

Thermodynamische Untersuchungen im System Cadmium—Wismut

Von

K. L. Komarek und G. Stummerer

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien,
Österreich

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 8. November 1971)

Thermodynamic Investigations in the Cd—Bi System

Thermodynamic properties of liquid alloys in the Cd—Bi system have been investigated by the *emf* method from 9 to 90 at% Cd between 380 and 520 °C. The activities of Cd in Cd-poor and Cd-rich alloys show a weak positive, in between a negative deviation from ideal behaviour. The partial molar enthalpy is positive and decreases monotonically with increasing Cd content with the exception of the range between 50 and 75 at% Cd where it exhibits an anomalous behavior. The integral enthalpy of mixing is positive, with a maximum value of + 200 cal/g-atom at 50 at% Cd at 500 °C. The enthalpy curve, which is otherwise parabolic, has a flat portion between 50 and 80 at% Cd. The molar heat capacities show a small negative deviation from the *Neumann—Kopp* rule. The partial and integral entropies are shifted towards positive values as compared to the ideal entropies. The partial entropy shows also an anomalous concentration dependence between 50 and 65 at% Cd. The data are generally in good agreement with the reliable results reported in literature. The only deviations occur in the anomalous region. The anomalous behavior of the Cd—Bi melts between 50 and 70 at% Cd is probably due to a weak short range order, but a tendency towards unmixing cannot be excluded with certainty as the cause of the anomaly.

Thermodynamische Eigenschaften von flüssigen Legierungen im System Cd—Bi wurden im Bereich von 9 bis 90 At% Cd zwischen 380 und 520 °C mittels der *EMK*-Methode bestimmt. Die Aktivitäten von Cd zeigen für Cd-arme und Cd-reiche Legierungen eine schwach positive, dazwischen eine negative Abweichung vom idealen Verhalten. Die partielle molare Enthalpie ist positiv und fällt mit zunehmendem Cd-Gehalt monoton ab. Zwischen 50 und 75 At% Cd zeigt $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ jedoch ein anomales Verhalten. Die integrale Mischungsenthalpie ist positiv, mit einem Maximalwert von + 200 cal/Grammatom bei

50 At% Cd und 500 °C. Zwischen 50 und 75 At% Cd ist die sonst parabolische Enthalpiekurve abgeplattet. Die Molwärmern zeigen ein schwach negatives Abweichen von der *Neumann—Kopp*-Regel. Die partiellen und integralen Entropien sind gegenüber den idealen Größen zu positiven Werten verschoben. Die partielle Entropie zeigt zwischen 50 und 65 At% Cd ebenfalls eine anomale Konzentrationsabhängigkeit. Die gefundenen Werte stimmen im allgemeinen gut mit den verlässlichen Literaturdaten überein. Nur im anomalen Gebiet ergeben sich Abweichungen. Das anomale Verhalten der Cd—Bi-Schmelzen zwischen 50 und 70 At% Cd ist wahrscheinlich auf eine schwache Nahordnung zurückzuführen, doch ist eine Entmischungstendenz als Ursache nicht mit Sicherheit auszuschließen.

Nach den einschlägigen Zusammenstellungen von *Hansen*¹, *Elliott*² und *Shunk*³ handelt es sich bei dem Cd—Bi-Phasendiagramm um ein einfaches System mit einem Eutektikum bei 145 °C und 55 At% Cd und mit einer nur geringen Löslichkeit der beiden festen Metalle ineinander. Über die flüssigen Legierungen in diesem System liegen bereits eine Reihe von thermodynamischen Untersuchungen vor. Aktivitätsmessungen mittels der *EMK*-Methode wurden von *Taylor*⁴, *Elliott* und *Chipman*⁵, *Mellgren*⁶, *Gerasimov* und Mitarb.^{7, 8}, *Vřešťál*⁹, *Chiba* und Mitarb.¹⁰ und *Kozin* und Mitarb.¹¹ durchgeführt. *Wachtel* und *Nazareth*¹² bestimmten Dampfdrucke von Cd über flüssigen Cd—Bi-Legierungen mit der Taupunktmethode. Kalorimetrische Messungen stammen von *Wüst* und *Durrer*^{13, 14}, *Kawakami*¹⁵, *Geguzin* und *Pines*¹⁶, *Nagasaki* und *Fujita*¹⁷, *Oelsen* und Mitarb.^{18, 19}, *Wittig* und Mitarb.²⁰ und von *Kleppa*³³.

Dobovisek, und *Straus*²¹ berichteten über *DTA*-Messungen und bestimmten daraus thermodynamische Eigenschaften des Systems. Mittelwerte thermodynamischer Größen aus verschiedenen Arbeiten^{4–8} wurden von *Kubaschewski* und *Catterall*²² und von *Hultgren* und Mitarb.²³ berechnet.

Aus dem Aktivitätsverlauf und aus einem schwachen Knick in der Abkühlungskurve einer Legierung mit 60 At% Cd schloß *Taylor*⁴ auf die Bildung von Cd₃Bi₂ in der Schmelze. *Gerasimov* und Mitarb.^{7, 8} erklärten kleinere Unregelmäßigkeiten besonders in der partiellen Enthalpie und Entropie von Cd im Konzentrationsbereich zwischen 40 und 70 At% Cd durch das Auftreten von endothermen Anordnungen ungleicher Atome. Zu dem gleichen Ergebnis kam *Vřešťál*⁹, der besonders auf das unregelmäßige Verhalten der Überschußentropie hinwies. *Wachtel* und *Nazareth*¹² beobachteten bei etwa 54 At% Cd eine Aktivitätsanomalie, die sie mit einer Entmischungsvorbereitung in der Schmelze in Verbindung brachten. Hinweise für Anordnungen oder Clusters gleicher Atome ergaben Röntgenuntersuchungen und Thermo-*EMK*-Messungen von *Dumschak* und Mitarb.²⁴, die aus ihren Resultaten den

Schluß zogen, daß die sogenannte quasieutektische Struktur auch im flüssigen Zustand erhalten bleibt und erst bei weiterer Temperaturerhöhung einer statistischen Verteilung zustrebt.

Sehr genaue Aktivitätsmessungen an flüssigen Legierungen im homologen System Cd—Sb²⁵, wobei die *EMK* kontinuierlich mit der Temperatur registriert wurde, ergaben partielle Entropien mit einer charakteristischen Konzentrationsabhängigkeit im Bereich von 30 bis 80 At% Cd, die durch starke Nahordnungszustände in der Schmelze erklärt wurden und die bei fortschreitendem Ersatz von Sb durch Bi schwächer wurden²⁶. Diese Ergebnisse legten nun nahe, auch an den flüssigen Legierungen im Cd—Bi-System genaue Aktivitätsmessungen vorzunehmen, um die von anderen Autoren^{4, 7-9, 12} gefundenen Anomalien zu verifizieren und den genauen quantitativen Verlauf der entsprechenden thermodynamischen Größen festzulegen.

In der vorliegenden Arbeit wurden flüssige Cd—Bi-Legierungen 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—Bi-Elektrode auftretende *EMK* gemessen. Daraus wurden Aktivitäten, partielle und integrale molare thermodynamische Größen für das gesamte Cd—Bi-System berechnet.

Experimenteller Teil

Cadmium und Wismut hatten eine Reinheit von 99,999% (Fa. Koch-Light Lab., Ltd., England). LiCl und KCl (Fa. E. Merck, Darmstadt) und CdCl₂ · 2½ H₂O (Fa. Riedel de Haën, Seelze) waren p. A.-Präparate.

Die von der Oxidhaut befreiten, genau eingewogenen Metalle wurden wegen der niedrigen Schmelzpunkte ohne Vorlegieren eingesetzt. Der Elektrolyt wurde im geschmolzenen Zustand mittels Durchleitens von Chlorgas von Feuchtigkeit und Hydrolyseprodukten befreit, überschüss. Chlor durch gegetertetes Argon entfernt und die Salzschmelze durch eine Glasfritte filtriert. Der Zusammenbau der Meßzelle und die Durchführung der Messung erfolgte unter gegetertem Argon, um jegliche Reaktion mit Feuchtigkeitsspuren auszuschließen. Eine Stunde nach Beginn einer Meßserie war die Abweichung der *EMK* von den Gleichgewichtswerten kleiner als 1 mV und nach ungefähr 24 Stdn. wurden die Gleichgewichtswerte erreicht. Die Meßzellen wurden mit 12 °C/Stde. unter gleichzeitigem Registrieren von *EMK* und Temperatur abgekühlt bzw. aufgeheizt; außerdem wurde in Abständen von 30 °C die *EMK* bei konstanter Temperatur gemessen. Diese stimmten innerhalb der Fehlergrenze mit den kontinuierlich registrierten Werten überein. Die mehrmalige Wiederholung des Meßvorganges während eines sich im Durchschnitt über 3—4 Wochen erstreckenden Experiments ergab Verschiebungen der beim Abkühlen bzw. Aufheizen erhaltenen Kurven, die maximal ± (0,1 mV + 0,5% des Meßwertes) betragen. Die Ursache dieses Fehlers ist unbekannt, doch ist sie zum Teil in einem systematischen Driften zu suchen, das von der Konzentration der Legierung abhängig war,

wie in Abb. 1 gezeigt ist. Ausgehend von der Null-Linie als erstem Meßwert jeder Meßreihe zeigt die vollausgezogene Kurve die Endwerte unter Einbeziehung der Werte der ersten Kühlkurve und die strichlierte Kurve die Endwerte unter Ausschluß der Werte der ersten Kühlkurve, die innerhalb der ersten 24 Stdn. gemessen wurde. Für Legierungen niedrigen Cd-Gehaltes und hoher *EMK*-Werte nehmen die Werte ab, die Legierungen werden also anscheinend Cd-reicher, für Legierungen hohen Cd-Gehalts und niedriger *EMK*-Werte nehmen die Werte zu, die Legierungen werden also anscheinend Cd-ärmer. Für Cd-arme Legierungen entspricht einer *EMK*-Änderung von 1 mV eine Konzentrationsänderung von 0,4 At%, für Cd-reiche Legierungen jedoch eine solche von 2 At% für dieselbe *EMK*-Änderung. Im mittleren

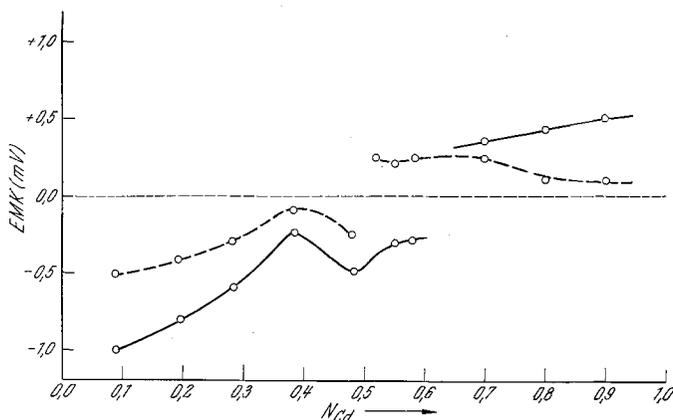


Abb. 1. Annäherung der *EMK* an die Gleichgewichtswerte

Konzentrationsbereich zwischen 50 und 60 At% Cd gibt es eine Unstetigkeit: die *EMK*-Werte zeigen bei der ersten Kühlkurve eine Abnahme und danach eine Zunahme.

Nach der Beendigung einer Meßreihe wurden sämtliche Legierungen nach einer etwas abgeänderten komplexometrischen Methode²⁷ analysiert. Zuerst wurde Bi in salpetersaurer Lösung gegen Methylthymolblau als Indikator mit Titriplex III (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) titriert und dann nach Zugabe von festem Hexamethylentetramin (pH 5—6) die ungefähre Menge von Cadmium komplexometrisch bestimmt. Zur genauen Bestimmung von Cd wurde nach der Titration von Bi soviel Titriplex III zugegeben, daß die zur vollständigen Komplexierung von Cd notwendige Menge fast erreicht war. Dann wurde die Lösung mit NH_3 ganz schwach alkalisch gemacht und Cd austitriert. Wegen der großen Komplexmenge fiel Bi nicht aus, während nach der ursprünglichen Vorschrift Bi auch nach vollständigem Komplexieren bei Erreichen von pH 5—6 teilweise hydrolysierte, was die Bestimmung von Cd sehr verzögerte. Die Bestimmung war auf einige Promille genau reproduzierbar und nur mit einem kleinen systematischen Fehler behaftet, der durch Verwendung eines Standards eliminiert wurde.

Bei einigen Versuchen zeigte sich infolge zu langsamer Bedeckung der Metalle mit Elektrolytschmelze an der Gefäßwand ein Metallspiegel, der aus reinem Cadmium bestand. In diesen Fällen dienten die Analysenergebnisse

zur Konzentrationsangabe. Wenn kein Metallspiegel auftrat, stimmten die Analysenergebnisse innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,1$ At% mit den Einwaagen überein. Weitere Details der Reinigung der verwendeten Materialien, der Herstellung der Legierungen, der Meßanordnung und der Meßmethodik sind in einer früheren Veröffentlichung²⁸ beschrieben worden.

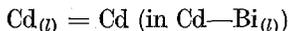
Ergebnisse und Diskussion

Die thermodynamischen Eigenschaften der flüssigen Cd—Bi-Legierungen wurden im Bereich von 9 bis 90 At% Cd zwischen 380 und 520 °C mittels der *EMK*-Methode bestimmt.

In der reversiblen Zelle



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



gemessen und die partiellen und integralen thermodynamischen Größen nach den früher angegebenen Gleichungen²⁸ berechnet. Die Genauigkeit der thermodynamischen Werte hängt gemäß der oben angegebenen Unsicherheit von $\pm (0,1 \text{ mV} + 0,5\% \text{ des Meßwertes})$ von der Konzentration ab. So führt zum Beispiel ein Fehler von $\pm 250 \mu\text{V}$ zu einer Unsicherheit in der partiellen freien Enthalpie von $\pm 12 \text{ cal}$. Da Entropie und Enthalpie als Differenzwerte für 10° -Intervalle aus einer *EMK*-Temperatur-Kurve berechnet wurden, sind sie nicht mit diesem Fehler behaftet. Dies wurde an den Elektroden der Zusammensetzungen 52, 55 und 58 At% Cd überprüft. Die Auswertung wurde an je zwei parallelen Kühlkurven vorgenommen, die um etwa $150 \mu\text{V}$ gegeneinander verschoben waren. Es ergab sich für $\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$ ein maximaler Fehler von $\pm 0,06 \text{ cal/Mol} \cdot \text{grad}$ und für $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ ein solcher von $\pm 30 \text{ cal}$. Die partiellen Werte für Bi und die integralen Werte sind mit zusätzlichen Integrationsfehlern behaftet. Die integralen Molwärmern, ΔC_p , sind durch Mittelung über das ganze Temperaturintervall berechnete Durchschnittswerte von relativ geringer Genauigkeit:

$$\Delta C_p = [\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1)] / (T_2 - T_1). \quad (1)$$

Die Probenzusammensetzungen, die Meßwerte, die Aktivitäten und partiellen Entropien und Enthalpien von Cd in flüssigen Cd—Bi-Legierungen, bez. auf reines flüssiges Cd, sind in Tab. 1 für 7 verschiedene Temperaturen angegeben. Zum Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren sind in Abb. 2 die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Cd, $\log \gamma_{\text{Cd}}$, als Funktion der Zusammensetzung aufgetragen. Für die Abbildung wurde ein großer Maßstab gewählt und die Werte, wenn not-

wendig, auf eine Vergleichstemperatur von 500 °C umgerechnet. Die durch unsere Resultate gezeichnete Kurve zeigt sowohl für Cd-arme als auch für Cd-reiche Legierungen γ_{Cd} -Werte größer als 1 und somit

Tabelle 1. Thermodynamische Funktionen von Cd
im System Cd—Bi
(bezogen auf den flüssigen Zustand der Komponenten)

N_{Cd}	T , °C	EMK , μV	dE/dT $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	a_{Cd}	$\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$	$\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$
					cal g-Atom · grad	cal g-Atom
0,0891	520	83 694	123,85	0,0863		
	500	81 237	123,85	0,0873	5,71	669
	480	78 747	123,85	0,0883	5,71	670
	450	75 042	123,69	0,0899	5,70	664
	420	71 291	124,63	0,0919	5,75	696
	400	68 770	125,84	0,0934	5,80	735
	380	66 270	125,84	0,0949		
0,197	520	58 550	87,36	0,1802		
	500	56 804	87,36	0,1817	4,03	495
	480	55 108	87,36	0,1830	4,03	493
	450	52 480	87,53	0,1855	4,04	499
	420	49 823	88,80	0,1885	4,09	541
	400	48 034	90,07	0,1908	4,15	581
	380	46 243	90,07	0,1933		
0,283	520	46 826	70,02	0,2540		
	500	45 464	70,02	0,2554	3,23	400
	480	44 028	70,02	0,2574	3,23	402
	450	41 940	70,15	0,2602	3,23	405
	420	39 787	71,34	0,2638	3,29	446
	400	38 364	71,25	0,2664	2,29	443
	380	36 952	71,25	0,2689		
0,383	520	36 980	55,04	0,3388		
	500	35 835	55,04	0,3410	2,54	310
	480	34 770	55,04	0,3425	2,54	308
	450	33 143	54,28	0,3451	2,50	282
	420	31 479	55,41	0,3484	2,56	319
	400	30 354	54,98	0,3511	2,54	307
	380	29 180	54,98	0,3545		
0,483	520	28 400	43,13	0,4355		
	500	27 545	43,13	0,4374	1,99	268
	480	26 677	43,13	0,4395	1,99	268
	450	25 395	42,71	0,4426	1,97	253
	420	24 092	43,50	0,4463	2,01	279
	400	23 208	43,33	0,4492	2,00	275
	380	22 270	43,33	0,4532		

Fortsetzung (Tabelle 1)

N_{Ca}	$T, ^\circ C$	$EMK, \mu V$	$dE/dT, \mu V/^\circ C$	α_{Ca}	$\Delta \bar{S}_{Ca}$	$\Delta \bar{H}_{Ca}$
					cal g-Atom · grad	cal g-Atom
0,520	520	24 804	34,72	0,4839		
	500	24 108	34,72	0,4849	1,60	126
	480	23 425	34,72	0,4858	1,60	126
	450	22 348	36,40	0,4880	1,68	183
	420	21 252	37,06	0,4908	1,71	205
	400	20 489	37,87	0,4934	1,75	231
	380	19 721	37,87	0,4962		
0,550	520	22 245	32,40	0,5215		
	500	21 590	32,40	0,5230	1,49	160
	480	20 974	32,40	0,5239	1,49	158
	450	19 992	32,82	0,5264	1,51	173
	420	19 012	32,62	0,5290	1,50	166
	400	18 347	33,46	0,5312	1,54	193
	380	17 661	33,46	0,5338		
0,580	520	20 018	28,40	0,5566		
	500	19 442	28,40	0,5578	1,31	116
	480	18 875	28,61	0,5589	1,32	123
	450	17 999	30,93	0,5612	1,43	201
	420	17 051	31,99	0,5650	1,48	236
	400	16 398	32,41	0,5681	1,49	250
	380	15 740	32,41	0,5716		
0,700	520	12 552	20,20	0,6926		
	500	12 160	20,20	0,6941	0,93	159
	480	11 742	20,76	0,6964	0,96	180
	450	11 109	21,46	0,7001	0,99	203
	420	10 460	21,25	0,7045	0,98	197
	400	10 050	21,25	0,7071	0,98	196
	380	9 613	21,25	0,7106		
0,800	520	7 344	13,47	0,8056		
	500	7 069	13,47	0,8088	0,62	154
	480	6 803	13,47	0,8109	0,62	154
	450	6 410	13,47	0,8140	0,62	154
	420	6 005	13,47	0,8178	0,62	154
	400	5 731	13,47	0,8207	0,62	154
	380	5 464	13,47	0,8235		
0,900	520	3 521	4,77	0,9021		
	500	3 433	4,77	0,9021	0,22	12
	480	3 324	5,33	0,9026	0,25	32
	450	3 156	5,47	0,9037	0,25	37
	420	2 971	6,10	0,9053	0,28	58
	400	2 852	6,06	0,9063	0,28	57
	380	2 727	6,06	0,9076		

positive Abweichungen vom idealen Verhalten an. Zwischen ungefähr 7 und 73 At% Cd findet man dagegen negative Abweichungen ($\gamma_{\text{Cd}} < 1$) vom Raoult'schen Gesetz. Mit abnehmender Temperatur nehmen bei gleicher Konzentration die γ_{Cd} -Werte zu (Tab. 1) und die Kurve in Abb. 2 verschiebt sich zu positiveren bzw. weniger negativen Abweichungen. Den drei Werten bei 50,0, 54,0 und 56,7 At% Cd wurde weniger Gewicht zugemessen, da es sich um Proben aus der ersten Versuchsserie handelte.

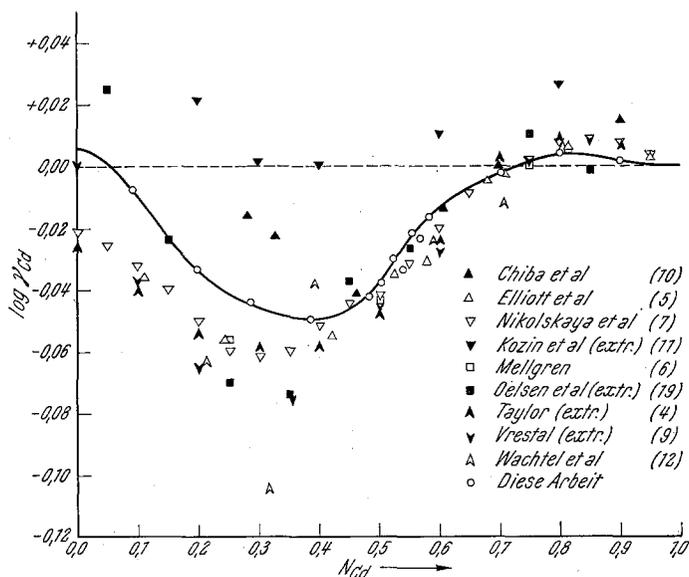


Abb. 2. Der Aktivitätskoeffizient von Cd in Cd—Bi-Schmelzen bei 500 °C

Beim Vergleich mit den Werten anderer Autoren fällt auf, daß die verschiedenen $\log \gamma_{\text{Cd}} - N_{\text{Cd}}$ -Kurven im allgemeinen qualitativ sehr ähnlich sind und bei hoher Cd-Konzentration (> 50 At% Cd) gut übereinstimmen. Die Werte von Kozin et al.¹¹ wurden bei Temperaturen von 100 bis 250 °C mit einem glycerinhaltigen Elektrolyten erhalten. Sie wurden mit unseren $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ -Werten (Tab. 1, 400 °C) auf 500 °C korrigiert und liegen offensichtlich zu hoch, so daß sie nicht weiter berücksichtigt wurden. Auch die Werte von Chiba und Mitarb.¹⁰ liegen bei niedrigen Cd-Gehalten zu hoch, während die nach der Taupunktmethode erhaltenen Resultate von Wachtel und Nazareth¹² eine sehr große Streuung aufweisen. Die von den beiden Autoren festgestellte Aktivitätsanomalie in der Legierung mit 54,7 At% Cd ist in unserer Legierung mit 55,0 At% Cd wesentlich schwächer ausgeprägt. Die $\log a_{\text{Cd}} - 1/T$ -Kurve für diese Legierung hat nur eine schwache Krümmung mit einem Wendepunkt bei ≈ 500 °C und ist außerdem zu merklich höheren Aktivitätswerten verschoben. Die von Oelsen und Mitarb.^{18, 19} angegebenen Aktivitätswerte wurden aus kalorimetrischen Messungen von Wärmehaltskurven abgeleitet und sind deshalb weniger genau als direkt gemessene Werte.

Dasselbe gilt für die aus *DTA*-Messungen abgeleiteten Resultate von *Dobovisek* und *Straus*²¹, die überdies nur in einer kleinen Zeichnung gezeigt wurden, so daß eine genaue Ablesung der Werte nicht möglich war. Die *EMK*-Messungen von *Vřestál*⁹ wurden mit einem nicht entwässerten Elektrolyten durchgeführt und wurden möglicherweise durch Feuchtigkeitsspuren bzw. Hydrolyseprodukte beeinflusst. Die übrigen vier Messungen⁴⁻⁷ stimmen miteinander gut überein, liegen aber besonders im Bereich Cd-armer Legierungen merklich unterhalb unserer Werte. Dazu ist zu bemerken, daß nur *Elliott* und *Chipman*⁵ einige ihrer Legierungen analysierten, während die

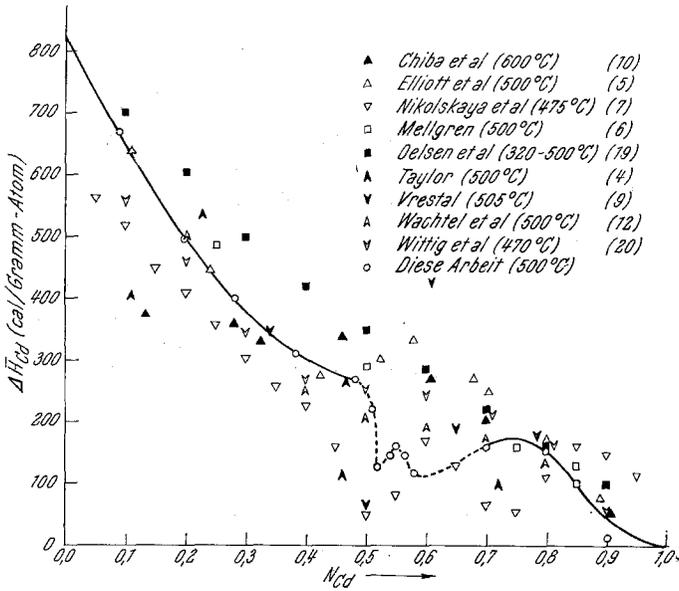


Abb. 3. Die partielle molare Enthalpie von Cd in Cd—Bi-Schmelzen

übrigen Autoren die Konzentrationen aus den Einwaagen berechneten. Gerade bei Cd-armen Legierungen ist jedoch die Analyse sehr wichtig. So z. B. enthielt die Legierung mit 8,9 At% Cd ursprünglich laut Einwaage 10,0 At% Cd. Ohne Analyse wäre bei nominaler Zusammensetzung das Resultat $\log \gamma_{\text{Cd}} = -0,059$ und dieser Wert würde sogar noch tiefer liegen als die oben erwähnten Ergebnisse⁴⁻⁷.

Für die in Abb. 3 gezeigten partiellen molaren Enthalpien von Cd, $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$, wurde ebenfalls ein großer Maßstab gewählt und alle in der Literatur beschriebenen Ergebnisse angeführt. Die eigenen Werte sind durchwegs positiv und liegen mit Ausnahme des Bereichs zwischen 50 und 75 At% Cd auf einer mit zunehmenden Cd-Gehalt stetig fallenden Kurve. Zwischen 50 und 75 At% Cd zeigen die Werte ein irreguläres Verhalten, das sich durch einen steilen Abfall bei ≈ 50 At% Cd und

möglicherweise durch einige Extremwerte bei etwas höheren Cd-Konzentrationen ausdrückt. Obwohl der genaue Kurvenverlauf in dem „anormalen“ Bereich nicht festgelegt werden konnte, steht es jedoch außer Zweifel, daß die $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ -Werte nicht durch eine stetig fallende Kurve —

Tabelle 2. Thermodynamische Funktionen von Bi und integrale Größen im System Cd—Bi
(bezogen auf den flüssigen Zustand der Komponenten)

N_{Cd}	$T, \text{ } ^\circ\text{C}$	a_{Bi}	$\Delta \bar{H}_{\text{Bi}}$	$\Delta \bar{S}_{\text{Bi}}$	ΔG	ΔH	ΔS	ΔC_p
			cal	cal	cal	cal	cal	cal
			g-Atom	g-Atom · grad	g-Atom	g-Atom	g-Atom · grad	g-Atom · grad
0,100	500	0,905	7	0,21	— 491	70	0,72	
	400	0,905	8	0,21	— 429	78	0,73	— 0,07
0,200	500	0,812	33	0,46	— 774	124	1,16	
	400	0,815	32	0,46	— 657	140	1,18	— 0,16
0,300	500	0,718	67	0,75	— 954	160	1,44	
	400	0,722	85	0,78	— 811	181	1,47	— 0,21
0,400	500	0,617	108	1,10	— 1073	184	1,63	
	400	0,625	142	1,16	— 909	205	1,66	— 0,21
0,500	500	0,508	139	1,52	— 1125	199	1,71	
	400	0,514	163	1,56	— 954	216	1,74	— 0,16
0,520	500	0,474	277	1,84	— 1128	198	1,72	
	400	0,484	203	1,74	— 957	218	1,74	— 0,20
0,550	500	0,435	239	1,96	— 1123	196	1,71	
	400	0,445	245	1,97	— 953	216	1,74	— 0,20
0,580	500	0,400	295	2,20	— 1111	191	1,68	
	400	0,408	169	2,03	— 943	216	1,72	— 0,25
0,700	500	0,270	215	2,88	— 995	176	1,51	
	400	0,276	257	2,94	— 842	214	1,57	— 0,38
0,800	500	0,172	227	3,79	— 802	167	1,25	
	400	0,177	379	4,00	— 674	199	1,30	— 0,32
0,900	500	0,090	968	6,03	— 513	108	0,80	
	400	0,098	915	5,97	— 429	143	0,85	— 0,35

ggf. mit einem Flachstück — wiedergegeben werden können. Auch die Resultate von *Gerasimov* und *Nikolskaya*⁷, die im allgemeinen etwas tiefer liegen, zeigen in diesem Bereich einen irregulären Verlauf.

Die Ergebnisse von *Taylor*⁴ und *Vřeštil*⁹ streuen sehr stark und die von *Oelsen et al.*^{18, 19} liegen höher und fallen mit zunehmendem Cd-Gehalt stetig ab. Die Resultate der übrigen Arbeiten stimmen im „normalen“ Gebiet mit unseren Ergebnissen gut überein. Im „anormalen“ Bereich zeigen die aus

kalorimetrisch bestimmten integralen Enthalpien abgeleiteten partiellen Werte von *Wittig et al.*²⁰ und von *Kleppa*³³ sowie die Resultate von *Wachtel* und *Nazareth*¹² eine Flachstelle, während die Ergebnisse von *Elliott* und *Chipman*⁵ ein Maximum durchlaufen.

Die durch *Gibbs—Duhem*-Integrationen berechneten partiellen Werte von Bi sowie die integralen Größen sind in Tab. 2 angeführt. Die Aktivi-

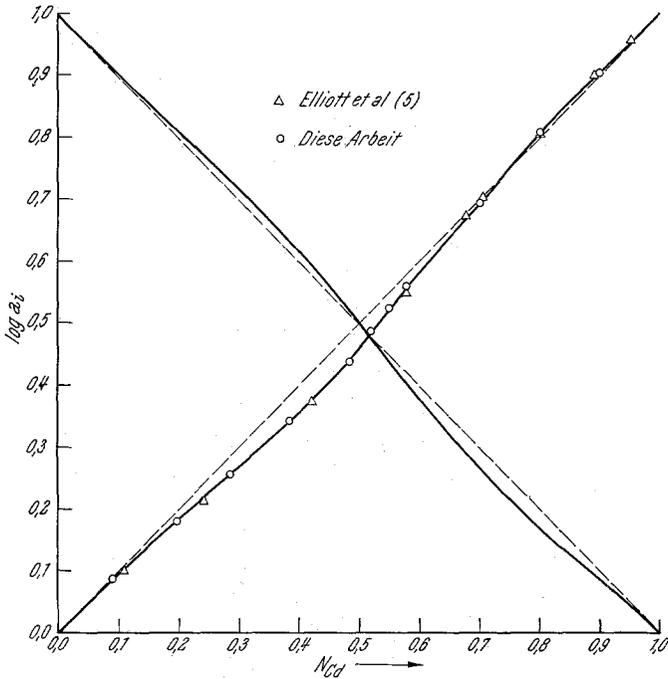


Abb. 4. Die Aktivitäten von Cd und Bi in Cd—Bi-Schmelzen bei 500 °C

täten von Cd und Bi bei 400 und 500 °C in Abhängigkeit von der Konzentration sind in Abb. 4 aufgetragen. Die Übereinstimmung mit den Werten von *Elliott* und *Chipman*⁵ ist ausgezeichnet. Die Abweichungen vom idealen Verhalten sind geringfügig. Sowohl für Cd-arme als auch für Cd-reiche Legierungen liegen die Cd-Aktivitäten etwas oberhalb der *Raoult*'schen Geraden, dazwischen etwas unterhalb. Die integralen Enthalpiewerte bei 500 °C zeigt Abb. 5. Die Punkte liegen auf einer etwas gegen die Cd-reiche Seite verschobenen und zwischen 50 und 80 At% Cd abgeplatteten Parabel. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich die Parabel zu positiveren Werten (Tab. 2), in Übereinstimmung mit der von *Nikol'skaya* und *Gerasimov*⁷, von *Verštal*⁹ und von *Wachtel* und

Nazareth¹² festgestellten Temperaturabhängigkeit. Die bei 470 °C kalorimetrisch erhaltenen Resultate von *Wittig et al.*²⁰ ergeben eine etwas stärker nach der Cd-reichen Seite hin deformierte Parabel, doch liegen die Werte innerhalb der von uns angegebenen Fehlergrenzen von ± 30 cal. Die Werte von *Kleppa*³³ stimmen innerhalb 10 cal mit den Resultaten von *Wittig et al.*²⁰ überein. Die Ergebnisse von *Elliott und Chipman*⁵ zeigen qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die von *Wittig*

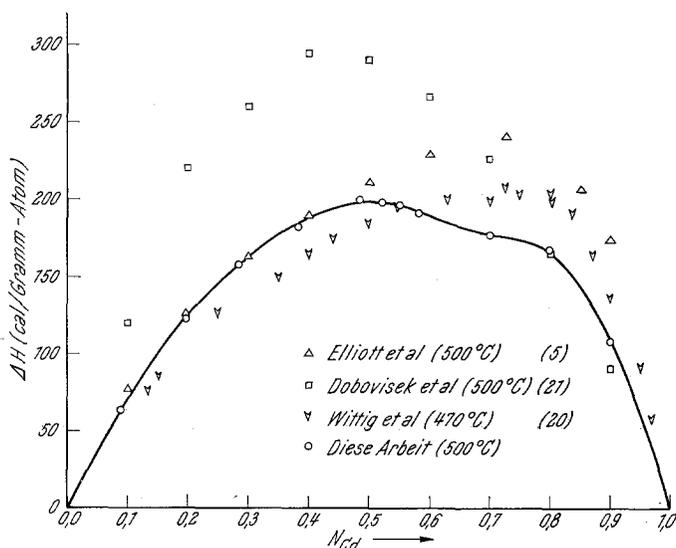


Abb. 5. Integrale Mischungsenthalpie von Cd—Bi-Schmelzen

et al., doch ist die Kurve zu höheren Werten verschoben. Die Ergebnisse von *Dobovisek* und *Straus*²¹ unterscheiden sich nicht nur qualitativ von den anderen Werten, sondern zeigen auch eine zu große positive Abweichung. Die Resultate früherer Untersuchungen wurden bereits ausführlich von *Wittig et al.*²⁰ diskutiert. In Tab. 2 sind auch die aus den integralen Enthalpiewerten bei 400 und 500 °C nach Gl. (1) berechneten Molwärmern, ΔC_p , angeführt. Obwohl die Fehlergrenze dieser Werte ziemlich hoch ist, weisen sie eindeutig auf eine, wenn auch geringe, negative Abweichung von der *Neumann—Kopp*-Regel hin, wie sie qualitativ auch von anderen Autoren^{7, 9, 12} festgestellt wurde. Die partiellen molaren Entropien von Cd und die integralen Entropien aus Tab. 1 bzw. Tab. 2 zeigt Abb. 6. Zum Vergleich ist auch die ideale Mischungsentropie eingezeichnet. Die gemessenen Resultate sind gegenüber den idealen Kurven nach positiven Werten hin verschoben. Zwischen 50 und

65 At% Cd zeigen die partiellen molaren Entropiewerte von Cd eine deutliche Abweichung von der sonst monoton mit zunehmendem Cd-Gehalt abfallenden Kurve. Die Genauigkeit der Messungen reicht allerdings nicht aus, um in diesem „anormalen“ Gebiet den genauen Kurvenverlauf festzulegen.

Dem Verhalten der partiellen molaren Enthalpien (Abb. 3) und partiellen molaren Entropien (Abb. 6) zwischen etwa 50 und 65 At% Cd

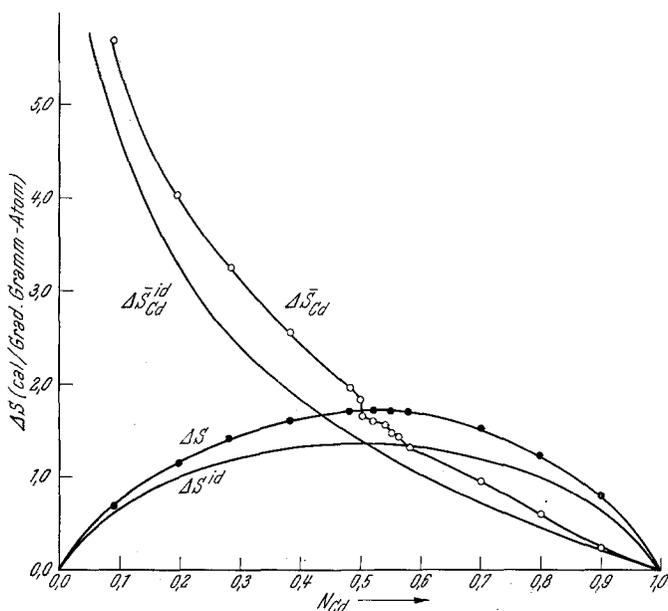


Abb. 6. Partielle und integrale Entropien von Cd—Bi-Schmelzen

ist zwar eindeutig zu entnehmen, daß die flüssigen Cd—Bi-Legierungen in diesem Bereich Anomalien aufweisen, doch reicht die Genauigkeit der *EMK*-Methode nicht aus, um eindeutig zu entscheiden, ob diese Abweichungen durch die Bildung von „clusters“ ungleicher oder gleicher (Entmischungsvorgänge) Atome hervorgerufen werden. Im homologen System Cd—Sb konnten durch *EMK*-Messungen eindeutige Zeichen einer starken Nahordnung im flüssigen Zustand („cluster“ ungleicher Atome) festgestellt werden²⁵. Die partielle molare Entropie von Cd zeigte zwischen 40 und 70 At% Cd dieselbe charakteristische Abhängigkeit von der Konzentration, die schon früher von Ölander²⁹ an nichtstöchiometrischen, geordneten intermediären Verbindungen festgestellt wurde und von ihm durch das Auftreten intrinsischer Fehlstellen in der stöchio-

metrischen Legierung quantitativ erklärt werden konnte. Knapp oberhalb der Liquidustemperatur entspricht der in Cd—Sb-Schmelzen durch Nahordnung verursachte Entropieeffekt dem einer festen Verbindung mit einem Unordnungsgrad $\alpha \simeq 10^{-2}$, d. h. einer intermediären Phase, in der etwa 1% der Atome fehlgeordnet sind. Dieser Wert liegt auf Grund von Messungen an Übergangsmetall—Aluminium-Systemen knapp beim Grenzwert für den Übergang von geordneten zu ungeordneten Verbindungen³⁰. Die parabolische Kurve der integralen Mischungsentropie, ΔS^M , flüssiger Cd—Sb-Legierungen ist im Vergleich zur idealen Mischungsentropie zu positiveren Werten verschoben und zeigt im selben Konzentrationsbereich eine deutliche Einbuchtung, verursacht durch eine Verringerung des statistischen Anteils der Mischungsentropie auf Grund der Nahordnung. Die ΔH^M -Kurve hat zwar bei 56 At% Cd ein Maximum von -600 cal/Grammatom (420°C), doch sind die Werte für Cd-reiche Legierungen positiv und auch für Sb-reiche Schmelzen ist der Anstieg der Kurve vergleichsweise gering, so daß es den Anschein hat, als ob eine in diesem System latent vorliegende Entmischungstendenz von der Nahordnung im mittleren Bereich überlagert ist. Diese durch Bildung von „clusters“ ungleicher Atome hervorgerufenen Effekte nehmen ziemlich rasch sowohl mit zunehmender Temperatur als auch bei Ersatz von Sb durch Bi²⁶ ab.

In den flüssigen Cd—Bi-Legierungen waren zwar ebenfalls anomale Effekte festzustellen, doch waren sie nur sehr schwach ausgebildet und nicht eindeutig zu identifizieren. So konnte weder bei den $\Delta \bar{H}_{\text{Cd}}$ - noch bei den $\Delta \bar{S}_{\text{Cd}}$ -Werten der Kurvenverlauf im „anormalen“ Gebiet genau festgelegt werden. Die parabolische ΔH^M -Kurve (Abb. 5) ist zwar zwischen 50 und 80 At% Cd abgeplattet, was als eine Verminderung der Entmischungstendenz durch eine geringe Nahordnung in diesen Bereich interpretiert werden kann, doch liegt dieser Effekt innerhalb der Fehlergrenze der Meßwerte. Auch die ΔS^M -Kurve (Abb. 6) zeigt eine, wenn auch wesentlich schwächere Abplattung in diesem Gebiet. Weiters könnte die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitäten (Abb. 4) dahingehend erklärt werden, daß der positiven Abweichung für die Randbereiche eine negative Abweichung im mittleren Konzentrationsbereich überlagert ist, die durch schwache Nahordnungseffekte verursacht ist.

*Taylor*⁴ schloß aus dem Aktivitätsverlauf auf die Bildung einer Verbindung Cd_3Bi_2 in der Schmelze und fand dafür eine Bestätigung in einem schwachen Knickpunkt bei 161°C in der Abkühlungskurve einer Legierung mit 60 At% Cd. Um diese Beobachtung näher zu untersuchen, haben wir an acht Legierungen zwischen 50,08 und 60,04 At% Cd DTA-Untersuchungen mit einer früher beschriebenen Apparatur³¹ durchgeführt. Innerhalb der Meßgenauigkeit ($2 \mu\text{V}$) war es nicht möglich, den von *Taylor* berichteten Effekt zu reproduzieren. Die Ab-

kühlungskurven zeigten außer dem stark unterkühlten Liquiduseffekt und dem durch das Eutektikum verursachten Effekt keine Knickpunkte im Temperaturintervall zwischen 100 und 570 °C. Auch *Nikol'skaya* und *Gerasimov*⁷ erklärten den komplizierten Verlauf der verschiedenen thermodynamischen Größen im Konzentrationsbereich zwischen 30 und 80 At% Cd durch die Bildung leicht dissoziierbarer „Verbindungen“. Das *relative* Vorherrschen von Nahordnung ungleicher Atome (Bevorzugung der Atome der anderen Sorte als nächste Nachbarn) in den Schmelzen mit zunehmender Temperatur wurde mit einem endothermen Charakter der sich bildenden „Verbindungen“ verknüpft, wobei betont wurde, daß die *absolute* Rolle *aller* Formen der Nahordnung mit Zunahme der thermischen Bewegung der Atome in der Schmelze abnimmt. *Vřešťál*⁹ schloß sich dieser Erklärung vollinhaltlich an.

Wachtel und *Nazareth*¹² interpretierten dagegen die im Bereich von etwa 54 bis 58 At% Cd beobachtete Aktivitätsanomalie (S-förmiger Verlauf der $-\log a_{\text{Cd}}$ vs. $1/T$ -Kurve zwischen 400 und 500 °C) als eine Vorbereitung einer Entmischung in der Schmelze, in Anlehnung an eine ähnliche Anomalie im System Sn—Zn³². Allerdings deutet im letzteren System ein Wendepunkt in der Liquiduskurve auf eine Tendenz zur Entmischung hin, während im System Cd—Bi keine solche Andeutung zu sehen ist. Jedenfalls konnten auch wir für die Legierung mit 55 At% Cd eine Andeutung eines S-förmigen Verlaufs der $-\log a_{\text{Cd}}$ vs. $1/T$ -Kurve bemerken, doch war diese Anomalie schwächer ausgeprägt als die von *Wachtel* und *Nazareth* beobachtete. Einen weiteren Hinweis auf eine Entmischungstendenz in Cd—Bi-Schmelzen leiteten *Dum-schak et al.*²⁴ aus den Resultaten von Röntgenuntersuchungen und Thermo-EMK-Messungen ab, wobei sie annahmen, daß die sogenannte quasi-eutektische Struktur auch im flüssigen Zustand erhalten bleibt und erst bei weiterer Temperaturerhöhung graduell durch eine statistische Verteilung ersetzt wird. Obwohl nach Abwägen aller Argumente die Evidenz für die Bildung von „clusters“ verschiedener Atome überwiegt, so ist die Möglichkeit einer Interpretation der Anomalien bzw. Irregularitäten der thermodynamischen Eigenschaften durch eine Entmischungstendenz bzw. „cluster“-Bildung gleicher Atome doch nicht auszuschließen. Da die Effekte gering sind, ist eine eindeutige Entscheidung sehr schwierig und nach dem heutigen Stand der Meßtechnik für thermodynamische Größen kaum zu erbringen.

Herrn Dr. *E. Hayer* sei für zahlreiche Diskussionen und für die Mithilfe bei der Durchführung der Experimente gedankt.

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

Literatur

- ¹ *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, S. 303. New York: McGraw-Hill. 1958.
- ² *R. P. Elliott*, Constitution of Binary Alloys, First Supplement, S. 177. New York: McGraw-Hill. 1965.
- ³ *F. A. Shunk*, Constitution of Binary Alloys, Second Supplement, S. 124. New York: McGraw-Hill. 1969.
- ⁴ *N. W. Taylor*, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2865 (1923).
- ⁵ *J. F. Elliott* und *J. Chipman*, Trans. Faraday Soc. **47**, 138 (1951).
- ⁶ *S. Mellgren*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5037 (1952).
- ⁷ *A. V. Nikol'skaya* und *Ya. I. Gerasimov*, J. Fiz. Khim. **28**, 713 (1954).
- ⁸ *Ya. I. Gerasimov*, *A. V. Nikol'skaja* und *A. M. Evseev*, J. Chim. Physique **56**, 641 (1959).
- ⁹ *J. Vřešťál*, Czech. J. Phys. **B 13**, 286 (1963).
- ¹⁰ *Y. Chiba*, *T. Matsushima* und *K. Ono*, Tohoku Daigaku Senko Serien Kenkyusho Iho **21**, 15 (1965).
- ¹¹ *L. F. Kozin*, *R. Sch. Nigmatova* und *A. M. Dairova*, J. Fiz. Khim. **42**, 698 (1968).
- ¹² *E. Wachtel* und *S. Nazareth*, Z. Metallkde. **56**, 20 (1965).
- ¹³ *F. Wüst* und *R. Durrer*, Forsch. Gebiete Ingenieurw. **204** (1918).
- ¹⁴ *F. Wüst* und *R. Durrer*, Forsch. Gebiete Ingenieurw. **241** (1922).
- ¹⁵ *M. Kawakami*, Sci. Repts. Tohoku Univ. **16**, 915 (1927).
- ¹⁶ *Ya. I. Geguzin* und *B. Ya. Pines*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **75**, 535 (1950).
- ¹⁷ *S. Nagasaki* und *E. Fujita*, Nippon Kinzoku Gakkai-Si (J. Japan Inst. Metals) **16**, 313 (1952).
- ¹⁸ *W. Oelsen*, *W. Tebbe* und *O. Oelsen*, Arch. Eisenhüttenw. **27**, 689 (1956).
- ¹⁹ *W. Oelsen*, *K. Bierett* und *G. Schwabe*, Arch. Eisenhüttenw. **27**, 607 (1956).
- ²⁰ *F. E. Wittig*, *E. Müller* und *W. Schilling*, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem. **62**, 529 (1958).
- ²¹ *B. Dobovisek* und *B. Straus*, Rudarsko-Met. Zbornik **3**, 273 (1960).
- ²² *O. Kubaschewski* und *J. A. Catterall*, Thermochemical Data of Alloys, S. 115. London: Pergamon Press. 1956.
- ²³ *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.
- ²⁴ *Ya. Dumschak*, *V. Ya. Prokhorenko* und *N. M. Klym*, Sov. Phys. Solid State **7**, 1595 (1966).
- ²⁵ *R. Geffken*, *K. L. Komarek* und *E. Miller*, Trans. TMS-AIME **239**, 1151 (1967).
- ²⁶ *E. Hayer* und *K. L. Komarek*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ²⁷ Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck AG., Darmstadt.
- ²⁸ *K. L. Komarek* und *G. Stummerer*, Mh. Chem. **102**, 1360 (1971).
- ²⁹ *A. Ölander*, Z. physik. Chem. **165 A**, 65 (1933).
- ³⁰ *M. Ettenberg*, *K. L. Komarek* und *E. Miller*, Ordered Alloys: Structural Application and Physical Metallurgy (*B. H. Kear* et al., Hrg.). Baton Rouge: Claitor's Publ. Div. 1970.
- ³¹ *K. L. Komarek* und *K. Wessely*, Mh. Chem. **103**, 896 (1971).
- ³² *E. Scheil* und *E. D. Müller*, Z. Metallkde. **53**, 389 (1962).
- ³³ *O. J. Kleppa*, Acta Met. **6**, 233 (1958).