

THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNG DER SYSTEME EISEN–GALLIUM UND KOBALT–GALLIUM

BRUNO PREDEL UND WOLFGANG VOGELBEIN

*Institut für Metallkunde der Universität Stuttgart und Max-Planck-Institut für
Metallforschung Stuttgart, Institut für Werkstoffwissenschaften (B.R.D.)*

(Eingegangen am 23. April 1975)

ABSTRACT

Solution calorimetric methods involving a Br–BrH mixture as the solvent have been used to determine the enthalpies of formation of solid Fe–Ga and Co–Ga solutions. The enthalpies of formation exhibit large negative values. The maximum values are $-8.5 \text{ kcal g-at.}^{-1}$ for the Fe–Ga system and $-10.7 \text{ kcal g-at.}^{-1}$ for the Co–Ga system. An evaluation of the melt equilibria in the Fe–Ga system indicates that the entropies of formation also exhibit large negative values.

The discussion of the results pertaining to these systems shows that structural differences between the components and homopolar and heteropolar contributions to the binding exert considerable influence on the thermodynamic properties of the solid alloys.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf lösungskalorimetrischem Wege mit Brom–Bromwasserstoffsäure als Lösungsmittel sind die Bildungsenthalpien fester Fe–Ga- und Co–Ga-Legierungen ermittelt worden. Die Bildungsenthalpien weisen grosse negative Werte auf. Im System Fe–Ga liegt der Maximalwert bei $-8,5 \text{ kcal g-At.}^{-1}$ und im System Co–Ga bei $-10,7 \text{ kcal g-At.}^{-1}$. Eine Auswertung der Schmelzgleichgewichte im System Fe–Ga liefert Hinweise dafür, dass auch die Bildungsentropien erhebliche negative Werte aufweisen.

Die Diskussion der Ergebnisse zeigt, dass in den betrachteten Systemen sowohl Strukturunterschieden der Komponenten als auch homöopolare und heteropolare Bindungsanteile zum Teil von erheblichem Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften der festen Legierungen sind.

EINFÜHRUNG

In zahlreichen metallischen Systemen sind die thermodynamischen Eigenschaften in erster Linie durch die Änderung der zwischenatomaren Wechselwirkungskräfte bei der Legierungsbildung festgelegt. Daneben spielen für die Stabilität der sehr

verschiedenartigen Phasen auch infolge von Atomradiendifferenzen auftretende Gitterverzerrungen und ferner Unterschiede in der Struktur der Ausgangs- und Endphasen bei der Legierungsbildung eine bedeutende Rolle. Die thermodynamische Stabilität beispielsweise der Hume-Rothery-Verbindungen beruht in erster Linie auf der Erniedrigung der freien Energie des Systems infolge der Reduzierung der Elektronenenergie. Daneben sind aber Einflüsse von Atomradiendifferenzen und Strukturunterschieden unverkennbar^{1,2}. Die üblichen Hume-Rothery-Verbindungen, die bekanntlich durch Zulegieren höherwertiger Elemente zu den Elementen Kupfer, Silber und Gold zustande kommen, haben relativ niedrige negative Bildungsenthalpien, und zwar in der Regel von der Grössenordnung $-2 \text{ kcal g-At.}^{-1}$. Indessen weisen die den Hume-Rothery-Verbindungen ebenfalls zuzuordnenden intermetallischen Phasen aus Elementen der Eisengruppe und höherwertigen Elementen, z.B. Aluminium oder Gallium, ungewöhnlich hohe negative Bildungsenthalpien auf. Beispielsweise betragen die Bildungsenthalpien der bei einer VEK = 1,5 auftretenden β -Hume-Rothery-Phasen der Systeme Ni-Al und Ni-Ga $\Delta H^S = -14 \text{ kcal g-At.}^{-1}$ (Ref. 3) bzw. $\Delta H^S = -11,3 \text{ kcal g-At.}^{-1}$ (Ref. 4). Mit diesen besonderen thermodynamischen Gegebenheiten sind weitere spezielle Eigenschaften gekoppelt, z.B. eine auffallend hohe, konstitutionell bedingte Leerstellenkonzentration und spezielle magnetische Verhältnisse.

Ähnliches gilt für die in binären Systemen aus Elementen der Eisengruppe und Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems auftretenden intermetallischen Phasen vom NiAs-Typ. Hier liegen besonders interessante, oft in quantitativer Hinsicht noch nicht erschlossenen Zusammenhänge vor zwischen den strukturellen Verhältnissen und den energetischen Eigenschaften⁵. Die wenigen vorliegenden thermodynamischen Daten bedürfen einer Ergänzung, um hier Klarheit zu gewinnen.

Um den Eigenheiten der β -Hume-Rothery-Phasen mit Übergangselementen und auch den energetischen Eigenschaften von NiAs-Phasen nachzugehen, schienen Untersuchungen der festen Legierungen in den binären Systemen des Galliums mit Eisen und Kobalt nützlich zu sein. Die spezielle Konzentrierung der Untersuchungen auf die genannten Gallium-Systeme wurde vorgesehen, da die analogen Systeme Nickel-Gallium, Eisen-Aluminium, Kobalt-Aluminium und Nickel-Aluminium in energetischer Hinsicht bereits gut untersucht sind und nach Vorliegen der thermodynamischen Daten für die Systeme Fe-Ga und Co-Ga erste systematische Betrachtungen möglich sein sollten.

Es schien zweckmässig zu sein, die Mischungsenthalpien der festen Phasen als Funktion der Konzentration zu ermitteln, und zwar im gesamten Konzentrationsbereich. Dadurch wird bei Kenntnis der Schmelzgleichgewichte eine thermodynamische Analyse des Gesamtsystems — einschliesslich der flüssigen Legierungen — möglich.

EXPERIMENTELLE HINWEISE

Die bei einer früheren Untersuchung von Ni-Ga-Legierungen angewandte Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie zur Bestimmung der Bildungsenthalpien erschien im Falle der Eisen-Gallium- und Kobalt-Gallium-Legierungen nicht optimal zu sein. Selbst bei einer Lösungstemperatur von 820°C war die Lösungsgeschwindigkeit von Kobalt und Eisen in flüssigem Zinn zu klein für hinreichend genaue kalorimetrische Messungen. Es lag nahe, die Bildungsenthalpien aus den Lösungsenthalpien beim Auflösen der Legierungen bei Zimmertemperatur in einer geeigneten Säure zu ermitteln. Als Lösungsmittel hat sich eine wässrige Brom-Bromwasserstoff-Lösung mit einem Molverhältnis $\text{Br}_2:\text{HBr}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:5$ bewährt. Die Messungen wurden adiabatisch durchgeführt. Die Eichung des Kalorimeters erfolgte mit Joulescher Wärme, die an einem in die Kalorimeterflüssigkeit tauchenden Kohleschichtwiderstand erzeugt wurde.

Der Fehler bei der Bestimmung der Lösungsenthalpien ($\Delta H_{\text{Lös}} = -104 \text{ kcal g-At.}^{-1}$ für Gallium, $\Delta H_{\text{Lös}} = -64 \text{ kcal g-At.}^{-1}$ für Eisen und $\Delta H_{\text{Lös}} = -47 \text{ kcal g-At.}^{-1}$ für Kobalt) lag unter 1%. Wegen der grossen Beträge der Lösungsenthalpien ist der Fehler, mit dem die Bildungsenthalpie schliesslich behaftet ist, recht beachtlich. Er beträgt $1 \text{ kcal g-At.}^{-1}$.

Um eine erste Übersicht über die Mischungsenthalpien der flüssigen Legierungen zu erhalten, wurden mit Hilfe der quantitativen Differential-Thermoanalyse die Schmelzenthalpien einiger Proben ermittelt. Diese Ergebnisse haben allerdings nur halbquantitativen Charakter. Sie können mit einem Fehler von etwa 20% behaftet sein.

Zur Herstellung der Legierungen wurden eingesetzt: Gallium mit 99,999% Ga, Elektrolytkobalt mit 99,6% Co und Elektrolyteisen mit 99,9% Fe. Zur Vermeidung von Seigerungen wurden die unter Argon als Schutzgas erschmolzenen Legierungen in eine Kokille gegossen. Die Gusslegierung wurde zur Sicherheit analysiert und anschliessend bei 900° bzw. 850°C zur Homogenisierung mindestens eine Woche lang getempert.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Einer Darlegung der experimentellen Messergebnisse sei im folgenden zur besseren Orientierung eine kurze Übersicht über die entsprechenden Zustandsdiagramme vorangestellt.

Das System Eisen-Gallium

Das Zustandsdiagramm in Bild 1 beruht im wesentlichen auf Untersuchungen von Wachtel und Maier⁶. Lediglich die Angaben über die Löslichkeit von Gallium in festem Eisen sind von Gust⁷ übernommen. Die Lage der Begrenzungslinie des γ -Gebietes wurde von Dasarathy und Hume-Rothery⁸ mitgeteilt.

Die gewonnenen Bildungsenthalpien der bei 850 bzw. 900°C getemperten und anschliessend abgeschreckten Legierungsproben sind in Bild 2 als Funktion der

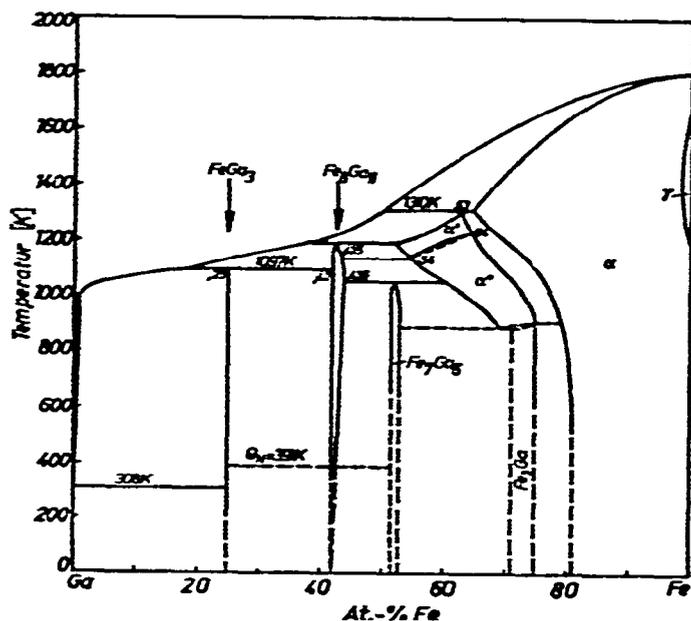


Bild 1. Zustandsdiagramm Eisen-Gallium nach⁶⁻⁸.

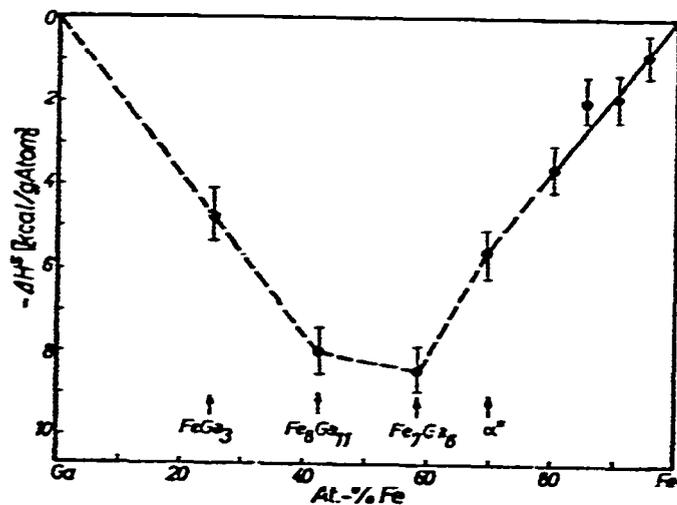


Bild 2. Bildungsenthalpien fester Eisen-Gallium-Legierungen.

Konzentration dargestellt. Sie haben im gesamten Konzentrationsbereich ein negatives Vorzeichen. Den grössten negativen ΔH^S -Wert weist die intermetallische Verbindung Fe_7Ga_6 auf. Aber bereits im α -Mischkristallbereich deuten die beachtlichen negativen Bildungsenthalpien auf starke zwischenatomare Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Atomen hin.

Für die Legierungen mit 58 At.-% Ga und mit 75 At.-% Ga wurden die Schmelzenthalpien ermittelt. Sie betragen: $\Delta H_{\text{Fe}_{42}\text{Ga}_{58}}^f = 3,7 \text{ kcal g-At.}^{-1}$ und $\Delta H_{\text{Fe}_{23}\text{Ga}_{77}}^f = 4,1 \text{ kcal g-At.}^{-1}$. Aus diesen Grössen können mit Hilfe der Bildungsenthalpien ΔH^S die Mischungsenthalpien ΔH^L berechnet werden. Es gilt:

$$\Delta H_{\text{Leg}}^f = \Delta H^L - \Delta H^S + x_A \cdot \Delta H_A^f + x_B \cdot \Delta H_B^f \quad (1)$$

A und B kennzeichnen die Grössen der beiden Legierungskomponenten. Für die hier interessierenden Legierungen folgt:

$$\Delta H^L - \Delta H^S = 2,3 \text{ kcal g-At.}^{-1} \text{ bei 58 At.-% Ga}$$

und

$$\Delta H^L - \Delta H^S = 2,8 \text{ kcal g-At.}^{-1} \text{ bei 75 At.-% Ga.}$$

Für die Schmelzenthalpien der reinen Komponenten wurden folgende Werte eingesetzt:

$$\Delta H_{\text{Fe}}^f = 3,442 \text{ kcal g-At.}^{-1} \text{ (Ref. 9)}$$

$$\Delta H_{\text{Ga}}^f = 1,336 \text{ kcal g-At.}^{-1} \text{ (Ref. 10)}$$

Die festen und flüssigen Legierungen unterscheiden sich hinsichtlich der bei ihrer Bildung aus den festen bzw. flüssigen Komponenten auftretenden Wärmetönung merklich (um etwa 25% bzw. 50%).

Das System Kobalt-Gallium

Das Zustandsdiagramm des Systems Kobalt-Gallium ist in Bild 3 wiedergegeben. Es ist nur in groben Umrissen bekannt. Die β -Hume-Rothery-Phase (CoGa) hat einen breiten Homogenitätsbereich (von 35 bis 70 At.-% Co). Demgegenüber ist die intermetallische Verbindung CoGa₃ auf einen engen Konzentrationsbereich beschränkt.

Die kalorimetrisch gewonnenen Bildungsenthalpien sind in Bild 4 als Funktion der Konzentration dargestellt. Die Beträge der im gesamten Konzentrationsgebiet negativen Bildungsenthalpien sind in diesem System noch grösser als bei vergleichbaren Konzentrationen im System Fe-Ga. Die β -Hume-Rothery-Phase mit CsCl-Struktur erreicht einen ΔH^S -Wert von fast $-11 \text{ kcal g-At.}^{-1}$.

Auswertung der Schmelzgleichgewichte

Bei Kenntnis der thermodynamischen Mischungsfunktionen im festen Zustand können anhand der Schmelzgleichgewichte die entsprechenden Grössen für die flüssigen Legierungen berechnet werden. Besonders einfach ist dies für den Bereich der Mischkristalle möglich. Der Rechnung kann folgende Näherungsgleichung zugrunde gelegt werden:

$$\frac{d\Delta H^L}{dx_A^L} - T \frac{d\Delta S^L}{dx_A^L} = \frac{d\Delta H^S}{dx_A^S} - T \frac{d\Delta S^S}{dx_A^S} + S_A^f(T_A^f - T) - S_B^f(T_B^f - T) \quad (2)$$

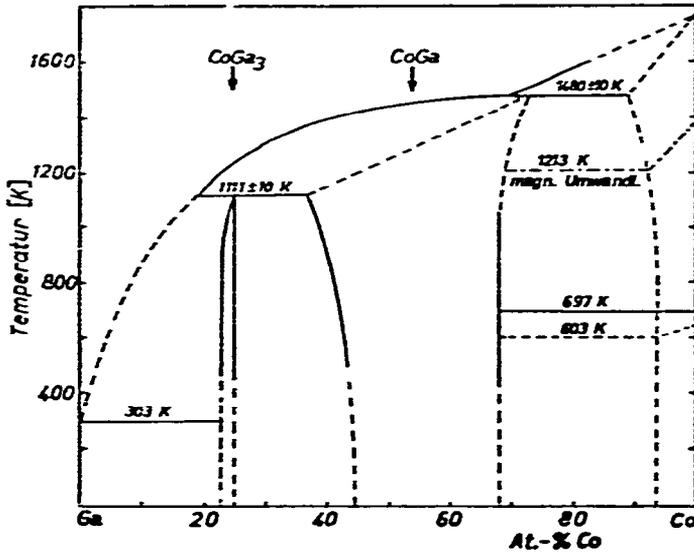


Bild 3. Zustandsdiagramm Kobalt-Gallium nach¹¹.

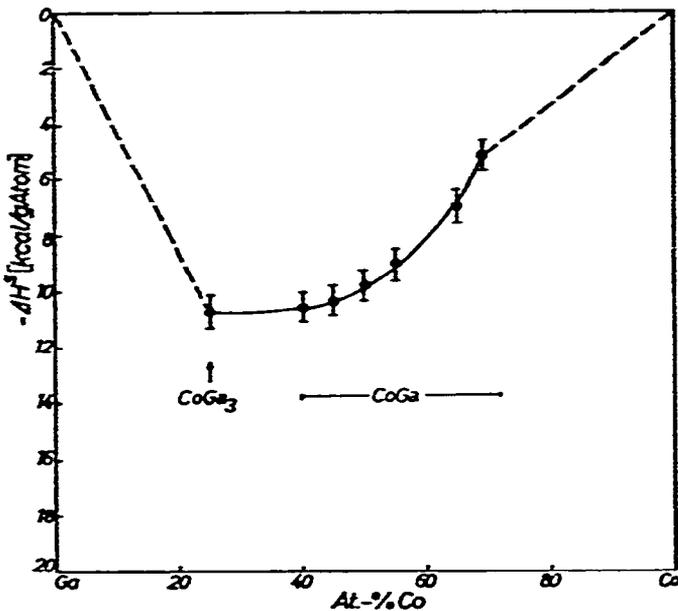


Bild 4. Bildungsenthalpien fester Kobalt-Gallium-Legierungen.

Es bedeuten S^f die Schmelzentropie und T^f die absolute Schmelztemperatur der bezeichneten Komponenten. Die Glieder der linken Seite der Gl. (2) sowie $d\Delta S^S/dx_A^S$ sind unbekannt. Mit geeigneten Ansätzen für die Konzentrationsabhängigkeit von ΔH^L , ΔS^L und ΔS^S können die letztgenannten Größen berechnet werden. Durch

Wiederholung der Rechnung mit verschiedenen Konzentrationsabhängigkeiten lässt sich die beste Anpassung finden.

Eine derartige Rechnung ist naturgemäss nur dann sinnvoll, wenn Solidus- und Liquiduslinie mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind. Im System Eisen–Gallium scheint dies der Fall zu sein, im System Kobalt–Gallium indessen nicht. Bild 5 gibt die

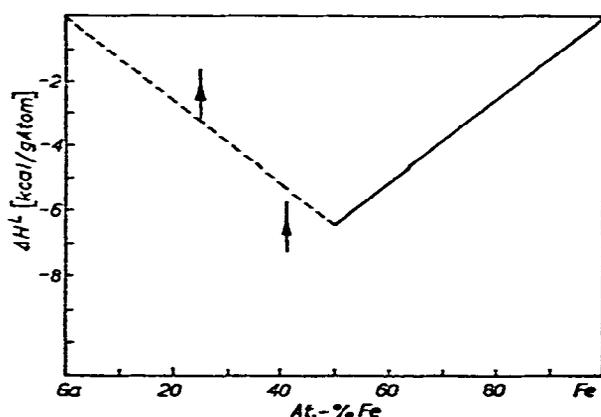


Bild 5. Mischungsenthalpien flüssiger Eisen–Gallium-Legierungen.

berechneten Mischungsenthalpien von Eisen–Gallium-Legierungen im Konzentrationsbereich zwischen 50 und 100 At.-% Fe wieder, in dem Schmelze mit α -Fe–Ga-Mischkristallen im Gleichgewicht steht. Ferner sind auch die über die Schmelzenthalpien gemäss Gl. (1) ermittelten Mischungsenthalpien bei den Zusammensetzungen FeGa_3 und $\text{Fe}_8\text{Ga}_{11}$ mit den dazugehörigen Fehlergrenzen eingezeichnet. Die beste Konsistenz ergibt sich, wenn für die Mischungsenthalpien eine lineare Konzentrationsabhängigkeit zwischen 50 und 100 At.-% Ga angenommen wird. Auch für den Bereich zwischen 0 und 50 At.-% Fe liegt in erster Näherung die Annahme einer linearen Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpie nahe.

Eine sich so ergebende, etwa dreieckförmige ΔH^L - x -Kurve ist dann zu erwarten, wenn das System eine extrem starke Verbindungstendenz aufweist und damit zusammenhängend in der Schmelze Konzentrationsfluktuationen vorliegen, deren Zusammensetzung derjenigen Konzentration entspricht, bei der der maximale ΔH^L -Wert auftritt. Solche Verhältnisse wurden beispielsweise im System Ag–Te gefunden^{12,13}. Der maximale ΔH^L -Wert beträgt dort $\Delta H^L_{\text{max.}} = -4 \text{ kcal g-At.}^{-1}$. Auch im vorliegenden Fall der Fe–Ga-Legierungen liegt der Maximalwert in der gleichen Grössenordnung, nämlich bei etwa $\Delta H^L_{\text{max.}} = -6 \text{ kcal g-At.}^{-1}$. Ein gleichartiges Verhalten der beiden Systeme ist daher nicht verwunderlich.

Obwohl die Resultate dieses Auswerteverfahrens aufgrund der relativ geringen Genauigkeit der Grunddaten und der notwendigen Näherungen lediglich als grobe Richtwerte anzusehen sind, dürften die Ergebnisse nicht weit von der Wirklichkeit entfernt liegen und zumindest einen ersten Einblick in die Grössenordnung der energetischen Daten liefern.

Auf eine ins einzelne gehende Erörterung der Mischungs- und Bildungs-entropien, die sich nach diesem Auswerteverfahren ergeben, sei hier wegen der geringen Zuverlässigkeit verzichtet. Die Größenordnung der erhaltenen Werte dürfte indessen richtig sein. Sie liegt bei mittleren Konzentrationen um $\Delta S^L \sim -3 \text{ cal g-At.}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $\Delta S^S \sim -5 \text{ cal g-At.}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Wie bei einem System mit starker Verbindungstendenz zu erwarten, treten sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand beachtliche negative Mischungsentropien auf. Sie deuten zunächst eine starke Abweichung von einer statistischen Atomverteilung an, in dem Sinne, wie dies oben bei der Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpien erörtert wurde. Dieser Ordnungseffekt im atomaren Bereich der Schmelze reicht jedoch nicht aus, um die hohen Beträge der negativen Mischungsentropien zu erklären. Zweifellos ist auch eine starke Änderung der zwischenatomaren Wechselwirkungen bei der Legierungsbildung von Einfluss. Dieser Effekt sollte sich auch in einer merklichen Änderung der spezifischen Wärme bei der Vermischung der Komponenten bemerkbar machen.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Überblick

Die binären Gallium- (und Aluminium-) Systeme der Elemente der Eisengruppe sind bereits verschiedentlich untersucht worden. Dabei standen speziell die CsCl-Phasen im Vordergrund des Interesses. Von Wasilewski und Mitarb.¹⁴, Jacobi und Mitarb.¹⁵ sowie Wachtel und Mitarb.¹⁶ liegen Angaben über die Leerstellenbildung vor und von Best und Mitarb.¹⁷ sind Informationen über Reflexionsspektren vorhanden. Auch einige thermodynamische Untersuchungen sind durchgeführt worden. Genannt seien Arbeiten von Wasilewski und Mitarb.¹⁴ und von Jacobi und Mitarb.¹⁵. Jacobi und Engell¹⁸ haben Rechnungen zur Aktivität der Elektronen in einigen dieser Phasen durchgeführt. West¹⁹ hat Kernresonanzexperimente vorgenommen.

TABELLE 1

BILDUNGSENTHALPIEN INTERMETALLISCHER PHASEN MIT CsCl-STRUKTUR NACH HULTGREN und Mitarb.¹⁰, NACH REF. 4 UND NACH ERGEBNISSEN DIESER ARBEIT

Phase	ΔH	Phase	ΔH	Phase	ΔH
MgSn	-0,94	PdCu	-3,28	CoGa	-9,79
MgTl	-1,58	AgMg	-4,4	HgLi	-10,0
AgZn	-1,59	AuCd	-4,58	NiGa	-11,3
AgCd	-1,6	FeTi	-4,85	CoAl	-12,9
MgCe	-1,91	FeAl	-6,0	NiAl	-14,05
MgNd	-2,35	AuZn	-6,16	ZrZn	-14,52
CuZn	-2,66	LiTi	(-6,4)	PdIn	-14,68
MgY	-3,04	LiPb	(-7,3)	PdAl	-22,07
MgPr	-3,04	NiTi	-8,1	RhAl	-25,81

In Tabelle 1 sind die Bildungsenthalpien intermetallischer Phasen mit CsCl-Struktur zusammengestellt. Auffallend sind die extrem hohen negativen Werte für Legierungen mit Elementen der 8. Nebengruppe des Periodensystems. Ferner ist bemerkenswert, dass die Bildungsenthalpien für analoge Legierungen mit Elementen der Palladiumgruppe, und in noch stärkerem Ausmass mit Vertretern der Platin-Gruppe, dem Betrage nach wesentlich grösser sind als mit Elementen der Eisengruppe. Diese stark negativen Bildungsenthalpien sind als Folge der Überführung von s- und p-Elektronen in das d-Band des Übergangsmetalls gedeutet worden²⁰.

Einfluss von Strukturdifferenzen

Bevor auf einige systematische Zusammenhänge zwischen Bildungsenthalpie und elektronischen Eigenschaften eingegangen wird, sei darauf hingewiesen, dass auch die Struktur der Komponente, die als Legierungspartner der Elemente der 8. Nebengruppe in den CsCl-Phasen auftritt, von merklichem Einfluss auf die Überschussfunktionen ist. Am Beispiel der Ni-Co-Legierungen ist dies in einer früheren Untersuchung dargelegt worden⁴. Es konnte gezeigt werden, dass die Bindungsverhältnisse in den Systemen Ni-Al und Ni-Ga praktisch gleich sind und die Differenz der Bildungsenthalpien ausschliesslich darauf zurückzuführen ist, dass bei der Bildung der intermetallischen Phasen des Systems Ni-Ga ein Enthalpiebetrag zur Überführung des orthorhombischen Galliums in eine dichtest gepackte Struktur (wie die des Aluminiums) aufzuwenden ist, um die gleichen Voraussetzungen für den Ausgangszustand der Legierungsbildung zu schaffen, wie sie bei der Bildung der analogen Phase im System Nickel-Aluminium vorliegen. Diesen Gegebenheiten sind die Verhältnisse in den Systemen Kobalt-Aluminium und Kobalt-Gallium nur zum Teil analog. Die Bildungsenthalpien der festen Legierungen dieser Systeme sind in

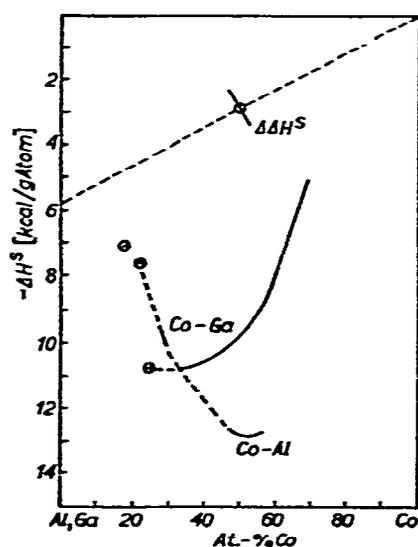


Bild 6. Bildungsenthalpien fester Legierungen der Systeme Co-Al¹⁰ und Co-Ga.

Bild 6 als Funktion der Konzentration dargestellt. Eingezeichnet ist ferner die Differenz $\Delta\Delta H^S = \Delta H_{\text{CoAl}}^S - \Delta H_{\text{CoGa}}^S$ für die Phase mit CsCl-Struktur. Unter der Annahme, dass diese Differenz ausschliesslich auf die Enthalpiedifferenz zwischen Gallium in der stabilen orthorhombischen Modifikation und in einer hypothetischen kub.fz. Modifikation zurückzuführen ist, ergeben sich als Umwandlungsanteil an den gesamten Bildungsenthalpien der Co–Ga-Legierungen verschiedener Konzentration Beträge, die durch die gestrichelte Linie in Bild 6 angedeutet sind. Für reines Gallium liefert die Extrapolation einen Wert von $\Delta H_{\text{Ga}}^{\text{u}}(\text{orthorhombisch} \rightarrow \text{Kub.fz.}) = 6 \pm 3,4 \text{ kcal g-At.}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit dem bei der analogen Auswertung im System Ni–Ga erhaltenen, $\Delta H_{\text{Ga}}^{\text{u}} = 6 \pm 3 \text{ kcal g-At.}^{-1}$, völlig überein. Das bedeutet, dass sich bei der Bildung der Phase CoGa der Einfluss der Umwandlungsenthalpie des Galliums entscheidend auswirkt.

Bei kobaltarmen Co–Ga-Legierungen ist der gegenüber dem Fall des Systems Co–Al zusätzlich notwendige Aufwand an Enthalpie für die Phasenumwandlung des Galliums in die hypothetische kubische Struktur jedoch nicht mehr ausschlaggebend. Die Bildungsenthalpie von CoGa_3 ist bereits dem Betrage nach grösser als die der Verbindung CoAl_3 . Das muss mit unterschiedlichen Bindungsverhältnissen zusammenhängen, deren Auswirkung den Einfluss der Strukturdivergenz bei der Legierungsbildung übertrifft.

In Bild 7 sind schliesslich die Bildungsenthalpien der Systeme Fe–Al und Fe–Ga verglichen. Auch die Differenz $\Delta\Delta H^S$ ist mit eingezeichnet. Mit Ausnahme der Phase FeGa_3 haben alle intermetallischen Verbindungen des Systems Fe–Ga eine grössere negative Bildungsenthalpie als die analogen Aluminium-Legierungen. Der Einfluss von Unterschieden in den Bindungsverhältnissen zwischen Al-System und Ga-System, der sich bei den Kobalt-Legierungen erst im Bereich geringer Kobaltkonzentrationen bemerkbar macht, tritt in den analogen Eisen-Systemen im gesamten

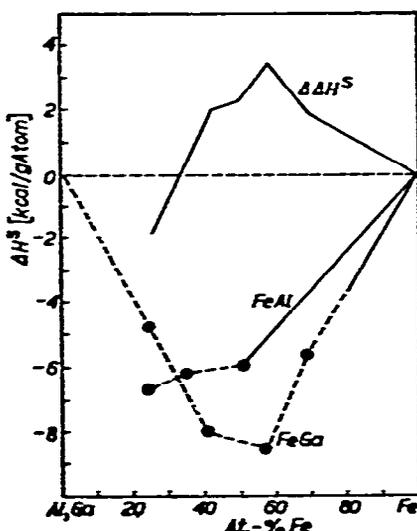


Bild 7. Bildungsenthalpien fester Legierungen der Systeme Fe–Al¹⁰ und Fe–Ga.

Konzentrationsbereich als dominierender Faktor hervor. Auch im Falle der Verbindung FeGa_3 sollten diese speziellen Bindungsverhältnisse noch in gewissem Umfang wirksam sein. Darauf wird bei einem Vergleich mit CoGa_3 noch eingegangen werden.

Einfluss von Bindungseigenheiten

Ein Einfluss der elektronischen Gegebenheiten der Komponenten auf die Bildungsenthalpie äquiatomarer binärer intermetallischer Verbindungen ist allgemein aufgrund der Hundschen Regeln zu erwarten, wonach halb- und vollbesetzte Elektronenschalen von Atomen stabiler sind als andere denkbare Anordnungen. Danach sollten die Bildungsenthalpien von Legierungen, deren einer Partner eine halb- oder vollbesetzte Elektronenschale besitzt, besonders niedrige ΔH^S -Beträge haben. Weist indessen eine Komponente gegenüber einer optimalen Elektronenkonfiguration zu viele, die andere zu wenige Elektronen im Valenzband auf, dann kann eine Elektronenübertragung zur Erzielung einer günstigen Elektronenkonfiguration für beide Partner eine sehr hohe negative Bildungsenthalpie zur Folge haben. Zweifellos sind die hohen Beträge der Bildungsenthalpien von intermetallischen Phasen mit CsCl-Struktur auf damit zusammenhängende heteropolare Bindungsanteile zurückzuführen.

Naturgemäss ist es nur in begrenztem Umfang möglich, aus der Kenntnis des Grundzustandes der Elemente sichere Rückschlüsse auf die zu erwartenden Bindungsverhältnisse zu ziehen. Indessen sind schon auf dieser einfachen Basis einige interessante Folgerungen möglich, wie aus Bild 8 hervorgeht. In Bild 8 sind die Bildungsenthalpien äquiatomarer Aluminium- und Gallium-Legierungen als Funktion der

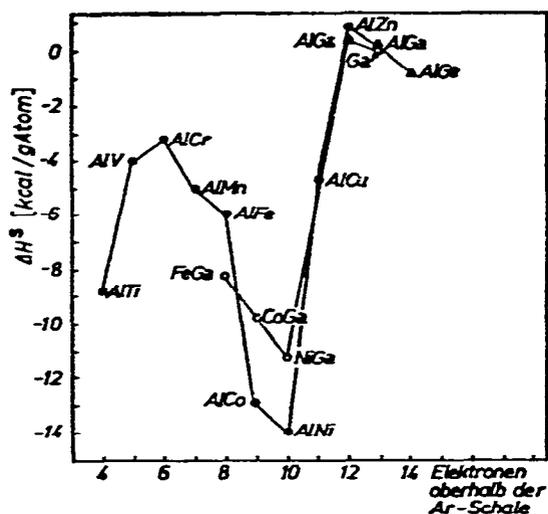


Bild 8. Bildungsenthalpien äquiatomarer Aluminium- und Gallium-Legierungen als Funktion der Zahl der Elektronen des zweiten Partners oberhalb der Argonschale. ΔH^S nach^{4,8} und nach dieser Arbeit.

Zahl der Elektronen oberhalb der Argonschale des zweiten Partners dargestellt. Die kleinsten negativen ΔH^S -Werte liegen bei 6 bzw. 12 Elektronen (AlCr bzw. AlZn). Offensichtlich entspricht der d^5s bzw. $d^{10}s^2$ -Hybridzustand der stabilsten Elektronenanordnung in den als Legierungspartner fungierenden Elementen Chrom bzw. Zink, der bei der Legierungsbildung mit Aluminium nicht wesentlich geändert wird. Hohe negative Bildungsenthalpien treten indessen auf, wenn unter Mitwirkung beider Partner durch Elektronenaustausch offenbar halbbesetzte d^5s - oder vollbesetzte $d^{10}s^2$ -Zustände angestrebt werden (AlTi bzw. AlCo).

Neben den heteropolaren Bindungsanteilen dürften auch in gewissem Umfang noch homöopolare Bindungen wirksam sein. Ein Hinweis dafür kann in der Differenz zwischen der Mischungs- und Bildungsenthalpie der verschiedenen Legierungen gesehen werden. Die im Vergleich zu den echten Metallen relativ hohen Schmelzenthalpien und Schmelzentropien beispielsweise von Wismut und Antimon werden darauf zurückgeführt, dass beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand kovalente Bindungsanteile beseitigt werden. Ein Aufbrechen eventuell vorhandener „homöopolarer Bindungen“ beim Übergang in den flüssigen Zustand würde im Falle der Eisen-Gallium-Legierungen bedeuten, dass die Bildungsenthalpien deutlich grösser sind als die zugehörigen Mischungsenthalpien der flüssigen Legierungen. Das ist in der Tat der Fall, wie weiter oben gezeigt werden konnte. Die Differenz $\Delta H^L - \Delta H^S$ macht bei den untersuchten Konzentrationen von 58 und 75 At.-% Ga etwa die Hälfte der entsprechenden Mischungsenthalpien aus. Die analoge Differenz im System Nickel-Gallium ist indessen für 36 At.-% Ga innerhalb der Fehlergrenzen praktisch null⁴. Hier kann kaum mit merklichen homöopolaren Bindungsanteilen gerechnet werden.

Im Zusammenhang mit einem Vergleich von Eisen-, Kobalt- und Nickel-Legierungen sei noch erwähnt, dass sich die geringe Neigung der Ni-Ga-Legierungen zur Ausbildung kovalenter Bindungsanteile auch in der Tatsache äussert, dass die Phase NiGa₃ nicht existiert, während die Phasen CoGa₃ und FeGa₃ recht stabile intermetallische Verbindungen sind. Ohne auf Einzelheiten der Struktur des CoGa₃-Typs einzugehen, sei erwähnt, dass die Fe- bzw. Co-Atome in Käfigen aus Galliumatomen eingeschlossen sind. Dabei sind die Abstände der Galliumatome vom Zentralatom des Käfigs etwa so gross, wie die aus den Atomradien in kovalenter Bindung sich ergebenden (2,43 Å für Fe-Ga und 2,42 Å für Co-Ga). Für metallische Bindung wäre ein Atomabstand von 2,67 Å für Fe-Ga und ein solcher von 2,66 Å für Co-Ga zu erwarten. Auch eine weitere Analyse der Struktur des CoGa₃-Typs weist darauf hin, dass dieser Gittertyp aus weitgehend kovalent zusammengehaltenen Struktureinheiten aufgebaut ist, die durch metallische Bindungen untereinander verbunden sind.

In dieses Bild von der Annahme merklicher kovalenter Bindungsanteile fügen sich zwanglos die ungewöhnlich hohen negativen Bildungsentropien im System Fe-Ga ein. Vergleichswerte für die Systeme Ni-Ga und Co-Ga liegen nicht vor.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

LITERATUR

- 1 B. Predel und D. W. Stein, *Acta Met.*, 20 (1972) 515.
- 2 B. Predel und D. W. Stein, *Acta Met.*, 20 (1972) 681.
- 3 A. R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, 32 (1973) 117.
- 4 B. Predel, W. Vogelbein und U. Schallner, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 367.
- 5 B. Predel und H. Ruge, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 411.
- 6 E. Wachtel und J. Maier, *Z. Metallk.*, 58 (1967) 761.
- 7 W. Gust, private Mitteilung.
- 8 C. Dasarathy und W. Hume-Rothery, *Proc. Roy. Soc. London, A*, 268 (1965) 141.
- 9 O. Vollmer, R. Kohlhaas und M. Braun, *Z. Naturforsch.*, 21a (1966) 181.
- 10 R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson und K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, 1973.
- 11 R. P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, 1965.
- 12 C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley Press, Cambridge 42, Mass., 1952.
- 13 B. Predel und J. Piehl, *Z. Metallk.*, 66 (1975) 33.
- 14 R. J. Wasilewski, R. Butler und J. R. Hanlon, *J. Appl. Phys.*, 39 (1968) 4234.
- 15 H. Jacobi, D. Stöckel und H. L. Lucas, *Z. Metallk.*, 62 (1971) 305.
- 16 E. Wachtel, V. Linse und V. Gerold, *J. Phys. Chem. Solids*, 34 (1973) 1451.
- 17 K. J. Best, H. J. Rodies und H. Jacobi, *Z. Metallk.*, 62 (1971) 634.
- 18 H. Jacobi und H. J. Engell, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 74 (1971) 190.
- 19 G. W. West, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 20 (1973) 647.
- 20 J. N. Pratt, *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1960) 975.