

Thermodynamische Untersuchungen im System Gold—Cadmium, 2. Mitt.

Von

K. L. Komarek, E. Reiffenstein und G. Stummerer

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 13. September 1973)

Thermodynamic Investigations in the Au—Cd-System, II

Liquidus and solidus curves of the β -AuCd phase were determined by *DTA* measurements. β -AuCd has a congruent melting point of 629.5 °C at 47 at% Cd with no signs of other minima or maxima in the liquidus curve between 43 and 51 at% Cd. Liquid and solid Au—Cd alloys were investigated by the *emf* method between 40 and 90 at% Cd and 653–973 K. A consistent set of integral thermodynamic data for liquid and for solid alloys of the entire Au—Cd system were calculated at 1000 and at 700 K, resp., using values taken from the literature. Partial molar entropies of Cd of solid β -AuCd and of liquid alloys in the same concentration range were compared and discussed with respect to ordering phenomena in solid and liquid alloys.

In einer früheren Mitteilung¹ wurde über thermodynamische Messungen an festen und flüssigen Au—Cd-Legierungen zwischen 60 und 90 At% Cd und von 653 bis 873 K berichtet. Im Rahmen von Untersuchungen über Ordnungszustände in flüssigen Schmelzen schien es interessant, vergleichende Messungen im flüssigen und festen Zustand an solchen Legierungen durchzuführen, die im festen Zustand eine geordnete Verbindung mit weitem Homogenitätsbereich aufweisen. Da sich im Au—Cd-System mit dem im CsCl-Typ kristallisierenden β -AuCd eine derartige Phase anbot, wurden mit einer Quarzapparatur *EMK*-Messungen bis 40 At% Cd und 973 K durchgeführt. Außerdem sollten durch genaue *DTA*-Messungen zwischen 43 und 51 At% Cd die von *Wasilewski*² gemachten Beobachtungen eines Schmelzpunktsminimums bei 50 At% Cd und zweier Schmelzpunktsmaxima bei 47,5 und 50,8 At% Cd überprüft werden, da in einer anderen, vom Autor² nicht berücksichtigten Arbeit³ keine Anzeichen

für solche Extremwerte festgestellt wurden. Neben den früher¹ diskutierten thermodynamischen Arbeiten im Au—Cd-System sind die Untersuchungen von *Conant* und *Swofford*⁴ und *Chang, Gyuk* und *Franks*⁵ zu erwähnen. *Conant* und *Swofford* beobachteten abrupte Änderungen der Aktivität von Cd in Abhängigkeit von der Konzentration in flüssigen Legierungen mit geringen Goldkonzentrationen auf Grund von Messungen mit einer isopiastischen Waage. *Chang* und Mitarb. entwickelten ein theoretisches Modell und berechneten Aktivitäten und partielle molare Entropien in β -AuCd. *Hultgren* und Mitarb.⁶ veröffentlichten kürzlich eine kritische Auswertung thermodynamischer Resultate und Phasendiagrammuntersuchungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Liquidus- und Soliduskurve zwischen 43 und 51 At% Cd mit der DTA-Methode bestimmt. Mittels einer Konzentrationskette mit einer KCl—LiCl—CdCl₂-Salzschmelze als Elektrolyt wurde die zwischen einer reinen Cd-Elektrode und zwischen einer flüssigen bzw. festen Au—Cd-Legierungselektrode auftretende EMK zwischen 90 und 40 At% Cd und 653 und 973 K gemessen und aus den EMK-Werten Aktivitäten von Cd, partielle und integrale thermodynamische Größen berechnet.

Experimenteller Teil

Reinheitsgrad und Herkunft der verwendeten Metalle und Salze wurden schon früher beschrieben¹, ebenso die Apparatur für DTA-Messungen (s. bei *Komarek* und *Wessely*⁷, Abb. 1), doch wurde der Nickelzylinder des Meßkopfes ohne keramische Füllung benützt. Als Neutralkörper diente Gold bzw. ein leeres Quarzgefäß, die Probeneinwaagen betrugten 1 g bzw. 5 g (s. Tab. 1). Die Platin/Platin-10% Rhodium-Thermoelemente wurden bei den Schmelzpunkten von Sb und Au geeicht. Bei den Messungen in der Nähe des Schmelzpunktsmaximums (≈ 47 At% Cd) wurde vor jeder Messung eine Eichung mit Sb durchgeführt. Die einzelnen Proben wurden drei- bis viermal mit einer konstanten Kühl- bzw. Heizgeschwindigkeit von 1 °C/Min. vermessen. Kühlgeschwindigkeiten von 0,5 bzw. 2 °C/Min. ergaben innerhalb der Meßgenauigkeit identische Werte, doch ließen sich die Resultate, erhalten mit einer Geschwindigkeit von 1 °C/Min. und kombiniert mit einer Schreibergeschwindigkeit von 600 mm/h am einfachsten auswerten.

Die Zelle für EMK-Messungen war aus Quarzglas angefertigt, doch konnte gegenüber der Pyrexkonstruktion¹ der Kühlmantel wegen der schlechteren Wärmeleitfähigkeit des Quarzglases entfallen. Vakuumdichte Einschmelzungen von Mo in Quarz wurden durch Verwendung von Schlitzkapillaren als Elektrodenzuleitungen erhalten, in die 0,01 mm dünne Mo-Folien eingeschmolzen wurden.

Die Spannung des Thermoelementes und die drei EMK-Werte der reinen Cd-Elektrode gegen jede der drei Legierungselektroden wurden mit einem Digitalvoltmeter mit angeschlossenem Computer (Fa. Hewlett-Packard, USA) kontinuierlich und mit gleicher Genauigkeit wie mit der in der früheren Arbeit¹ verwendeten Anordnung gemessen. Mit der neuen

Methode⁸ liegen die Meßwerte sowohl in analoger als auch in digitaler Form vor, so daß der Überblick wie bei einer Schreiberkurve erhalten bleibt, die Auswertung jedoch um ein Mehrfaches beschleunigt wird.

Die Untersuchungen wurden zwischen 380 und 700 °C durchgeführt, und die Temperatur wurde mit einem Nickel/Chromnickel-Thermoelement gemessen, welches beim Schmelzpunkt von hochreinem Zn und Sb geeicht wurde. Zur Gleichgewichtseinstellung wurde die Zelle auf 700 °C erhitzt. Bei Temperaturen über 700 °C begann Cd in merklichen Mengen zu verdampfen und der Elektrolyt färbte sich gelb, was auf eine zunehmende

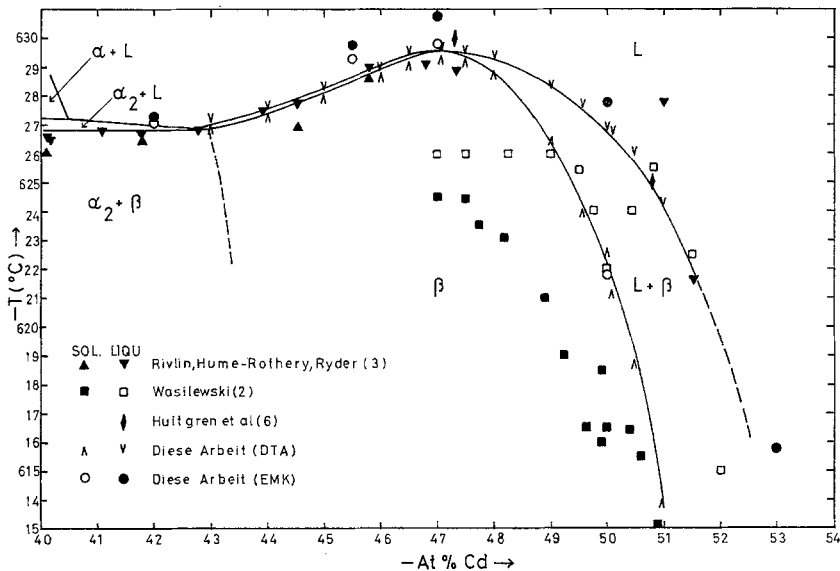


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Gold—Cadmium-Phasendiagramm

Löslichkeit von Cd in der Salzschnmelze hinwies. Dabei bildeten sich Gasblasen am Boden der Zelle, so daß vermutlich Cd aus dem Elektrolyten verdampfte und sofort wieder nachgelöst wurde. Bei längerer Versuchsdauer trat auch knapp unterhalb 700 °C ein Metallspiegel an der Zellwand auf, und die Elektroden zeigten gegenüber der Einwaage einen geringen Gewichtsverlust. In einigen Legierungen wurde deshalb Au durch Ausfällen aus alkalischer H_2O_2 -Lösung bestimmt⁹, wobei festgestellt wurde, daß der Gewichtsverlust ausschließlich auf Cd zurückzuführen war. Die Veränderung der Elektrodenzusammensetzung betrug etwa $-0,1 At\% Cd$. Da sich diese Konzentrationsänderung erst allmählich während der Versuchsdauer einstellte, und auch noch nach Beendigung der Versuche bei der Entnahme der Legierungen im flüssigen Zustand Cd verdampfte, wurden die Konzentrationen aus den Einwaagen berechnet, was allerdings zu einer Vergrößerung der Fehlergrenzen führte. Bei einer Reproduzierbarkeit der EMK -Werte von $\pm 0,5 mV$ betragen die Fehler bei den $\Delta \bar{G}_{Cd}$ -Werten $\pm 24 cal$, bei den $\Delta \bar{H}_{Cd}$ -Werten $\pm 60 cal$ und bei den $\Delta \bar{S}_{Cd}$ -

Werten $\pm 0,12$ cal/gAtom. Bei den letzteren Werten wurde auch berücksichtigt, daß eine Bestimmung der geringen Neigung der *EMK*—Temperatur-Kurven im mittleren Konzentrationsbereich (*EMK* etwa 100 mV bei 900 K und 101 mV bei 1000 K) mit einer relativ hohen Unsicherheit verbunden ist.

Ergebnisse und Diskussion

Die Liquidus- und Soliduskurven zwischen 43 und 51 At% Cd wurden mittels *DTA*-Messungen bestimmt; die Resultate sind in

Tabelle 1. *DTA*-Ergebnisse

Zusammensetzung At% Cd	Gewicht der Probe g	Solidus °C	Liquidus °C
43,00	5	627,0	627,1
44,00	5	627,4	627,5
44,99	5	628,1	628,2
45,99	5	628,8	628,8
46,50	5	629,2	629,4
47,07	1	629,4	629,5
47,49	5	629,3	629,4
48,00	5	628,9	629,3
49,02	1	626,6	628,2
49,57	1	624,1	627,6
50,00	5	622,7	626,8
50,08	1	621,3	626,6
50,48	1	618,9	625,9
50,98	1	614,0	624,1

Abb. 1 und in Tab. 1 wiedergegeben. Die Temperaturen sind auf den Schmelzpunkt von reinem Sb mit 630,5 °C bezogen, und die relativen Fehlergrenzen sind für die Liquiduskurve auf $\pm 0,3$ °C und für die Soliduskurve auf $\pm 0,6$ °C geschätzt. Das flache Schmelzpunktmaximum von 629,5 °C liegt sehr nahe bei 47 At% Cd, in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von *Rivlin* et al.³, die das Maximum von 628,9 °C zwischen 46 und 47 At% Cd fanden. Übrigens liegt das Schmelzpunktmaximum der homologen β -AuZn (CsCl) Phase ebenfalls auf der goldreichen Seite bei 48,5 At% Zn¹⁰. Von 43,0 bis 47,5 At% Cd beträgt die Temperaturdifferenz zwischen Liquidus- und Soliduskurve nur etwa 0,1 °C, nimmt aber dann mit zunehmendem Cd-Gehalt stark zu. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, stimmen unsere Werte über den untersuchten Bereich gut mit den Resultaten von *Rivlin* et al.³ überein, weichen aber beträchtlich von den Ergebnissen, die *Wasilewski*² erhielt, ab. Der Verlauf der Kurven ist qualitativ verschieden und das von diesem Autor bei 50 At% Cd angegebene Minimum in

Tabelle 2. *Thermodynamische Funktionen von Cd in flüssigen Au—Cd-Legierungen* [Standardzustand: Cd₍₁₎]

N_{Cd}	T , °K	EMK , μV	dE/dT μV/ Grad	α_{Cd}	$\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$ cal/gAt · Grad	$\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ cal/gAt	$\Delta \bar{C}_{\text{p,Cd}}$ cal/gAt · Grad
0,420	1000	140 250	10,5	0,039	0,46	— 5980	
	950	139 990	10,0	0,033	0,46	— 6020	0,3
	900	139 470	10,0	0,027	0,46	— 6020	
0,455	1000	121 880	7,9	0,059	0,36	— 5257	
	950	121 530	7,9	0,051	0,36	— 5260	0,8
	900	121 150	6,1	0,044	0,28	— 5340	
0,470	1000	114 550	10,4	0,070	0,48	— 4800	
	950	113 990	10,4	0,062	0,48	— 4800	1,3
	900	113 540	7,3	0,054	0,34	— 4930	
0,500	1000	101 040	12,0	0,096	0,55	— 4110	
	950	100 450	11,0	0,086	0,51	— 4150	1,1
	900	99 890	9,4	0,076	0,43	— 4220	
0,530	1000	87 490	10,0	0,131	0,46	— 3570	
	950	87 010	10,0	0,119	0,46	— 3580	1,4
	900	86 560	6,7	0,107	0,31	— 3720	
0,570	1000	71 320	12,3	0,191	0,57	— 2720	
	950	70 790	11,6	0,177	0,53	— 2760	1,2
	900	70 260	9,5	0,163	0,44	— 2840	
0,680	1000	38 010	11,6	0,414	0,54	— 1220	
	950	37 430	11,6	0,401	0,54	— 1220	
	900	36 850	11,3	0,387	0,52	— 1230	0,0
	850	36 320	11,2	0,371	0,52	— 1240	
	800	35 800	11,4	0,354	0,53	— 1230	
0,800	1000	16 000	11,4	0,690	0,53	— 210	
	950	15 430	11,4	0,686	0,53	— 210	
	900	14 860	10,9	0,682	0,50	— 230	0,4
	850	14 340	10,2	0,676	0,47	— 260	
	800	13 840	10,0	0,669	0,46	— 270	
0,930	1000	4 040	5,6	0,911	0,26	+ 70	
	950	3 760	5,6	0,912	0,26	+ 70	0,3
	900	3 480	5,2	0,914	0,24	+ 60	
	850	3 250	4,4	0,915	0,20	+ 20	
	800	3 030	4,4	0,916	0,20	+ 20	

der Liquiduskurve existiert nicht. Dieses Minimum wurde von ihm auf Grund von Wechselwirkungen zwischen Gitterdefekten im CsCl-Gitter theoretisch vorausgesagt¹¹. Die aus den Knickpunkten der *EMK*-Temperaturkurven abgeleiteten Werte zeigen eine größere Streuung, stehen aber mit den *DTA*-Messungen im Einklang.

Die *EMK*-Messungen wurden in der üblichen Weise ausgewertet¹. Die thermodynamischen Funktionen von Cd in flüssigen Au—Cd-Legierungen, bezogen auf reines flüssiges Cd, zeigt Tab. 2. Die Aktivitäten bei 1000 K stimmen mit den extrapolierten Werten¹ gut überein, so daß auf eine graphische Darstellung der Aktivität als Funktion der Zusammensetzung verzichtet werden kann. Das gleiche gilt für die $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ -Werte. Gegenüber den extrapolierten Größen¹ ergibt sich eine

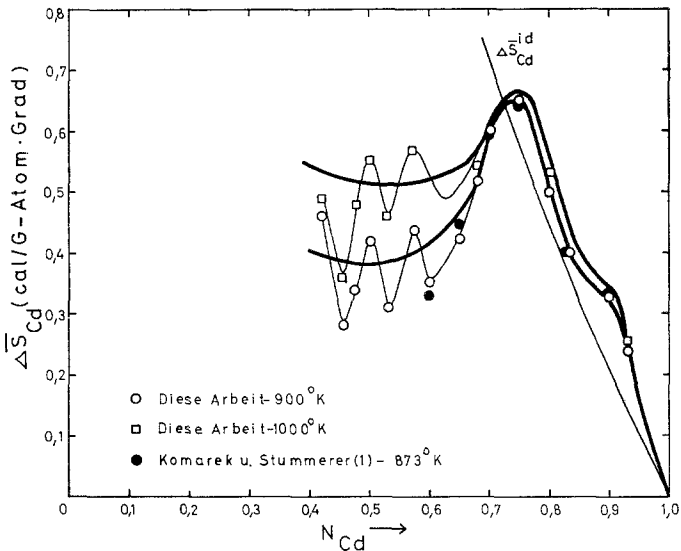


Abb. 2. Partielle molare Entropie des Cadmiums in flüssigen Gold—Cadmium-Legierungen

nur geringfügige Verschiebung zu mehr negativen Werten über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich. Zwischen 60 und 100 At% Cd zeigen die partiellen molaren Entropien wenig Streuung und stimmen gut mit den früher erhaltenen Werten überein (Abb. 2). Das Maximum bei 75 At% konnte bestätigt werden, doch liegt der bei 90 At% Cd angedeutete Wendepunkt in der Kurve weiterhin innerhalb der Fehlergrenze. Bei niedrigeren Cd-Konzentrationen tritt ein breites Minimum bei ungefähr 50 At% Cd auf, verbunden mit starken, negativen Abweichungen von den partiellen Werten für eine ideale Lösung. Die $\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$ -Konzentrationskurve zeigt in diesem Bereich (40 bis 60 At% Cd) einen unregelmäßigen Verlauf, doch konnte nicht entschieden werden, ob es sich um eine Streuung der Werte oder um eine Reihe von Minima und Maxima handelte, ähnlich wie sie von

Filby und *Pratt*¹² in flüssigen Au—Cd-Legierungen (zwischen 10 und 30 At% Cd) gefunden wurden.

Die integralen thermodynamischen Größen bei 1000 K wurden durch *Gibbs—Duhem*-Integrationen erhalten (Tab. 3). Da sich die Messungen bis etwa 1000 K und etwa 40 At% Cd erstreckten, konnten über den Bereich von 0 bis 40 At% Cd die fehlenden Aktivitäten und partiellen molaren Enthalpien von Cd besser extrapoliert werden. Die dazu verwendeten $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ -Werte von *Filby* und *Pratt*¹² liegen bei

Tabelle 3. *Thermodynamische Funktionen flüssiger Au—Cd-Legierungen bei 1000 K* [Standardzustand: Au₍₁₎, Cd₍₁₎]

N_{Cd}	a_{Cd}	a_{Au}	$\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ cal/gAt	$\Delta \bar{H}_{\text{Au}}$ cal/gAt	ΔG cal/gAt	ΔH cal/gAt	ΔS cal/gAt · Grad
0,1	0,0003	0,880	— 14 200	0	— 1 800	— 1 400	0,4
0,2	0,0012	0,689	— 12 100	— 400	— 3 300	— 2 700	0,6
0,3	0,0066	0,391	— 9 200	— 1 400	— 4 300	— 3 700	0,6
0,4	0,030	0,173	— 6 600	— 2 800	— 4 900	— 4 300	0,6
0,5	0,096	0,067	— 4 100	— 4 800	— 5 000	— 4 500	0,5
0,6	0,241	0,022	— 2 300	— 7 000	— 4 800	— 4 200	0,6
0,7	0,459	0,0067	— 1 000	— 9 400	— 4 100	— 3 500	0,6
0,8	0,690	0,0020	— 200	— 11 600	— 3 100	— 2 500	0,6
0,9	0,870	0,0005	+ 100	— 13 100	— 1 800	— 1 200	0,6

40 At% Cd höher als unsere; sie wurden deshalb für die Integration auch bei niedrigeren Cd-Konzentrationen negativer angenommen. Für den $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ -Wert bei 10 At% Cd gilt das schon in der früheren Arbeit¹ Gesagte. Die Aktivitäten von Au wurden durch Integration der α -Funktionen erhalten, die gegenüber früher sich nur wenig veränderten. Die zwischen 40 und 50 At% Cd neu gemessenen Werte ermöglichten auch hier eine etwas bessere Extrapolation. Bei der Integration zeigte sich, daß zwischen 20 und 40 At% Cd eine glatte Kurve zwischen den Werten von *Elliott* et al.¹³ bzw. *Filby* und *Pratt*¹² am ehesten dem tatsächlichen Verlauf entsprechen dürfte. Die Korrekturen führten nur zu relativ geringen Veränderungen der ΔG - und ΔH -Werte, jedoch zu merklichen Verschiebungen bei ΔS , da es sich dabei um die Differenz zweier großer Zahlen handelt. Im Gegensatz zu früher¹ ist ΔS zwischen 20 und 90 At% Cd praktisch konstant.

Die Ergebnisse der *EMK*-Messungen an festen Au—Cd-Legierungen, bezogen auf flüssiges Cd als Standardzustand, sind in Tab. 4

wiedergegeben. Die geschätzte Fehlergrenze ist etwa doppelt so groß wie die für flüssige Legierungen. Besonders kritisch bei *EMK*-Messungen an festen Legierungen ist die Einstellung des Gleichgewichtes. Obwohl in allen Fällen die Resultate reproduzierbar waren, scheinen einige Werte (bei 880 bzw. 850 K und 42 At% Cd, bei 880 K und 53 At% Cd sowie bei 850 K und 57 At% Cd) nicht dem Gleichgewichtszustand zu entsprechen. Die *EMK*-Werte wurden nur auf 10 μ V gerundet, um die eigentlichen Meßgrößen zwecks eventueller Nachrechnung zu bewahren, obwohl auf Grund der Fehlergrenze die Werte nur auf mV genau sind. Gleichfalls in Tab. 4 sind die Phasenfelder angegeben, denen auf Grund des Phasendiagramms^{1, 3} die thermodynamischen Eigenschaften zuzuordnen sind, sowie die Phasengrenzen bzw. nicht-varianten Gleichgewichte, die sich durch Unstetigkeiten in den *EMK*-Temperatur-Kurven bemerkbar machten. Die für das Eutektikum $L = \alpha_2 + \beta$ gefundene Temperatur von 627,1 °C stimmt sehr gut mit dem Wert von *Rivlin* et al.³ (626,6 °C) überein, weicht jedoch beträchtlich von der von *Hansen*¹⁴ angegebenen Temperatur, 612 °C, ab. Liquidus- und Solidustemperaturen bis 53 At% Cd sind in Abb. 1 eingezeichnet, für Cd-reichere Legierungen folgen die Liquidustemperaturen den früheren Resultaten¹. Die Temperaturen weiterer nicht-varianten Gleichgewichte stehen im Einklang mit den in der Literatur^{6, 14} zitierten Werten (Literaturangaben in Klammer): $L + \beta = \delta$ bei 540° bzw. 538 °C (540 °C), $\beta + \delta = \delta'$ bei 514 bzw. 517 °C (516 °C), $\delta' + \varepsilon = \gamma$ bei 379 bzw. 372 °C (380 °C), $L = \delta + \varepsilon$ bei 497 bzw. 496 °C (496 °C).

Die *EMK*-Meßwerte in Tab. 4 zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Resultaten von *Ölander*¹⁵. Auch die daraus abgeleiteten Phasengrenzen bei 700 K sind praktisch identisch mit den Werten *Ölanders*.

Für die weitere Auswertung wurden die Resultate in Tab. 4 für 700 K auf festes Cd⁶ als Standardzustand umgerechnet. Dann wurden daraus unter Verwendung von Literaturdaten thermodynamische Größen für das gesamte System berechnet (Tab. 5). Die Aktivitäten von Cd wurden durch Kombination unserer Aktivitäten mit den Daten von *Ölander*¹⁵ erhalten. Durch eine *Gibbs—Duhem*-Integration der α -Funktion von Cd wurden die Aktivitäten von Au und die integralen freien Enthalpien berechnet, die etwas negativer sind als die von *Hultgren*⁶ angegebenen Werte. Die partiellen molaren Enthalpien von Cd wurden durch Kombination und Kurvenglättung unserer Resultate und der Daten von *Ölander*¹⁵ und *Kleppa*¹⁶ erhalten; daraus wurde mit den ΔH -Werten^{6, 16} $\Delta \bar{H}_{Au}$ abgeleitet. ΔS , $\Delta \bar{S}_{Cd}$ und $\Delta \bar{S}_{Au}$ wurden aus den integralen bzw. partiellen Enthalpien und freien Enthalpien errechnet und sind deshalb mit relativ großen Fehlern behaftet. Die

Tabelle 4. *Thermodynamische Funktionen von Cd in festen Au—Cd-Legierungen (Standardzustand: Cd₍₁₎)*

N_{Cd}	T °K	Phase	EMK μV	dE/dT $\mu V/\text{Grad}$	α_{Cd}	$\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$ cal/gAt. · Grad	$\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ cal/gAt	Phasengrenzen
0,420	880	$\alpha_2 + \beta$	141 200	— 110,0	0,024	— 5,08	— 10 980	$L/(L + \alpha_2)$ 900,5 K
	850	$\alpha_2 + \beta$	144 500	— 5,7	0,019	— 0,26	— 6 890	$L \rightleftharpoons \alpha_2 + \beta$ 900,3 K
	820	$\alpha_2 + \beta$	144 670	— 53,3	0,017	— 2,46	— 8 690	
	780	$\alpha_2 + \beta$	146 800	— 60,0	0,013	— 2,77	— 8 930	
	750	$\alpha_2 + \beta$	148 600	— 66,6	0,010	— 3,07	— 9 160	
	700	$\alpha_2 + \beta$	151 930	— 67,4	0,0065	— 3,11	— 9 180	
	650	$\alpha_2 + \beta$	155 300	—	0,0039	—	— 9 180	
0,455	880	β	125 360	— 123,3	0,037	— 5,69	— 10 790	$L/(L + \beta)$ 903,0 K
	850	β	129 060	— 121,3	0,029	— 5,60	— 10 710	$(L + \beta)/\beta$ 902,5 K
	820	β	132 700	— 123,3	0,023	— 5,69	— 10 780	
	780	β	137 630	— 120,7	0,017	— 5,57	— 10 690	
	750	β	141 250	— 119,4	0,013	— 5,51	— 10 650	
	700	β	147 220	— 119,0	0,0076	— 5,49	— 10 630	
	650	β	153 170	—	0,0042	—	— 10 630	

850	β	119 510	— 119,7	0,038	— 5,52	— 10 300	$(L + \beta)/\beta$ 903,0 K
820	β	123 170	— 122,0	0,031	— 5,63	— 10 460	
780	β	128 220	— 126,3	0,022	— 5,83	— 10 450	
750	β	132 000	— 126,0	0,017	— 5,82	— 10 480	
700	β	138 350	— 127,0	0,010	— 5,86	— 10 530	
650	β	144 770	— 128,4	0,0057	— 5,93	— 10 530	
0,500	β	91 290	— 51,3	0,090	— 2,37	— 6 290	$L/(L + \beta)$ 901 K
850	β	92 830	— 58,0	0,079	— 2,68	— 6 560	$(L + \beta)/\beta$ 895 K
820	β	94 570	— 65,0	0,069	— 3,00	— 6 820	
780	β	97 170	— 64,3	0,056	— 2,97	— 6 800	
750	β	99 100	— 75,2	0,047	— 3,47	— 7 170	
700	β	102 860	— 74,8	0,033	— 3,45	— 7 160	
650	β	106 600		0,022		— 7 160	
0,530	$L + \beta$	76 400	+ 307,0	0,133	+ 14,17	+ 8 950	
850	β	67 190	+ 21,0	0,160	+ 0,97	— 2 270	$L/(L + \beta)$ 889 K
820	β	66 560	+ 18,8	0,152	+ 0,87	— 2 360	$(L + \beta)/\beta$ 856 K
780	β	65 810	+ 19,0	0,141	+ 0,88	— 2 350	
750	β	65 240	+ 18,4	0,133	+ 0,85	— 2 370	
700	β	64 320	+ 15,4	0,119	+ 0,71	— 2 470	
650	β	63 550		0,103		— 2 470	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

N_{Ca}	T °K	Phase	EMK μV	dE/dT $\mu V/Grad$	a_{Ca}	$\Delta \bar{S}_{Ca}$ cal/gAt · Grad	$\Delta \bar{H}_{Ca}$ cal/gAt	Phasengrenzen
0,570	850	$L + \beta$	62 450	+ 322,0	0,182	+ 14,86	+ 9 750	$L/(L + \beta)$ 863 K
	820	$L + \beta$	52 790	+ 68,6	0,224	+ 3,17	— 1 910	$L + \beta \rightleftharpoons \delta$ 813 K
	780	$\beta + \delta'$	50 045	+ 13,8	0,226	+ 0,64	— 1 810	$\beta + \delta \rightleftharpoons \delta'$ 787 K
	750	$\beta + \delta'$	49 630	— 12,2	0,215	— 0,56	— 2 710	
	700	$\beta + \delta'$	50 240	— 8,0	0,189	— 0,37	— 2 580	
	650	$\beta + \delta'$	50 640		0,164		— 2 580	
0,600	780	$\beta + \delta'$	50 430	+ 27,7	0,223	+ 1,28	— 1 330	$L/(L + \beta)$ 835 K
	750	$\beta + \delta'$	49 600	+ 9,2	0,216	+ 0,42	— 1 970	$L + \beta \rightleftharpoons \delta$ 811 K
	700	$\beta + \delta'$	49 140	— 8,0	0,196	— 0,37	— 2 520	$\beta + \delta \rightleftharpoons \delta'$ 790 K
	650	$\beta + \delta'$	49 540		0,171		— 2 520	
0,650	780	δ	38 170	— 39,7	0,321	— 1,83	— 3 190	$L/(L + \delta)$ 798 K
	750	δ	39 360	— 37,2	0,296	— 1,72	— 3 190	$(L + \delta)/\delta$ 788 K
	700	$\delta' + \varepsilon$	41 220	— 101,2	0,255	— 4,67	— 5 170	$\delta/(\delta + \delta')$ 741 K
	650	$\gamma + \varepsilon$	46 280		0,192		— 5 170	$(\delta + \delta')/\delta'$ 730 K $\delta'/(\delta' + \varepsilon)$ 710 K $\delta' + \varepsilon \rightleftharpoons \gamma$ 652 K

0,686	750	$\delta + \epsilon$	33 900	—	137,2	0,350	—	6,33	—	6 310	$L/(L + \delta)$ 782 K
	700	$\delta' + \epsilon$	40 760	—	105,8	0,259	—	4,88	—	5 300	$L \rightleftharpoons \delta + \epsilon$ 770 K
	650	$\delta' + \epsilon$	46 050			0,193			—	5 300	$\delta' + \epsilon \rightleftharpoons \gamma$ 645 K
0,700	750	ϵ	33 900	—	127,8	0,350	—	5,90	—	5 990	$L/(L + \epsilon)$ 771 K
	700	ϵ	40 290	—	114,4	0,263	—	5,28	—	5 550	$L \rightleftharpoons \delta + \epsilon$ 769 K
	650	ϵ	46 010			0,193			—	5 550	
0,750	750	ϵ	14 050	—	90,6	0,647	—	4,18	—	3 780	$L/(L + \epsilon)$ 768 K
	700	ϵ	18 580	—	109,4	0,540	—	5,05	—	4 390	$(L + \epsilon)/\epsilon$ 759 K
	650	ϵ	24 050			0,424			—	4 390	
0,812	700	$L + \epsilon$	5 780	+	54,6	0,826	+	2,52	+	1 500	$L/(L + \epsilon)$ 740 K
	650	$L + \epsilon$	3 050			0,897			+	1 500	
0,832	700	$L + \epsilon$	5 360	+	48,8	0,837	+	2,25	+	1 330	$L/(L + \epsilon)$ 726 K
	650	$L + \epsilon$	2 920			0,901			+	1 330	

Tabelle 5. *Thermodynamische Größen fester Au—Cd-Legierungen bei 700 K* [Standardzustand: Cd(s) und Au(s)]

N_{Cd}	Phasen	ΔH	$\Delta \bar{H}_{Cd}$	$\Delta \bar{H}_{Au}$	ΔG	ΔS	$\Delta \bar{S}_{Cd}$	$\Delta \bar{S}_{Au}$	α_{Cd}	α_{Au}
0,00	$\alpha(Au)$	0	-15 600	0	0	0	∞	0	0	1,000
0,10	$\alpha(Au)$	-1 430	-13 200	-120	-1 660	0,3	+ 1,4	0,2	0,00005	0,816
0,20	$\alpha(Au)$	-2 640	-11 800	-350	-2 840	0,3	+ 1,3	0,7	0,0004	0,535
0,227*	$\alpha(Au)$	-2 950	-11 600	-410	-3 100	0,2	-2,2	0,9	0,0007	0,463
0,240*	α_2	-3 080	-10 400	-760	-3 220	0,2	-0,6	0,4	0,0007	0,463
0,30	α_2	-3 650	-9 400	-1 190	-3 690	0,05	-1,4	0,7	0,002	0,305
0,35*	α_2	-4 020	-8 600	-1 550	-3 990	-0,05	-1,9	0,9	0,005	0,204
0,433*	β	-4 400	-7 400	-2 110	-4 400	0,0	-0,2	0,1	0,005	0,204
0,50	β	-4 580	-5 700	-3 460	-4 610	0,05	-0,9	1,0	0,027	0,049
0,56*	β	-4 500	-2 300	-7 300	-4 500	0,0	+ 0,4	-0,5	0,156	0,007
0,625*	δ'	-3 930	-2 600	-3 480	-4 220	0,4	-2,3	4,9	0,156	0,007
0,64*	δ'	-3 850	-3 500	-4 470	-4 140	0,4	-1,9	4,6	0,210	0,004
0,695*	ϵ	-3 860	-4 100	-3 310	-3 840	0,0	-2,9	6,2	0,210	0,004
0,70	ϵ	-3 870	-4 000	-3 570	-3 820	-0,1	-2,7	6,0	0,218	0,004
0,76*	ϵ	-3 800	-2 900	-6 700	-3 290	-0,7	-3,3	7,3	0,672	0,0002

* Phasengrenzen.

Abstimmung der thermodynamischen Größen in Tab. 5 brachte besonders bei der partiellen molaren Entropie von Cd eine merkliche Verringerung der relativen Genauigkeit unserer experimentellen Werte mit sich, wie dies auch bei der Kompilation von *Hultgren*⁶ zu bemerken ist. Zum Vergleich mit den partiellen Entropien der flüssigen Legierungen (Abb. 2) wurden deshalb die entsprechenden Werte für die festen Legierungen im Bereich der β -AuCd-Phase direkt der Tab. 4 entnommen, durch Addition der Schmelzentropie von Cd bei 700 K,

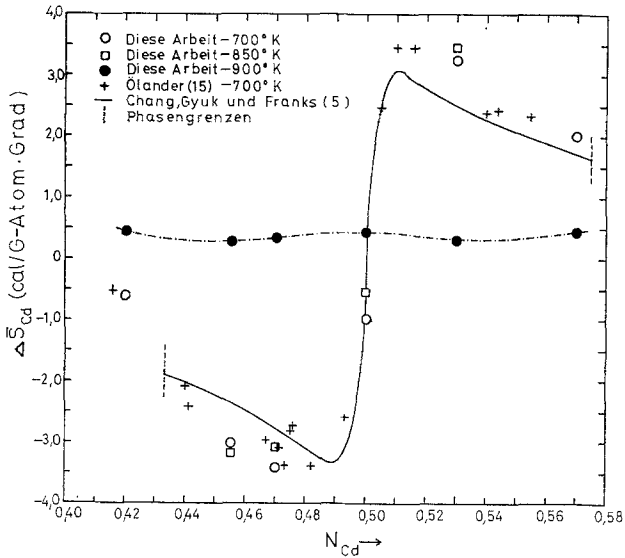


Abb. 3. Partielle molare Entropie des Cadmiums in der festen β -AuCd-Phase

$\Delta S_F^\circ = 2,48 \text{ cal/g} \cdot \text{Atom} \cdot \text{Grad}$, auf festes Cd als Standardzustand umgerechnet und in Abb. 3 gemeinsam mit den gleichermaßen umgerechneten $\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$ von *Ölander*¹⁵ als Funktion der Zusammensetzung aufgetragen. Die Werte stimmen sehr gut überein und zeigen die von der Theorie von *Wagner* und *Schottky*¹⁷ geforderte S-förmige Konzentrationsabhängigkeit. *Chang* und Mitarb.⁵ haben diese Theorie auf größere Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung ausgedehnt und aus den Aktivitäten von Cd¹⁵ für β -AuCd unter der Annahme von substitutioneller Unordnung sowohl für Cd- als auch für Au-Überschuß den intrinsischen Unordnungsparameter $\alpha \equiv \equiv (\text{Cd}_{\text{Au}}/N) \equiv (\text{Au}_{\text{Cd}}/N)$ berechnet, wobei Cd_{Au} bzw. Au_{Cd} die Zahl der fehlgeordneten Cd- bzw. Au-Atome und N die Gesamtzahl der

Atome sind. Der Fehlordnungsmechanismus in β -AuCd ist jedoch nicht unbestritten, da in vielen Übergangsmetallphasen mit CsCl-Struktur Übergangsmetallüberschuß zwar durch substitutionelle Fehlstellen, Nichtübergangsmetallüberschuß jedoch durch Übergangsmetalleerstellen bewirkt wird¹⁸ und auf Grund von Diffusionsmessungen der gleiche Mechanismus für β -AuCd postuliert wurde¹⁹; doch soll hier darauf nicht weiter eingegangen werden. Mit dem so erhaltenen $\alpha = 0,0026$ berechneten *Chang* und Mitarb.⁵ die in Abb. 3 gezeigte ausgezogene Kurve. Die gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten darf als Beweis für die prinzipielle Richtigkeit der Theorie angesehen werden. Die geringen systematischen Abweichungen der experimentellen Werte von den beiden absteigenden Ästen der Kurve weisen auf ein etwas kleineres α hin, obwohl die theoretische Aktivitätskurve, basierend auf $\alpha = 0,0026$, genau mit den experimentellen Aktivitäten übereinstimmt. Zu einer Aufklärung dieser Abweichung, die auch für die Theorie nichtstöchiometrischer Phasen wichtig wäre, müßten sehr genaue Aktivitätsmessungen an Legierungen mit geringen Konzentrationsunterschieden (Herstellung eventuell durch coulometrische Titration) im Bereich der β -Phase durchgeführt werden. Daß die β -Phase bis zum Schmelzpunkt geordnet ist, zeigen unsere Ergebnisse für 850 K in Abb. 3, die gegenüber den Resultaten bei 700 K eine nur unwesentliche Verschiebung aufweisen. Beim Schmelzen geht die Ordnung verloren, wie aus den zum Vergleich eingezeichneten, aus Abb. 2 übernommenen $\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$ -Werten der flüssigen Legierungen ersichtlich ist. Somit kann als erwiesen gelten, daß von der geordneten, kongruent schmelzenden β -AuCd-Phase in der Schmelze keine „Verbindungscluster“ vorhanden sind, die sich durch das Verhalten der thermodynamischen Funktionen, besonders der partiellen Entropie, bemerkbar machen würden. Dies ist im klaren Gegensatz zu dem Verhalten flüssiger Cd—Sb-Legierungen²⁰, bei denen auch noch in der Schmelze „Verbindungscluster“ erhalten bleiben, wie aus der S-förmigen Konzentrationsabhängigkeit von $\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$ hervorgeht. Es besteht zwar die Möglichkeit, daß in flüssigen Au—Cd-Legierungen andere Effekte den Ordnungseffekt maskieren, doch scheint es nicht sehr wahrscheinlich, daß dabei eine fast exakte Kompensation auftritt. Damit soll aber nicht behauptet werden, daß in flüssigen Au—Cd-Schmelzen keine Nahordnung auftritt, sondern nur betont werden, daß die in flüssigen Cd—Sb-Legierungen beobachtete „cluster“-Bildung von der durch negative Abweichungen vom *Raoult*schen Gesetz sich manifestierenden Tendenz zur Nahordnung in Metallschmelzen zu unterscheiden ist. Die Größe der Bildungsenthalpie der Schmelzen scheidet jedenfalls als alleiniges Kriterium für die „cluster“-Bildung aus: für

gleichatomige Zusammensetzungen sind die entsprechenden Werte —4500 cal/g-Atom für Au—Cd und —600 cal/g-Atom für Cd—Sb. Aber auch die Elektronegativitätsdifferenz scheint keinen Hinweis zu geben, da der Elektronegativitätsunterschied nach *Pauling* zwischen Au und Cd $\approx 0,7$, zwischen Cd und Sb nur $\approx 0,35$ beträgt und man erwarten würde, daß „cluster“-Bildung eher bei größeren Elektronegativitätsdifferenzen auftreten sollte. Die Klärung der Frage, warum es in bestimmten Systemen zur „Verbindungscluster“-Bildung kommt, steht also noch aus und bedarf weiterer genauer Untersuchungen verschiedener Systeme.

Herrn *G. Engelmayr* danken wir für seine Mithilfe bei den DTA-Messungen. Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei auch hier für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literatur

- ¹ *K. L. Komarek* und *G. Stummerer*, *Mh. Chem.* **102**, 1360 (1971).
- ² *R. J. Wasilewski*, *J. Physic. Chem. Solids* **29**, 51 (1968).
- ³ *V. G. Rivlin*, *W. Hume-Rothery* und *B. Ryder*, *Acta Met.* **10**, 1143 (1962).
- ⁴ *D. R. Conant* und *H. S. Swofford, Jr.*, *J. Chem. Eng. Data* **15**, 539 (1970).
- ⁵ *Y. A. Chang*, *I. Gyuk* und *J. Franks*, *Acta Met.* **19**, 939 (1971).
- ⁶ *R. Hultgren*, *R. L. Orr*, *P. D. Anderson* und *K. K. Kelley*, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*. Univ. of Calif., Berkeley, März 1971.
- ⁷ *K. L. Komarek* und *K. Wessely*, *Mh. Chem.* **103**, 896 (1972).
- ⁸ *E. Reiffenstein*, Univ. Wien, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ⁹ *L. Vanino* und *L. Seemann*, *Chem. Ber.* **32**, 1968 (1899).
- ¹⁰ *R. Alderdice* und *D. B. Downie*, *Scripta Metall.* **6**, 837 (1972).
- ¹¹ *R. J. Wasilewski*, *J. Physic. Chem. Solids* **29**, 39 (1968).
- ¹² *J. D. Filby* und *J. N. Pratt*, *Trans. Farad. Soc.* **60**, 1934 (1964).
- ¹³ *G. R. B. Elliott*, *C. C. Herrick*, *J. F. Lemons* und *P. C. Nordine*, *High Temp. Science* **1**, 58 (1969).
- ¹⁴ *M. Hansen*, *Constitution of Binary Alloys*, S. 190. New York: McGraw-Hill. 1958.
- ¹⁵ *A. Ölander*, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 3819 (1932).
- ¹⁶ *O. J. Kleppa*, *J. Physic. Chem.* **60**, 858 (1956).
- ¹⁷ *C. Wagner* und *W. Schottky*, *Z. Physik. Chem.* **B 11**, 163 (1930).
- ¹⁸ *M. Eitenberg*, *K. L. Komarek* und *E. Miller*, *Met. Trans.* **2**, 1173 (1971).
- ¹⁹ *D. Gupta*, *D. Lazarus* und *D. S. Lieberman*, *Phys. Rev.* **153**, 863 (1967).
- ²⁰ *R. Geffken*, *K. L. Komarek* und *E. Maller*, *Trans. Met. Soc. AIME* **239**, 1151 (1967).