtseinstellung auf 600°C erhitzt. Spätestens nach 24 Stdn. blieben die *EMK*-Werte innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Die Meßzellen wurden dann mit 12°C pro Stde. bei gleichzeitigem Registrieren von *EMK* und Temperatur bis 370°C abgekühlt und dann mit der gleichen Geschwindigkeit aufgeheizt. Bei mehrmaliger Wiederholung des Vorganges ergab sich im ungünstigsten Fall eine Reproduzierbarkeit der *EMK*-Werte von $\pm 250\ \mu\text{V}$. In Abständen von 30°C wurden Messungen bei konstanter Temp. durchgeführt. Die dabei ermittelten Werte stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den Messungen bei langsam veränderlicher Temp. überein.

Auf die Analyse der Legierungen wurde verzichtet, da bei ähnlichen Untersuchungen im Cd—Bi-System²⁷ gefunden wurde, daß die Zusammensetzung der Legierungen auch nach mehrwöchigen Versuchen innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0.1\ \text{At}\%$ mit der Einwaage übereinstimmte.

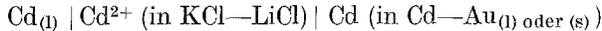
²⁶ E. Hayer und G. Stummerer, Veröffentlichung in Arbeit, Universität Wien.

²⁷ G. Stummerer, Dissertation Univ. Wien (1971).

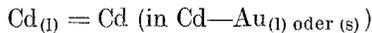
Aus den Abweichungen der Meßanordnung von $\pm 6 \mu\text{V}$ resultiert ein relativer Fehler der partiellen molaren freien Enthalpie, ΔG_{Cd} , von $\pm 0.3 \text{ cal}$. Die absolute Genauigkeit der ΔG_{Cd} -Werte ist durch die Reproduzierbarkeit der *EMK*-Werte ($\pm 250 \mu\text{V}$) mit $\pm 12 \text{ cal}$ begrenzt. Für $\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$ ergibt sich ein Fehler von $\pm 0.06 \text{ cal/gAtom} \cdot \text{grad}$ und für $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ ein solcher von $\pm 30 \text{ cal}$. Der Fehler der durch *Gibbs—Duhem*-Integrationen gewonnenen partiellen Werte von Au und der daraus berechneten integralen Werte kann nicht abgeschätzt werden, da dazu auch Literaturwerte herangezogen wurden.

Ergebnisse und Diskussion

Thermodynamische Eigenschaften flüssiger und fester Au—Cd-Legierungen wurden im Bereich von 60 bis 90 At% Cd zwischen 653° und 873° K mittels der *EMK*-Methode bestimmt. In der dabei verwendeten reversiblen Zelle



wurden die *EMK*-Werte, E , für die Zellreaktion



gemessen und die interessierenden thermodynamischen Größen auf Grund folgender Gleichungen (mit $n = 2$) berechnet:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Cd}} = RT \ln a_{\text{Cd}} = RT \ln (\gamma_{\text{Cd}} N_{\text{Cd}}) = -n F E \quad (1)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Cd}} = -(\delta \Delta \bar{G}_{\text{Cd}} / \delta T)_p = n F dE/dT \quad (2)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Cd}} = \Delta \bar{G}_{\text{Cd}} + T \Delta \bar{S}_{\text{Cd}} = -n F (E - T dE/dT) \quad (3)$$

$$\Delta \bar{C}_{p, \text{Cd}} = [\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}(T_2) - \Delta \bar{H}_{\text{Cd}}(T_1)] / (T_2 - T_1) \quad (4)$$

Unter Zuziehung von Literaturwerten^{16, 20} für goldreiche Au—Cd-Legierungen wurden durch *Gibbs—Duhem*-Integrationen a_{Au} und $\Delta \bar{H}_{\text{Au}}$ erhalten und ΔG , ΔH und ΔS berechnet:

$$\Delta G = N_{\text{Cd}} \Delta \bar{G}_{\text{Cd}} + N_{\text{Au}} \Delta \bar{G}_{\text{Au}} \quad (5)$$

$$\Delta H = N_{\text{Cd}} \Delta \bar{H}_{\text{Cd}} + N_{\text{Au}} \Delta \bar{H}_{\text{Au}} \quad (6)$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T \quad (7)$$

Die Integration der Aktivitäten wurde über die α -Funktion durchgeführt²⁸, da diese, gegen N_{Cd} aufgetragen, eine Kurve ergibt, die in allen Punkten endlich und somit einfach zu integrieren ist:

²⁸ L. S. Darken und R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals*, S. 264. New York: McGraw-Hill. 1953.

$$\alpha_{\text{Cd}} = \ln \gamma_{\text{Cd}} / (1 - N_{\text{Cd}})^2 \quad (8)$$

$$\ln \gamma_{\text{Au}} = -\alpha_{\text{Cd}} N_{\text{Au}} N_{\text{Cd}} - \int_{N_{\text{Au}}=1}^{N_{\text{Au}}=N_{\text{Au}}} \alpha_{\text{Cd}} dN_{\text{Au}} \quad (9)$$

Die Meßwerte und die thermodynamischen Funktionen von Cd in flüssigen Legierungen bezogen auf reines flüssiges Cd sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Aktivitäten von Cd bei 873° K sind in Abb. 3 angegeben und zeigen eine starke negative Abweichung vom idealen Verhalten. Die ebenfalls eingezeichneten und für 873° K korrigierten Werte von *Elliott*²⁰,

Tabelle 1. Thermodynamische Funktionen von Cd im System Au—Cd (Standardzustand: Cd_(l))

N_{Cd}	T , °C	EMK , µV	dE/dT µV/°C	a_{Cd}	$\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$, cal/ gAtom · grad	$\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$, cal/ gAtom	$\Delta C_{p, \text{Cd}}$, cal/ gAtom · grad
0.600	600	59 880	7.24	0.2035	0.33	-- 2470	1.2 ₅
	560	59 621	5.96	0.1899	0.28	-- 2520	
0.650	600	44 340	9.80	0.3079	0.45	-- 1648	2.0 ₈
	560	43 940	7.67	0.2940	0.35	-- 1731	
0.700	600	31 567	12.77	0.4321	0.60	-- 941	2.4 ₄
	560	31 138	9.09	0.4200	0.42	-- 1087	
	500	30 635	6.39	0.3986	0.30	-- 1185	
0.750	600	22 153	14.02	0.5549	0.65	-- 457	1.2 ₆
	560	21 580	11.80	0.5481	0.54	-- 542	
	500	20 946	10.73	0.5332	0.50	-- 583	
0.832	600	9 738	8.58	0.7719	0.40	-- 104	0.7 ₈
	560	9 415	7.08	0.7693	0.33	-- 162	
	500	8 974	5.83	0.7638	0.27	-- 206	
	460	8 731	5.83	0.7585	0.27	-- 206	
0.900	600	4 522	7.15	0.8867	0.33	+ 79	0.6 ₅
	560	4 232	6.22	0.8888	0.29	+ 44	
	500	3 910	6.03	0.8892	0.28	+ 35	
	460	3 651	6.01	0.8908	0.21	-- 12	

von *Schneider* und *Schmid*⁸, von *Bonnier* und *Durand*¹⁵ und von *Filby* und *Pratt*¹⁶ stimmen im allgemeinen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit gut überein. Zwischen 0 und 55 At% Cd beziehen sich die Werte auf unterkühlte Schmelzen. *Elliott* und Mitarb.²⁰ führten ihre Untersuchungen mit einer isopiestic Waage durch, die eine quasi-kontinuierliche Konzentrationsänderung der untersuchten Legierungen erlaubt und mit der Änderungen der Zusammensetzung von 1 in 100 000 und Änderungen der Aktivität von 1 in 10 000 erfaßbar sind. Sie fanden

Neigungsänderungen und Unstetigkeitsstellen im Aktivitätsverlauf, die sie mit der Bildung von Clustern, wie Cd_9Au , Cd_5Au und Cd_9Au_2 , in Zusammenhang brachten. Auch die von *Houseman* und *Elliott*²¹ aus *EMK*-Messungen erhaltene Aktivitätskurve zeigt eine Unstetigkeit, doch traten bei diesen Messungen Schwierigkeiten durch die Löslichkeit

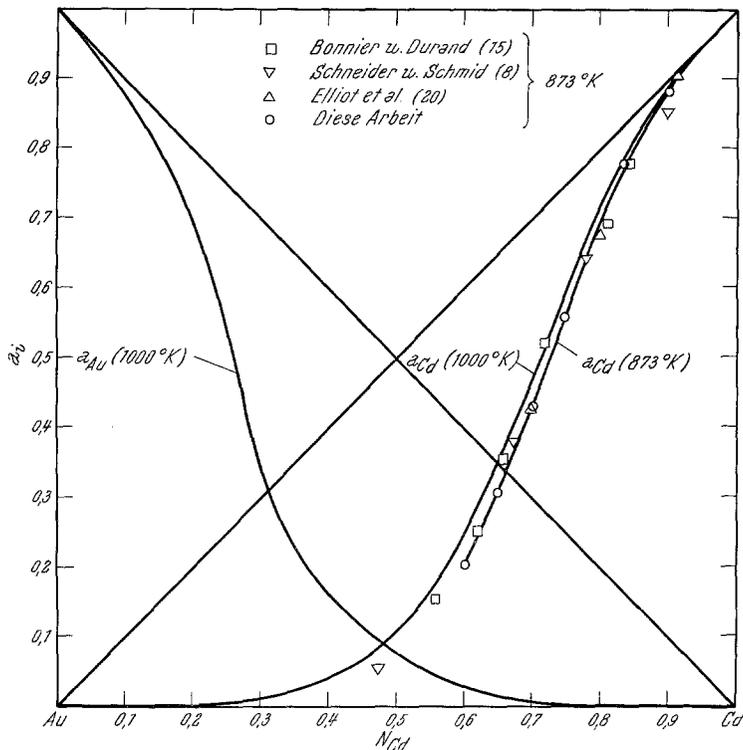


Abb. 3. Aktivitäten in flüssigen Au—Cd-Legierungen

von Cd im reinen CdJ_2 -Elektrolyten auf, so daß eine eindeutige Festlegung von n in Gl. (1) nicht möglich war. Das Auftreten solcher Unstetigkeiten konnte bei den hier vorliegenden Resultaten natürlich nicht beobachtet werden, da die Konzentrationsintervalle zwischen den einzelnen Legierungen zu groß waren, jedoch stehen die Beobachtungen von *Elliott* und seinen Mitarb. nicht im Widerspruch zu unseren Resultaten.

Die partielle molare Entropie des Cd in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zeigt Abb. 4. Die eigenen Werte bei 873° K liegen bis 70 At% nahe der strichlierten Kurve für die ideale partielle molare Entropie, ΔS_i^{id} , und fallen dann mit abnehmendem Cd-Gehalt zu tieferen Werten ab. Bei 90 At% Cd ist ein schwaches und bei 75 At% Cd

ein stärkeres Maximum angedeutet. Mit abnehmender Temperatur ist eine geringe, aber eindeutige Verschiebung zu niedrigeren Werten feststellbar. Die Punkte von *Bonnier* und *Durand*¹⁵ liegen bei gleicher Temperatur etwas höher und weisen ebenfalls ein Maximum bei 75 At%

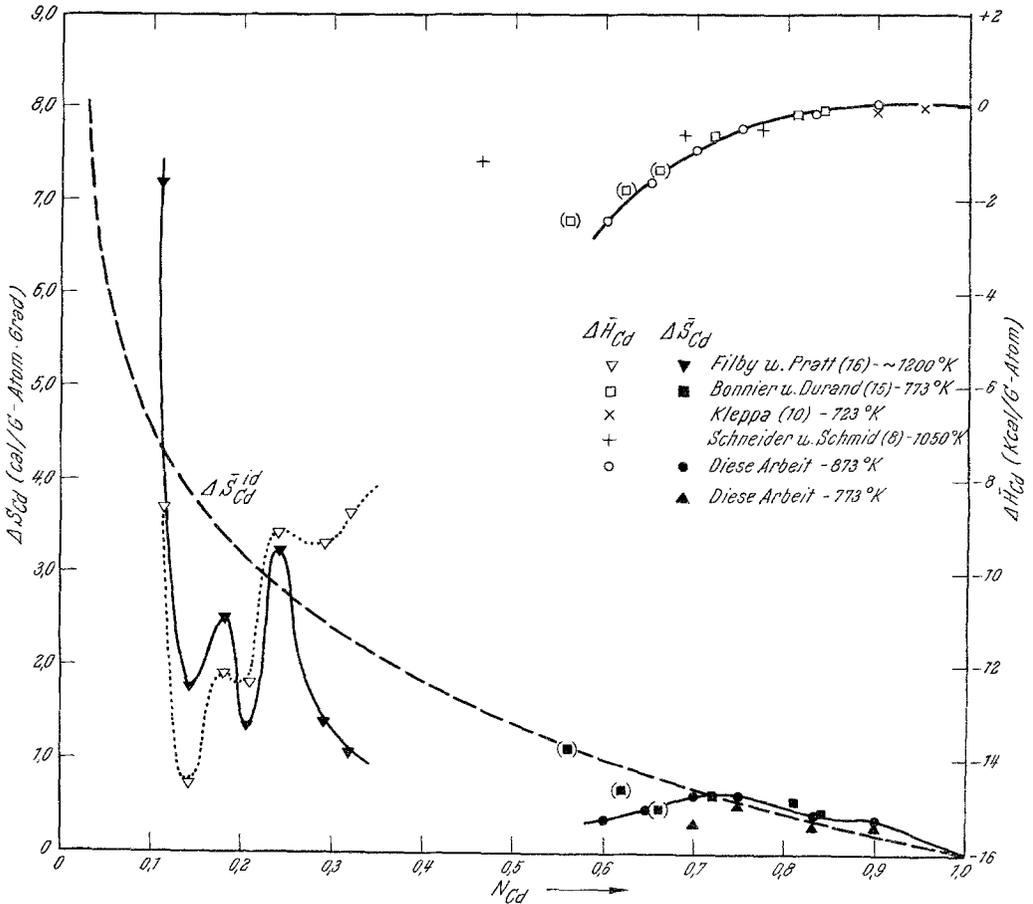


Abb. 4. Partielle molare Entropien und Enthalpien von Cd in flüssigen Au—Cd-Legierungen

Cd auf. Da es sich bei den drei Cd-ärmsten Punkten um extrapolierte Werte handelt, ist dem Anstieg der Werte wenig Gewicht beizumessen. Die Ergebnisse von *Filby* und *Pratt*¹⁶ wurden zwar bei höheren Temperaturen erhalten, doch ist in erster Näherung die Temperaturabhängigkeit der partiellen molaren Entropie vernachlässigbar. Die Kurve zeigt scharfe Maxima und Minima und fällt dann mit zunehmendem Cd-Gehalt zu Werten ab, die deutlich unterhalb der $\Delta \bar{S}_i^{id}$ -Kurve liegen. Auch die

$\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$ -Werte der festen Au—Cd-Legierungen zwischen 8 und 25 At% Cd zeigen¹⁶ eine Reihe von Extremwerten, doch ließen *Filby* und *Pratt* die Frage offen, ob diese Fluktuationen auf thermische Effekte zurückzuführen sind, die auf Abweichungen vom *Neumann—Kopp*-Verhalten beruhen, oder ob sie statistischen Ursprungs sind und auf die Ausbildung gewisser Ordnungszustände hinweisen. Jedenfalls deutet das ähnliche Verhalten der flüssigen Schmelzen darauf hin, daß möglicherweise verschiedene bevorzugte Anordnungen von Atomen („Cluster“) auftreten, die sich deutlich von einer rein statistischen Verteilung unterscheiden.

Die partiellen molaren Enthalpien von Cd, $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ (Abb. 4) sind zwischen 100 und 85 At% Cd von Null kaum verschieden und fallen dann mit zunehmender Goldkonzentration stark gegen negative Werte ab. Mit zunehmender Temperatur ist eine geringe, aber eindeutige Verschiebung nach weniger negativen Werten feststellbar (Tab. 1). Aus diesen Verschiebungen wurden über den gemessenen Temperaturbereich durchschnittliche partielle molare Wärmekapazitäten, $\Delta \bar{C}_{p, \text{Cd}}$ nach Gl. (4) berechnet, die ebenfalls in Tab. 1 angeführt sind. Obwohl diese Werte mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet sind, weisen sie doch zumindestens für die Cd-reichen Legierungen auf eine positive Abweichung der ΔC_p -Kurve von der *Neumann—Kopp*-Geraden hin. Die Übereinstimmung der $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ -Werte mit den Ergebnissen von *Kleppa*¹⁰ und *Bonnier* und *Durand*¹⁵ ist gut, doch weichen im letzteren Fall auch hier wieder die extrapolierten Punkte (\square) von der Kurve ab. Die Werte von *Schneider* und *Schmid*⁸ sind eindeutig zu niedrig und wurden weiters nicht berücksichtigt. Die $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ -Kurve von *Filby* und *Pratt*¹⁶ zeigt einen etwas unregelmäßigen Verlauf, doch ist es nicht möglich zu entscheiden, ob diesen Fluktuationen eine reale Bedeutung zukommt.

Die integralen thermodynamischen Funktionen wurden für eine mittlere Temperatur von 1000° K, bezogen auf die flüssigen Reinkomponenten als Standardzustand, berechnet und sind in Abb. 5 und Tab. 2 angeführt. Zwischen 0 und 30 At% Cd beziehen sich diese Daten auf unterkühlte Schmelzen. Die eigenen $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ -Werte wurden mittels der $\Delta \bar{C}_{p, \text{Cd}}$ -Werte für 1000° K korrigiert und mit einer durch die Punkte von *Filby* und *Pratt* gelegten Kurve verbunden, wobei die Fluktuationen nicht berücksichtigt wurden. Der $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ -Wert von -8610 cal/gAtom bei $N_{\text{Cd}} = 0.111$ wurde nicht einbezogen und für die Kurve ein Endwert für unendlich verdünnte Schmelzen von $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}} = -14\,500$ cal/gAtom angenommen. Dies erwies sich als notwendig, um eine Übereinstimmung mit dem von *Kubaschewski*⁹ angegebenen integralen Wert bei $N_{\text{Cd}} = 0.5$ zu erzielen. Die Korrektur scheint auch im Vergleich mit der $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ -

Kurve für feste Au—Cd-Legierungen¹⁶ gerechtfertigt. Trotz einiger Streuung zeigen nämlich diese Werte ein normales Verhalten und keine abrupte Abweichung auf weniger negative Werte für verdünnte Lösungen.

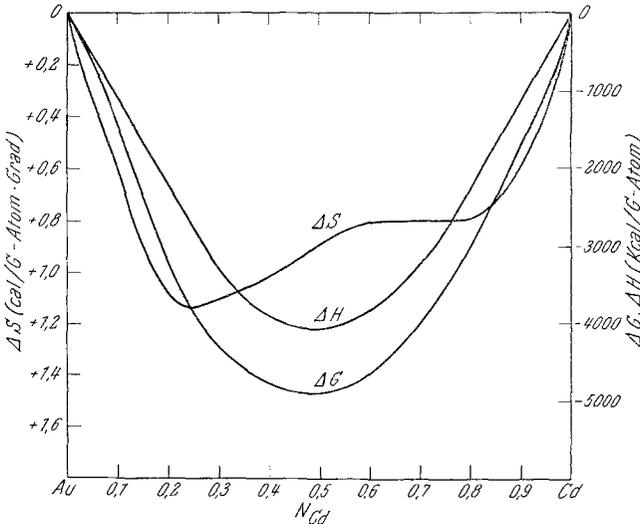


Abb. 5. Integrale Größen in flüssigen Au—Cd-Legierungen bei 1000° K

Partielle molare Enthalpien von Cd aus der gemittelten Kurve sowie die durch *Gibbs—Duhem*-Integration erhaltenen $\Delta \bar{H}_{\text{Au}}$ -Werte stehen ebenfalls in Tab. 2. Die $\Delta \bar{H}_{\text{Au}}$ -Werte zwischen 90 und 100 At% Cd sind um 2500 cal weniger negativ als die aus kalorimetrischen Messungen bei 723° K berechneten Werte¹³. Da aber $\Delta \bar{C}_{p, \text{Au}}$ höchstwahrscheinlich ebenfalls positiv ist, würde eine Temperaturkorrektur von beinahe 300° K diesen

Tabelle 2. Thermodynamische Funktionen flüssiger Au—Cd-Legierungen bei 1000° K (Standardzustand: Au_(l), Cd_(l))

N_{Cd}	a_{Cd}	a_{Au}	$\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ cal/gAtom	$\Delta \bar{H}_{\text{Au}}$ cal/gAtom	ΔG cal/gAtom	ΔH cal/gAtom	ΔS cal/gAtom · grad
0.1	0.0003	0.88	— 8 600	0	— 1400	— 800	0.6
0.2	0.001	0.72	— 12 100	+ 300	— 3300	— 2200	1.1
0.3	0.007	0.37	— 8 700	— 900	— 4300	— 3200	1.1
0.4	0.034	0.17	— 6 200	— 2 300	— 4800	— 3900	1.0
0.5	0.10	0.07	— 4 100	— 4 100	— 4900	— 4100	0.9
0.6	0.24	0.02	— 2 200	— 6 500	— 4700	— 3900	0.8
0.7	0.45	0.006	— 600	— 9 400	— 4000	— 3200	0.8
0.8	0.72	0.002	— 100	— 10 800	— 3000	— 2300	0.8
0.9	0.88	0.0006	— 0	— 11 400	— 1700	— 1100	0.6

Tabelle 3. Phasengrenzen im System Au—Cd

Temperatur, °C	Phasengrenze	Temperatur, °C	Phasengrenze
	$N_{\text{Cd}} = 0.60$		$N_{\text{Cd}} = 0.70$
562	$L/(L + \beta)$	498	$L/(L + \varepsilon)$
538	$(L + \beta) \rightleftharpoons \delta$		$N_{\text{Cd}} = 0.75$
517	$\delta/(\delta + \delta')$	495	$L/(L + \varepsilon)$
	$N_{\text{Cd}} = 0.65$	494	$(L + \varepsilon)/\varepsilon$
525	$L/(L + \delta)$		$N_{\text{Cd}} = 0.832$
515	$(L + \delta)/\delta$	453	$L/(L + \varepsilon)$
468	$\delta/(\delta + \delta')$		$N_{\text{Cd}} = 0.90$
455	$(\delta + \delta')/\delta'$	372	$L/(L + \varepsilon)$
376	$\delta' + \varepsilon \rightleftharpoons \gamma$		

Tabelle 4. Thermodynamische Eigenschaften von Cd in festen Au—Cd-Legierungen (Standardzustand: Cd_(s))

N_{Cd}	Aktivitäten				
	0.5998	0.6501	0.7003	0.7498	0.8320
773° K	0.1660 $(\beta + \delta')/\delta'$	0.2359 δ			
748° K	0.1654 $\beta + \delta'$	0.2341 δ	0.2708 $\delta + \varepsilon$	0.5022 ε	
700° K	0.1620 (0.163) $\beta + \delta'$	0.2220 (0.213) $\delta'/(\delta' + \varepsilon)$	0.2212 (0.213) ε	0.4680 (0.484) ε	0.6830 (0.669) $L + \varepsilon$
638° K	0.1471 $\beta + \gamma$	0.1682 $\gamma + \varepsilon$	0.1682 $(\gamma + \varepsilon)/\varepsilon$	0.3651 ε	0.8301 $L + \varepsilon$

Partielle Molare Enthalpien (cal/gAtom)

	— 365 (— 260)	— 312 —	— 4100 (— 4260)	— 2740 (— 1600)	+ 2840 (+ 1530)
Phase (N_{Cd})	$\beta(0.577)$	$\delta(0.6501)$	$\varepsilon(0.695)$	$\varepsilon(0.7498)$	$\varepsilon(0.761)$
Temperatur (°K)	650—773	750—773	640—750	640—750	640—700

Unterschied beträchtlich verringern und die Übereinstimmung verbessern.

Aktivitätswerte aus Tab. 1, und solche von *Elliott*²⁰ und von *Filby* und *Pratt*¹⁶ wurden mittels der $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ -Werte für 1000° K korrigiert und dann nach Gl. (8) integriert. Sowohl a_{Cd} als a_{Au} sind in Abb. 3 und Tab. 2

gezeigt. Aus den daraus abgeleiteten freien Mischungsenthalpien ΔG und den ΔH -Werten wurden die in Tab. 3 und Abb. 2 gezeigten Mischungsentropien, ΔS , berechnet. Die ΔS -Werte sind durchwegs positiv, doch zeigen sie zwischen ungefähr 20 und 80 At% Cd Abweichungen von einer Parabel zu weniger positiven Werten. Die Abweichungen sind am größten zwischen 50 und 60 At% Cd und können dadurch erklärt werden, daß in diesen Schmelzen gewisse Ordnungszustände existieren und daß daher die Anordnung der Atome beträchtlich von einer rein statistischen Verteilung abweicht.

Die *EMK*-Messungen wurden im allgemeinen beim Abkühlen bis ungefähr 650° K fortgesetzt. Beim Überschreiten der Liquiduskurve und bei anderen Phasenübergängen änderten sich die *EMK*-Werte sprunghaft innerhalb eines engen Temperaturbereiches von $\pm 1^\circ$ C. Die durch diese Knickpunkte angezeigten Phasenübergänge sind in Tab. 3 zusammengefaßt und in Abb. 1 als Punkte eingezeichnet. Die Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten^{1, 2}. Aus den *EMK*-Werten mit festen Legierungselektroden wurden Aktivitäten und partielle molare Enthalpien berechnet, bezogen auf festes Cd als Standardzustand. Jeweils unter dem berechneten Wert ist die Phasenzusammensetzung der Legierung bei der entsprechenden Temperatur angegeben. Die zum Vergleich in die Tabelle aufgenommenen Literaturwerte¹³ sind in Klammer gesetzt. Für ΔH_{Cd} der ϵ -Phase bei 75 At% Cd errechnet sich für $T < 700^\circ$ K ein Wert von -1530 cal, für $T > 700^\circ$ K ein Wert von -3560 cal; der in der Tab. angegebene Wert ist demnach ein Mittelwert. Wie ersichtlich stehen die eigenen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten, doch ist dazu zu sagen, daß diese Resultate ebenfalls nach der *EMK*-Methode⁷ erhalten wurden. Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit von thermodynamischen Größen, die aus *EMK*-Werten mit festen Legierungselektroden berechnet sind, ist wegen der Möglichkeit der Veränderung der Oberflächenkonzentration und des langsamen Konzentrationsausgleichs durch Diffusion im festen Zustand unsicher. Dagegen werden Phasenübergänge mit hoher Genauigkeit angezeigt, da der Wärmeeffekt der gesamten Probe die sprunghaften Änderungen der *EMK*-Werte bedingt.

Der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien sei auch an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.