

Übergangsmetall—Chalkogensysteme, 1. Mitt.:

Das System Kobalt—Selen

Von

K. L. Komarek* und **K. Wessely**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Juli 1971)

Transition Metal—Chalcogen Systems, I: The System Cobalt—Selenium

The Co—Se phase diagram was constructed using results of thermal and X-ray investigations. For the thermal analyses a fully automatic *DTA*-apparatus for constant heating and cooling rates in the range 200 to 1100 °C was built. In addition to the miscibility gap in liquid cobalt-rich alloys previously reported there exists another miscibility gap in melts with more than 70 at% Se above 952 °C. The B8 (NiAs) phase Co_{1-x}Se has a congruent melting point at 54,0 at% Se and 1078 °C and a maximal range of homogeneity between 50,7 at% Se (910 °C) and 59,0 at% Se (952 °C). The eutectic between Co_{1-x}Se and $\alpha\text{-Co}$ occurs at 44,5 at% Se and 910 °C. CoSe_2 decomposes peritectically at 938 °C into Co_{1-x}Se and a Se-rich melt. X-ray investigations confirmed the existence of the three compounds Co_9Se_8 , Co_{1-x}Se , and CoSe_2 .

Das Phasendiagramm Co—Se wurde auf Grund der Resultate thermischer und röntgenographischer Untersuchungen aufgestellt. Für die thermischen Analysen wurde eine vollautomatische *DTA*-Anlage mit konstanten Heiz- und Kühlgeschwindigkeiten im Bereich von 200 bis 1100 °C konstruiert. Neben der schon früher gefundenen Mischungslücke in kobaltreichen Schmelzen tritt eine weitere Mischungslücke in Schmelzen mit mehr als 70 At% Se oberhalb 952 °C auf. Die B8(NiAs)-Phase Co_{1-x}Se hat einen kongruenten Schmelzpunkt bei 54,0 At% Se und 1078 °C und eine maximale Phasenbreite von 50,7 At% Se (910 °C) bis 59,0 At% Se (952 °C). Das Eutektikum zwischen Co_{1-x}Se und $\alpha\text{-Co}$ liegt bei 44,5 At% Se und 910 °C. CoSe_2 zerfällt peritektisch bei 938 °C in Co_{1-x}Se und eine Se-reiche Schmelze. Die röntgenographischen Untersuchungen bestätigten die Existenz der drei Verbindungen Co_9Se_8 , Co_{1-x}Se und CoSe_2 .

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

Das in den Zusammenstellungen von *Hansen*¹, *Elliott*² und *Shunk*³ gezeigte partielle Co—Se-Phasendiagramm beruht hauptsächlich auf den Ergebnissen thermischer Untersuchungen von *Haschimoto*⁴ und *Dudkin* und *Vaidanich*⁵. Es ist durch eine Mischungslücke im Bereich kobaltreicher flüssiger Legierungen, durch zwei inkongruent schmelzende Verbindungen, Co_9Se_8 und CoSe_2 , und durch die kongruent schmelzende Verbindung Co_{1-x}Se gekennzeichnet. Co_{1-x}Se kristallisiert in der B8-(NiAs)-Struktur^{6, 7}, CoSe_2 ist isotyp mit Pyrit (C2)^{8–10}. Umfangreiche röntgenographische Untersuchungen von *Bohm* und Mitarb.¹¹ bestätigten diese Ergebnisse und bewiesen zusätzlich die Existenz von kubisch flächenzentriertem Co_9Se_8 mit einer dem Pentlandit, $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, und Co_9S_8 ähnlichen Struktur. Außerdem wurde mit zunehmendem Se-Gehalt für Co_{1-x}Se ein kontinuierlicher Übergang von der hexagonalen NiAs-Struktur in eine monokline Struktur beobachtet. *Error* und *Wagner*¹² bestimmten Dampfdrucke von Selen in Legierungen $\text{CoSe—CoSe}_{2,48}$, um den Übergang von CoSe zu CoSe_2 zu untersuchen.

In der vorliegenden Arbeit wurden speziell an selenreichen Legierungen thermische und röntgenographische Messungen durchgeführt. Für die thermischen Untersuchungen wurde eine vollautomatische Anlage zur Durchführung differentieller Thermoanalysen entwickelt. Aus den erhaltenen Ergebnissen und den Literaturangaben wurde das vollständige Co—Se-Phasendiagramm erstellt.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterialien wurden Kobalt mit einer Reinheit von 99,95% (Fa. A. D. Mackay Inc., New York) und Selen mit einer Reinheit von 99,999% (Fa. ASARCO, USA) verwendet. Die Einwaagen erfolgten auf einer Halbmikro-Waage (Fa. Sartorius) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02\text{mg}$. Die abgewogenen Reinstoffe wurden in Quarzampullen gefüllt, diese mehrmals evakuiert, mit (bei 900 °C über Titan getettertem) hochreinem Argon gespült und unter einem Vakuum von 10^{-3} Torr abgeschmolzen. Die Ampullen wurden 48 Stdn. in einem Rohrofen auf 800 °C gehalten; dann wurde die Temp. auf 1100 °C gesteigert, bis die Proben vollständig durchgeschmolzen waren. Die Ampullen wurden abgeschreckt und die Proben in einem Hartstoffmörser zerkleinert. Proben für röntgenographische Untersuchungen wurden neuerlich in Ampullen abgeschmolzen, 4 Wochen bei 400° bzw. 2 Wochen bei 600 °C getempert und dann in Eiswasser abgeschreckt.

Die Probenzusammensetzungen wurden aus den Einwaagen berechnet. Eine Überprüfung des Co-Gehaltes erfolgte durch komplexometrische Titration. Die Legierungen wurden in Königswasser gelöst, die überschüss. Salpetersäure durch Abrauchen entfernt und die Lösung in einem Meßkolben mit destill. Wasser auf ein definiertes Volumen verdünnt. Die aus diesem Meßkolben entnommenen Anteile wurden nach Abpuffern mit Hexamethylentetrammin mit 0,01M-EDTA-Lösung gegen Methylthymolblau¹³ titriert. Die Berechnungen ergaben eine Übereinstimmung von $\pm 0,3\%$ mit

den aus den Einwaagen berechneten Zusammensetzungen. Systematische Abweichungen konnten auf Grund der Titrationsergebnisse nicht festgestellt werden.

Für die thermischen Untersuchungen wurde eine vollautomatisch arbeitende Anlage entwickelt, die die Durchführung von differentiellen Thermoanalysen bei verschiedenen, über den Temperaturbereich von 200 bis 1100 °C konstanten Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeiten erlaubt. In einem Widerstandsofen, dessen Stromzufuhr über einen Regler von einem im Ofen befindlichen Thermoelement gesteuert wird, befinden sich die Thermoelemente mit den Halterungen für Probe und Neutralkörper. Die Thermo- spannungen für die Probentemperatur T und für die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Neutralkörper ΔT werden über einen Gleichspannungs- verstärker einem Registriergerät zugeleitet.

Die Proben- und Neutralkörperhalterungen sind zusammen mit den zugehörigen Thermoelementen (Platin/Platin-10% Rhodium) in einem kompakt ausgeführten, starr montierten Meßkopf angeordnet (Abb. 1).

Um die thermische Symmetrie der Anordnung noch zu verbessern, ist ein einseitig geschlossenes Nickelrohr über die Halterungen gestülpt. Ein beweglicher, am oberen Ende verschlossener Rohrofen kann über den Meßkopf geschoben werden. Die Proben wurden in dünnwandige Quarzglasröhren bzw. -körper eingeschmolzen, um bei hohen Temperaturen eine Oxydation der Legierungen bzw. ein Verdampfen des Selen und die damit verbundene Konzentrationsänderung zu verhindern. Bei kleinen Probenmengen (~ 2 g) bestand die eigentliche Probenhalterung aus einem Drehkörper aus passiviertem Nickel, in dessen untere Bohrung das Thermo- element hineinragte. In die obere Bohrung wurde die Quarzampulle mit Probe bzw. Vergleichskörper gesteckt. Bei größeren Probenmengen (~ 20 g) wurde ein geschlossener Quarzkörper direkt auf das Thermoelementrohr aufgesetzt (Abb. 1). Als Neutralkörper wurde metallisches Nickel (~ 2 g) in einer abgeschmolzenen Quarzampulle verwendet. Der bewegliche senkrecht angeordnete Rohrofen mit einer Heizzone von 40 cm Länge hatte eine Wicklung aus Kanthal-A-Draht ($\varnothing 1,3$ mm) und eine Leistungsaufnahme von 2,2 kW bei 220 V. Durch relativ geringe thermische Isolation wurde die Wärmekapazität und damit die thermische Trägheit des Ofens klein gehalten. Das Regler-Thermoelement (Ni/Cr-Ni) wurde radial von außen möglichst nahe an die Heizwicklung in der Mitte der Heizzone eingebracht, um die bestmögliche Ansprechbarkeit des Reglers zu gewährleisten. Lineare Aufheiz- und Abkühlkurven wurden durch gleichmäßiges Verstellen des Reglerpotentiometers eines Zweipunkt-Reglers mit hoher Schaltfrequenz (Bitric TM2, Fa. Hartmann u. Braun, Frankfurt) und damit der Solltemperatur mittels eines Synchronmotors und eines Wechselgetriebes erreicht. Wegen der zu niedrigen Schaltleistung des Reglers wurde dieser in Verbindung mit einem Luftschütz (Fa. Schrack, Wien) verwendet, der das eigentliche Ein- und Ausschalten des Heizstroms vornahm. Die Spannung des Heizstroms konnte durch einen dem Luftschütz vorgeschalteten Regeltransformator verändert werden. Bei den Untersuchungen der meisten Proben waren Heiz- bzw. Kühlgeschwindigkeiten von 0,8 bis 2 °C/Min. optimal. Eine Programmierung des Heiz—Kühl-Cyclus konnte durch Einstellen von Grenzwerten für die höchste und tiefste Temperatur dieses Cyclus erreicht werden. Zu diesem Zweck wurden an dem zur genauen Registrierung der Probentemperatur verwendeten und mit einem Stellmotor versehenen Präzisionsstufenpotentiometer (Cropico P10, Fa. Croydon Ltd., London) verstellbare Grenzwert-

kontakte montiert. Bei Berührung dieser Kontakte durch Drehung der Potentiometerwelle wurde über eine Relaischaltung der Umlaufsinn des am Regler montierten Synchronmotors umgekehrt. Die Thermoelementschaltung ist aus Abb. 2 ersichtlich. Die Probestemperatur wurde über die Anschlüsse (1) und (2), ΔT über die Anschlüsse (1) und (3) gemessen. Die Eichung der

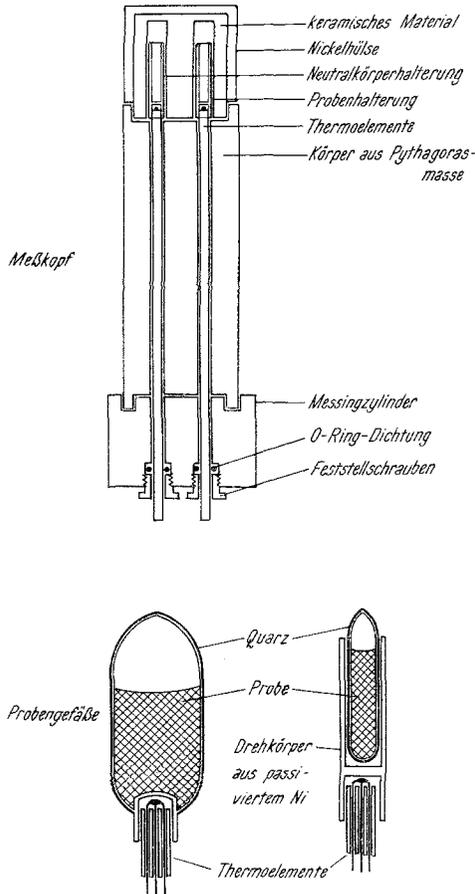


Abb. 1. DTA-Apparatur

Thermolemente erfolgte unter den gleichen Versuchsbedingungen durch differentielle Thermoanalysen der Schmelzpunkte von Sn, Zn, Sb und Au (jeweils 99,99% Reinheit).

Die Registrierung der der Probestemperatur zuzuordnenden Thermo-Spannung erfolgte mit Hilfe einer von Hayer und Stummerer¹⁴ entwickelten Methode. Die Thermo-Spannung wird einem Präzisionsstufenpotentiometer zugeführt und mittels einer durch ein Konstantspannungsgerät (Harrison 6101 A DC-Power Supply, Fa. Hewlett-Packard, USA) erzeugten Bezugsspannung bis auf $\pm 0,5$ mV abgeglichen. Die Restspannung wird auf einem der beiden Kanäle des Kompensationschreibers (Servogor 2, Fa. Goerz,

Wien) aufgezeichnet. Durch Schreiber-Endkontakte in Verbindung mit einer speziellen Relais-Schaltung und einem Stellmotor am Potentiometer wird ein automatisches Nachstellen der Kompensations-Spannung erreicht, sobald Meßbereichüberschreitungen auftreten. Diese Methode verbindet den Vorteil einer lückenlosen Registrierung mit einer relativ hohen Genauigkeit ($\pm 6 \mu\text{V} \cong \pm 0,6^\circ\text{C}$). Die dem ΔT entsprechende Thermospannung wird mit einem Gleichstrom-Nullvoltmeter (419 A, Fa. Hewlett-Packard, USA) linear verstärkt und auf dem zweiten Kanal des Kompensationschreibers registriert. Der Bereich beträgt in den meisten Fällen 0,2 oder 0,3 mV über

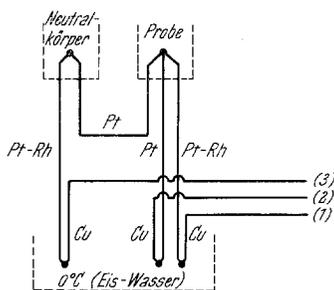


Abb. 2. Thermoelementschaltung

die ganze Skalenbreite. Dem entspricht bei Pt/Pt-Rh-Thermoelementen ein ΔT von $\pm 10^\circ\text{C}$ bzw. $\pm 15^\circ\text{C}$.

Die röntgenographischen Messungen an Pulvern wurden auf einem Kristalloflex II bzw. Kristalloflex IV (Fa. Siemens) mit *Debye—Scherrer*-Kameras von 5,7 cm Durchmesser durchgeführt. Die verwendeten Strahlungen waren Cr-K α (V-Filter) und Co-K α (Fe-Filter). Die Auswertung erfolgte bei Filmen mit kubischen, tetragonalen bzw. hexagonalen Reflexen durch Extrapolation der Gitterparameter- $1/2 \left(\frac{\cos^2 \delta}{\sin \delta} + \frac{\cos^2 \delta}{\delta} \right)$ -Kurven gegen $\delta = 90^\circ$ ¹⁵. Bei Filmen mit orthorhombischen bzw. monoklinen Reflexen wurde ein Least-square-Programm zur Berechnung der Gitterparameter verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Resultate der *DTA*-Messungen und der röntgenographischen Untersuchungen wurden verwendet, um das in Abb. 3 gezeigte Co—Se-Zustandsdiagramm zu konstruieren. Der Co-reiche Teil des Systems ($< 40 \text{ At}\% \text{ Se}$) beruht hauptsächlich auf Literaturangaben¹⁻³. Die Zusammensetzung der Proben, die mit der Methode der Differentialthermoanalyse untersucht wurden, sowie die Temperaturen der beobachteten *DTA*-Effekte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Auf der Co-reichen Seite des Systems wurde ein dem Eutektikum zwischen Co und Co_{1-x}Se entsprechender Effekt bei $910 \pm 1^\circ\text{C}$ bei Zusammensetzungen bis 50,5 At% Se beobachtet. Sowohl aus der

Abhängigkeit der relativen Peakgröße (d. i. Peakfläche/Probenmenge) von der Zusammensetzung, als auch durch Extrapolation der Liquiduslinie $L_2/\text{Co}_{1-x}\text{Se}-L_2$ konnte die eutektische Zusammensetzung mit 44,5 At% Se festgelegt werden. Bei Proben mit einem Se-Gehalt von 29,9, 40,1 bzw. 42,9 At% Se konnte wegen der sehr steil abfallenden Liquiduskurve kein Liquidus-Effekt beobachtet werden. Damit stimmen

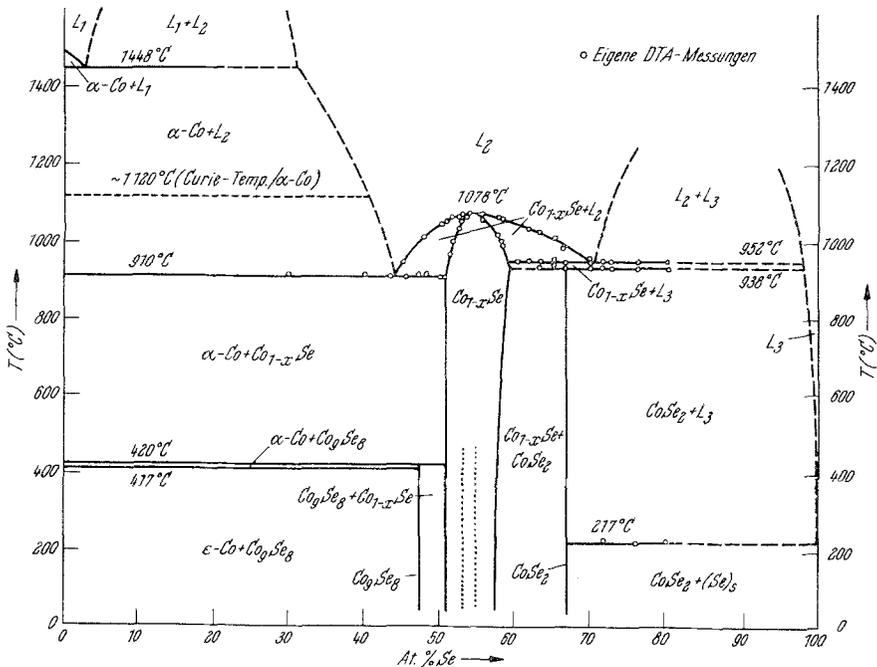


Abb. 3. Zustandsdiagramm Co—Se

die Ergebnisse von *Haschimoto*⁴ überein, der eine von 1448 °C und 31 At% Se auf 900 °C und 40,4 At% Se (eutektische Zusammensetzung) steil abfallende Liquiduskurve fand. Das bei 1448 °C liegende monotektische Gleichgewicht $L_1 = \text{Co} + L_2$ ist seiner Arbeit entnommen. Die Zersetzung der Tieftemperaturphase Co_9Se_8 konnte durch differentielle Thermoanalyse nicht nachgewiesen werden. Proben mit mehr als 50,5 At% Se zeigten keinen Eutektikums-Peak bei 910 °C. Die Extrapolation der Solidus-Kurve ergab eine Zusammensetzung von 50,7 At% Se für die Co-reiche Stabilitätsgrenze von Co_{1-x}Se bei 910°. Das Schmelzpunktsmaximum dieser Phase wurde bei 54,0 At% Se und 1078 °C, die selenreiche Phasengrenze bei 952 °C mit 59,0 At% Se gefunden. DTA-Messungen an Proben innerhalb des Homogenitätsbereiches von Co_{1-x}Se zeigten keine zusätzlichen Effekte bei tieferen Temperaturen, die auf die röntgenographisch gefundene Aufspaltung in die zwei Phasen γ_1 und

γ_2^{11} oder auf Umwandlungen innerhalb dieser Phase hätten schließen lassen. Proben mit 59,8 bis 80,0 At% Se zeigten im Differential-Thermogrammm einen Doppelpeak mit den Basistemperaturen von 952 bzw. 938 °C, der sowohl bei Aufheiz- als auch Abkühlungskurven gefunden wurde und der auf das Vorhandensein zweier invarianter Dreiphasengleichgewichte zwischen 59,0 und ≥ 80 At% Se hinwies. Ein Liquiduseffekt konnte nur in Proben bis 70,0 At% Se festgestellt werden. Beim Aufheizen von Proben mit mehr als 66,7 At% Se wurde noch ein zusätzlicher Haltepunkt bei 217 °C gefunden, der einem entarteten Eutektikum oder Peritektikum zwischen L_3 , $Se_{(s)}$ und $CoSe_2$ entspricht.

Tabelle 1. Ergebnisse der Differentialthermoanalyse

Atom-%Se	Liquidus-Temp. (°C)	Solidus-Temp. (°C)	Haltepunkte (°C)		
29,9			911,0		
40,1			911,0		
42,9			909,0		
44,9	932,3		909,0		
47,1			911,0		
48,0	1017,0		913,0		
50,1*	1050,0		909,0		
50,5*	1057,0		909,5		
51,3	1065,5	970,0			
51,4	1066,5	1000,0			
52,2*	1071,0	1032,5			
52,8	1075,5	1053,7			
53,5*	1077,0	1072,0			
55,5	1074,0	1055,0			
57,5	1068,0	1017,5			
58,0	1061,0	1000,0			
58,4	1061,0	993,0			
59,9			954,2		
61,5	1042,0		953,5		
63,1	1035,0		952,0	938,0	
65,1	1013,0		956,0	942,0	
66,7	983,0		950,0	937,5	
69,9	958,0		951,0	934,5	
71,6			955,0	937,0	220,0
72,6			952,0	937,5	
76,1			951,0	936,0	217,5
79,9			951,0	937,5	220,0

* Probenmenge 20 g; bei den anderen Proben wurden etwa 3 g eingesetzt.

Für diese Resultate gibt es unter Berücksichtigung der Existenz von $CoSe_2$ zwei Interpretationsmöglichkeiten. Erstens besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß bei hohen Temperaturen und hohen Selengehalten

Tabelle 2. Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen

At% Se	Phasen	Gitterparameter (Å)			Literaturdaten
15,52	Co				
	Co _{1-x} Se (hex.)	$a = 6,289$	$b = 3,625$	$c = 5,323$	$(\beta = 90^\circ)$
51,72	Co _{1-x} Se (hex.)	$a = 6,258$	$b = 3,613$	$c = 5,300$	$(\beta = 90^\circ)$
54,46	Co _{1-x} Se (mon.)	$a = 6,151$	$b = 3,592$	$c = 5,252$	$\beta = 90,45^\circ$
56,54	Co _{1-x} Se (mon.)	$a = 6,115$	$b = 3,564$	$c = 5,199$	$\beta = 91,63^\circ$
59,58	Co _{1-x} Se (mon.)	$a = 6,114$	$b = 3,553$	$c = 5,188$	$\beta = 91,25^\circ$
	CoSe ₂ (kub.)	$a = 5,855$			$a = 5,8611 \text{ \AA}^{11}$
66,70	CoSe ₂ (kub.)	$a = 5,856$			$a = 5,8588 \text{ \AA}^{11}$
76,06	CoSe ₂ (kub.)				
	Sc				
40,11*	Co				
	Co ₉ Se ₈ (kub.)	$a = 10,426$			
	Co _{1-x} Se (hex.)	$a = 3,616$		$c = 5,283$	$a = 3,6141 \text{ \AA}^{11}$ $c = 5,2863 \text{ \AA}$
42,46*	Co				
	Co ₉ Se ₈ (kub.)	$a = 10,433$			$a = 10,431 \text{ \AA}^{11}$
	Co _{1-x} Se (hex.)				

* Diese Proben wurden 4 Wochen bei 400 °C getempert, alle übrigen 2 Wochen bei 600 °C.

Selen als Gasphase (V) an den Gleichgewichten im Zweistoffsystem teilnimmt. Dann entspräche dem Haltepunkt bei 952°C das invariante Dreiphasen-Gleichgewicht $L_2 = \text{Co}_{1-x}\text{Se} + V$, dem Haltepunkt bei 938°C das Gleichgewicht $\text{Co}_{1-x}\text{Se} + V = \text{CoSe}_2$. Dieser Interpretation widerspricht das Fehlen eines thermischen Effektes oberhalb oder unterhalb von $684,8^\circ\text{C}$ (Sdp. des Selen) bei Proben mit mehr als $66,67\text{ At}\%$ Se, obwohl wegen der angewendeten Versuchsmethode das Verdampfen des Selen über einen größeren Temperaturbereich erfolgen hätte können.

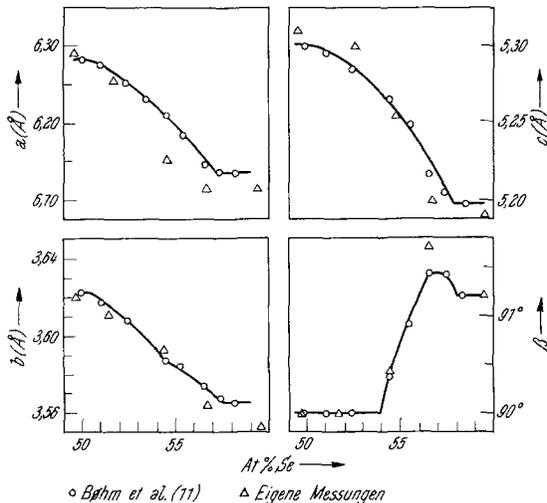


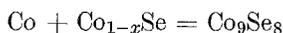
Abb. 4. Röntgenographische Daten der Phase Co_{1-x}Se

Einen weiteren Beweis gegen diese Möglichkeit ergab ein Versuch, in dem eine mit $0,3\text{ g}$ Selen gefüllte Quarzglasampulle von etwa 3 ml Inhalt in einem Quarzglasrohrföfen auf 960°C erhitzt wurde. Die visuelle Beobachtung der Ampulle durch eine Lupe ergab, daß ein großer Anteil des Selen bei den vorgegebenen Bedingungen (Masse, Volumen der Kapsel, Temperatur und damit auch Druck) noch als flüssige Phase vorlag. Außerdem erwies sich eine pulverförmige Probe von $66,67\text{ At}\%$ Se nach Erhitzen auf 940°C und darauffolgendem Abkühlen als bereits durchgeschmolzen, was ebenfalls gegen diese Version spricht.

Die zweite Möglichkeit ist in Abb. 3 gezeigt. In diesem Fall entspricht dem invarianten Punkt bei 938°C die peritektische Zersetzung von CoSe_2 und dem Haltepunkt bei 952°C das monotektische Dreiphasen-Gleichgewicht $L_2 = \text{Co}_{1-x}\text{Se} + L_3$.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen gibt Tab. 2. Einen Vergleich der Gitterparameter der Co_{1-x}Se -Phase von Proben, die bei 600°C getempert und dann abge-

schreckt wurden, mit Literaturdaten¹¹ zeigt Abb. 4. Die Ergebnisse stimmen weitgehend mit den publizierten Daten überein^{6, 8, 11}. Die Frage, ob der Übergang von hexagonaler zu monokliner Symmetrie in der B8-Struktur der Co_{1-x}Se -Phase bei 600 °C innerhalb des Homogenitätsbereiches von 50,5 bis 57,8 At% Se kontinuierlich verläuft, wie *Bohm* et al.¹¹ feststellten, oder ob eine hexagonale und eine monokline Co_{1-x}Se -Phase existieren, die durch ein schmales Zweiphasengebiet getrennt sind, wie es bei 400 °C beobachtet wurde¹¹, konnte in der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden. Die Proben mit 40,11 und 42,46 At% Se, die bei 400 °C 4 Wochen getempert wurden, enthielten die Co_9Se_8 -Phase jeweils im Gemisch mit Co und $\text{Co}_{0,95}\text{Se}$. Das kann durch eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Festkörper-Reaktion



bei 400 °C erklärt werden. Diese Tatsache, eventuell in Verbindung mit einer geringen Wärmetönung bei der Zersetzung, könnte auch das Ausbleiben eines sichtbaren *DTA*-Effektes beim Aufheizen der bei 400 °C getemperten Proben erklären. Bei 600 °C konnte Co_9Se_8 nicht mehr gefunden werden, in Übereinstimmung mit *Bohm* et al.¹¹ und mit *Stevens*¹⁶, der mit Hilfe einer Hochtemperatur-*Guinier-Lenné*-Kamera die Zersetzung der Co_9Se_8 -Phase bei 420 °C nachwies.

Frau Dr. *H. Mikler* sei an dieser Stelle für ihre Unterstützung bei der Anfertigung der Röntgenaufnahmen gedankt.

Herr Dr. *E. Reiffenstein* danken wir für zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Herrn Dr. *R. Fischer* vom Mineralogischen Institut der Universität Wien sei für die Beistellung des Programms-LSLC Nr. 234, Version 01, und dem Statistischen Institut der Universität Wien für die Benützung der Rechenanlage IBM/360-44 gedankt.

Literatur

- ¹ *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, S. 502. New York: McGraw-Hill. 1958.
- ² *R. P. Elliott*, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, S. 334. New York: McGraw-Hill. 1965.
- ³ *F. A. Shunk*, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, S. 264. New York: McGraw-Hill. 1969.
- ⁴ *U. Haschimoto*, Nippon Kinzoku Gakkai-Shi **2**, 67 (1938).
- ⁵ *L. D. Dudkin* und *V. I. Vaidanich*, Soviet Physics-Solid State. **2**, 1384 (1961); Fiz. Tverd. Tela **2**, 1526 (1960).
- ⁶ *I. Oftedal*, Z. physik. Chem. **128**, 137 (1927).
- ⁷ *W. F. de Jong* und *H. W. V. Willems*, Physica **7**, 74 (1927).
- ⁸ *W. F. de Jong* und *H. W. V. Willems*, Z. anorg. allgem. Chem. **170**, 241 (1928).

- ⁹ *S. Tengnér*, Z. anorg. allgem. Chem. **239**, 126 (1938).
¹⁰ *B. Lewis* und *N. Elliott*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3180 (1940).
¹¹ *F. Böhm*, *F. Grønwald*, *H. Haraldsen* und *H. Prydz*, Acta Chem. Scand. **9**, 1510 (1955).
¹² *N. G. Eror* und *J. B. Wagner, Jr.*, Acta Met. **11**, 1339 (1963).
¹³ *J. Körbl* und *W. Pribil*, Chem. Listý **51**, 1061 (1957).
¹⁴ *E. Hayer* und *G. Stummerer*, Veröffentlichung in Arbeit, Universität Wien.
¹⁵ *A. Taylor* und *H. Sinclair*, Proc. Phys. Soc. [London] **57**, 108 (1945).
¹⁶ *A. L. N. Stevels*, Philips Res. Rep. Suppl. Nr. 9 (1969).