

KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNG FLÜSSIGER INDIUM-KADMIUM-LEGIERUNGEN UNTER DEM ASPEKT VON ASSOZIATIONSGLEICHGEWICHTEN

BRUNO PREDEL UND GÜNTER OEHME

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

(Eingegangen am 28. Dezember 1976)

ABSTRACT

Enthalpies of mixing of liquid In-Cd alloys were determined over the entire concentration range using a sensitive calorimeter. Deviations of this system from regular behavior can be explained by the existence of associates in the alloy melts. Furthermore the concentration dependence of the enthalpies of mixing were explained, with the help of a previously derived model, by the existence of associates of the composition InCd_3 . Moreover the possibility was discussed that associates of a different stoichiometric composition occur in liquid In-Cd alloys, by which the discrepancies of earlier experimental results with the isopiestic method can be clarified.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe eines empfindlichen Kalorimeters wurden im gesamten Konzentrationsbereich Mischungsenthalpien flüssiger In-Cd-Legierungen ermittelt. Die Abweichungen dieses Systems vom Verhalten einer regulären Lösung können durch die Existenz von Assoziaten in den Legierungsschmelzen erklärt werden. Einerseits wird die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpie formal anhand entwickelter Modellvorstellungen durch die Existenz von Assoziaten der Zusammensetzung InCd_3 erklärt. Andererseits wird die Möglichkeit diskutiert, dass in den flüssigen In-Cd-Legierungen Assoziate unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung auftreten, wodurch die Diskrepanz zu früheren Untersuchungsergebnissen nach der isopiestischen Methode erklärt werden kann.

EINLEITUNG

Aus einer Reihe bekannter Fakten kann geschlossen werden, dass in Systemen, in denen im festen Zustand eine intermetallische Verbindung auftritt, auch in der Schmelze eine bevorzugte Fremdkoordination vorliegt. Eine solche Nahordnung macht sich naturgemäss auch in den thermodynamischen Eigenschaften bemerkbar.

TABELLE I

INTEGRALE MOLARE MISCHUNGSENTHALPIEN ΔH^L UND IHRE 1. ABLEITUNGEN NACH DER KONZENTRATION $d\Delta H^L/dx$ FLÜSSIGER In-Cd-LEGIERUNGEN BEI 628 K IN J g-At⁻¹

x_{Cd}	ΔH^L	x_{Cd}	$d\Delta H^L/dx$
0,0088	50	0,0044	5681
0,0215	117	0,0152	5313
0,0351	188	0,0283	5204
0,0489	260	0,0420	5104
0,0629	327	0,0559	4840
0,0767	394	0,0698	4798
0,0908	456	0,0837	4639
0,1063	528	0,0985	4530
0,1228	599	0,1145	4271
0,1406	674	0,1317	4258
0,1578	745	0,1492	4170
0,1753	816	0,1666	3910
0,1932	883	0,1843	3793
0,2111	946	0,2022	3550
0,2285	1005	0,2200	3312
0,2456	1059	0,2370	3157
0,2622	1110	0,2539	3136
0,2791	1156	0,2707	2805
0,2959	1202	0,2875	2713
0,3126	1248	0,3043	2587
0,3293	1285	0,3210	2428
0,3458	1323	0,3376	2123
0,3621	1352	0,3540	1951
0,3782	1382	0,3702	1784
0,3940	1407	0,3861	1499
0,4094	1428	0,4017	1365
0,4246	1449	0,4170	1302
0,4395	1465	0,4320	1264
0,4540	1478	0,4467	967
0,4683	1491	0,4611	708
0,4823	1499	0,4753	590
0,4958	1503	0,4890	398
0,5089	1507	0,5024	394
0,5218	1511	0,5154	318
0,5343	1512	0,5281	71
0,5465	1516	0,5404	70
0,5584	1511	0,5525	— 293
0,5700	1504	0,5642	— 515
0,5812	1503	0,5756	— 306
0,5921	1495	0,5867	— 582
0,9895	75	0,9948	— 7310
0,9754	197	0,9825	— 8549
0,9594	318	0,9674	— 7461
0,9423	431	0,9509	— 6653
0,9248	548	0,9335	— 6783
0,9075	653	0,9161	— 6142
0,8890	758	0,8983	— 5527
0,8706	842	0,8800	— 4488
0,8529	929	0,8618	— 4953

TABELLE 1 (Fortsetzung)

x_{Cd}	ΔH^L	x_{Cd}	$d\Delta H^L/dx$
0,8357	1005	0,8443	— 4392
0,8184	1076	0,8271	— 4195
0,8014	1151	0,8099	— 4317
0,7841	1202	0,7925	— 2989
0,7678	1252	0,7759	— 2952
0,7516	1290	0,7596	— 2458
0,7355	1323	0,7435	— 2098
0,7196	1365	0,7275	— 2512
0,7031	1394	0,7110	— 1805
0,6874	1419	0,6952	— 1683
0,6719	1440	0,6796	— 1327
0,6565	1465	0,6642	— 1683
0,6412	1482	0,6488	— 1059
0,6261	1503	0,6336	— 1428
0,6104	1520	0,6179	— 934
0,5956	1521	0,6030	— 80
0,5811	1528	0,5883	— 385
0,5668	1530	0,5739	— 180
0,5527	1528	0,5597	88
0,5349	1524	0,5419	54
0,5209	1520	0,5279	465
0,5070	1507	0,5139	741
0,4934	1503	0,5002	490
0,4800	1495	0,4867	632
0,4659	1480	0,4725	1097
0,4529	1470	0,4594	632
0,4401	1453	0,4465	1352
0,4274	1432	0,4337	1495
0,4144	1415	0,4208	1516
0,4004	1390	0,4069	1876
0,3868	1360	0,3935	1884

In einer vorausgegangenen Arbeit ist für das System Indium–Antimon gezeigt worden, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpie erklärt werden kann, wenn ein sinnvolles Gleichgewicht zwischen fremdkoordinierten Bereichen (Assoziaten) angenommen wird¹. Die dort entwickelten Modellvorstellungen sollen im folgenden auf Legierungsschmelzen des Systems Indium–Kadmium angewandt werden. Dieses System zeichnet sich durch eine intermetallische Verbindung $InCd_3$ aus, die nur im Temperaturbereich von 399–469 K beständig ist². Flüssige Indium–Kadmium-Legierungen waren noch kürzlich Gegenstand von Partialdampfdruckmessungen zur Ermittlung der freien Mischungsenthalpien³.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Nach einem früher beschriebenen Mess- und Auswertungsprinzip¹ wurde im System In–Cd die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpie und ihrer 1.

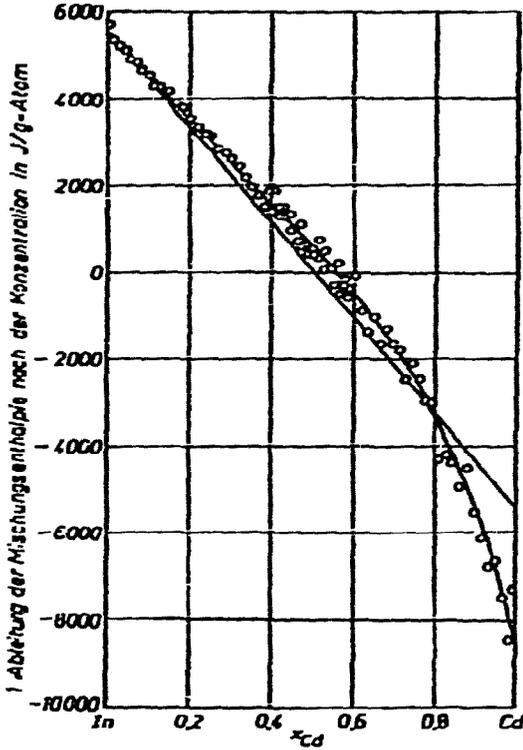


Bild 1. 1. Ableitung der Mischungsenthalpie nach der Konzentration flüssiger In-Cd-Legierungen bei 628 K als Funktion des Atombruchs.

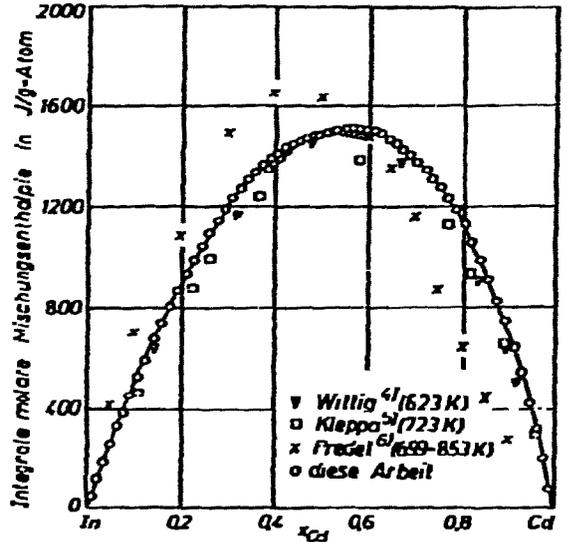


Bild 2. Integrale molare Mischungsenthalpie flüssiger In-Cd-Legierungen bei 628 K als Funktion des Atombruchs.

Ableitung nach der Konzentration bestimmt. Zur Herstellung der metallischen Lösungen dienten Indium mit mindestens 99,999% In und Kadmium mit mindestens 99,99% Cd.

Die Messungen wurden bei 628 K durchgeführt, bei der der Dampfdruck des Kadmiams bereits fast 1 Torr beträgt. Die eingetretenen geringen Verdampfungsverluste wurden bei der Auswertung berücksichtigt. Der Maximalwert der Korrekturen betrug 20 J g-At^{-1} .

Tabelle 1 und Bild 1 geben die gewonnenen Werte der 1. Ableitung der Mischungsenthalpie nach der Konzentration, Bild 2 die der integralen molaren Mischungsenthalpie ΔH^L wieder. Die Übereinstimmung mit früheren kalorimetrisch gewonnenen Daten^{4, 5} ist gut. Es deutet sich eine Abnahme der Werte mit zunehmender Temperatur an. Hingegen sind die aus Partialdampfdruckmessungen gewonnenen ΔH^L -Werte bei hohen In-Konzentrationen grösser und bei hohen Cd-Konzentrationen kleiner als die von uns gefundenen^{3, 6}. Die Abweichung dieses Systems vom Verhalten einer regulären Lösung ist besonders deutlich in Bild 1 zu erkennen, und zwar durch:

(1) den sehr stark gekrümmten Kurvenverlauf auf der kadmiumreichen Seite;

(2) die unterschiedlichen Werte der Beträge für $d\Delta H^L/dx$ bei unendlicher Verdünnung an Indium bzw. Kadmium; und

(3) den Nulldurchgang der Kurve bei $x_{Cd} = 0,55$.

Wird die Existenz von Assoziaten in der Legierungsschmelze angenommen, so ist aus dem fast linearen Kurvenast auf der Indiumseite zu schliessen, dass hier der Einfluss dieser Assoziate relativ gering sein dürfte. Wird für kleine Cd-Konzentrationen dieser Einfluss vernachlässigt und durch diese Messpunkte eine Gerade mit dem Nulldurchgang bei $x_{Cd} = 0,5$ gelegt, so geben die Abweichungen der Messpunkte von dieser Geraden die Abweichung dieses Systems von einer hypothetischen regulären Lösung an. Wird diese Abweichung der Existenz von Assoziaten einer bestimmten stöchiometrischen Zusammensetzung zugeschrieben, dann ist bei der Konzentration, bei der die Messkurve die Gerade schneidet, der Einfluss der Assoziatbildung auf die 1. Ableitung der Mischungsenthalpie gleich Null. Das bedeutet, dass bei dieser Konzentration der Anteil zur Mischungsenthalpie, der durch die Bildung von Assoziaten bedingt ist, einen Extremwert besitzt. Eine Legierung dieser Zusammensetzung—nach unseren Messwerten bei etwa $x_{Cd} = 0,75$ —enthält also die maximale Anzahl von Assoziaten und gibt die stöchiometrische Zusammensetzung der Assoziateinheiten an. Es liegen offensichtlich $InCd_3$ -Assoziate vor. Die Fläche zwischen der Messkurve und der Geraden ist ein Mass für den Einfluss der Assoziatbildung auf die Mischungsenthalpie. Man erkennt, dass die Assoziatbildung die ΔH^L -Werte zu höheren positiven Werten hin verschiebt, sie ist also eine endotherme Reaktion.

Im Gegensatz dazu führen bei Zugrundelegung von in der Literatur vorliegenden Ergebnissen von Dampfdruckmessungen⁶ die gleichen Überlegungen zu dem Schluss, dass die $InCd_3$ -Assoziatbildung eine exotherme Reaktion sein sollte³. Auf diese Diskrepanz soll weiter unten eingegangen werden.

ANWENDUNG VON MODELLVORSTELLUNGEN

Aufgrund der oben dargelegten Befunde kann in flüssigen Indium-Kadmium-Legierungen die Existenz von $InCd_3$ -Assoziaten angenommen werden. Sie dürften mit In- und Cd-Atomen in einem Dissoziationsgleichgewicht stehen:



Für dieses Dissoziationsgleichgewicht kann das Massenwirkungsgesetz in folgender Form geschrieben werden:

$$K = \frac{(1 - x - n) \cdot (x - 3n)^3}{n} \quad (2)$$

Dabei bedeuten K die Konstante des Massenwirkungsgesetzes, x den Atombruch der eingesetzten Cd-Atome und n den "Atombruch der Assoziate".

Für die Auswertung benötigt man die Ableitung des Assoziatanteils bei einigen ausgezeichneten Konzentrationen. Die entsprechenden Beziehungen ergeben sich aus dem Massenwirkungsgesetz zu:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{dn}{dx} = 0 \quad (3)$$

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{dn}{dx} = -\frac{1}{1+K} \quad (4)$$

und

$$\left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=0,75} = 0 \quad (5)$$

Die integrale Mischungsenthalpie ΔH^L setzt sich aus zwei Anteilen ΔH^{reg} und ΔH^{ass} zusammen, die von den zwischenatomaren Wechselwirkungen in den nichtassozierten Bereichen mit statistischer Atomverteilung bzw. von den Wechselwirkungen in den bevorzugt fremdkoordinierten Bereichen herrühren:

$$\Delta H^L = \Delta H^{reg} + \Delta H^{ass} \quad (6)$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit von ΔH^{reg} kann der Ansatz für reguläre Lösungen genutzt werden, die Grösse ΔH^{ass} ist proportional n . Es gilt daher:

$$\Delta H^L = K^{reg}(1-x-n) \cdot (x-3n) + K^{ass} \cdot n \quad (7)$$

K^{reg} und K^{ass} sind Konstanten.

Aus Gl. (7) folgt:

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta H^L}{dx} &= K^{reg} \cdot \left[\left(-1 - \frac{dn}{dx} \right) \cdot (x-3n) + (1-x-n) \cdot \left(1 - 3\frac{dn}{dx} \right) \right] + \\ &+ K^{ass} \cdot \frac{dn}{dx} \end{aligned} \quad (8)$$

und mit den Beziehungen (3) bis (5) erhält man:

$$\left. \frac{d\Delta H^L}{dx} \right|_{x=0} = K^{reg} \quad (9)$$

$$\left. \frac{d\Delta H^L}{dx} \right|_{x=1} = -\frac{K \cdot K^{reg} + K^{ass}}{1+K} \quad (10)$$

$$\left. \frac{d\Delta H^L}{dx} \right|_{x=0,75} = -2 \cdot K^{reg} \cdot (0,25 - n|_{x=0,75}) \quad (11)$$

Die letzte Gleichung lässt sich umschreiben zu:

$$0,25 - n|_{x=0,75} = \frac{-\left. \frac{d\Delta H^L}{dx} \right|_{x=0,75}}{2 K^{reg}} \quad (12)$$

oder

$$n|_{x=0,75} = \frac{\left. \frac{d\Delta H^L}{dx} \right|_{x=0,75}}{2 K^{\text{reg}}} + 0,25 \quad (13)$$

Damit lassen sich die Konstante K mit Hilfe der Gl. (2) und (9) und die Konstante K^{ass} über Gl. (10) berechnen:

$$K = \frac{27 \left[\frac{\left. -\frac{d\Delta H^L}{dx} \right|_{x=0,75}}{2 K^{\text{reg}}} \right]^4}{\frac{\left. \frac{d\Delta H^L}{dx} \right|_{x=0,75}}{2 K^{\text{reg}}} + 0,25} \quad (14)$$

$$K^{\text{ass}} = - \left. \frac{d\Delta H^L}{dx} \right|_{x=1} \cdot (1 + K) - K \cdot K^{\text{reg}} \quad (15)$$

Aus den Messwerten

$$K^{\text{reg}} = \left. \frac{d\Delta H^L}{dx} \right|_{x=0} = 5550 \text{ J g-At}^{-1} \quad (16)$$

$$\left. \frac{d\Delta H^L}{dx} \right|_{x=1} = - 8370 \text{ J g-At}^{-1} \quad (17)$$

$$\left. \frac{d\Delta H^L}{dx} \right|_{x=0,75} = - 2620 \text{ J g-At}^{-1} \quad (18)$$

errechnet man:

$$K = 6 \quad (19)$$

$$K^{\text{ass}} = 25120 \text{ J g-At}^{-1} \quad (20)$$

$$K^{\text{reg}} = 5550 \text{ J g-At}^{-1} \quad (21)$$

Mit der Konstanten K können nun für eine vorgegebene Konzentration x über die Beziehung (2) der Assoziatanteil n und nach Differentiation dieser Gleichung auch seine 1. Ableitung dn/dx berechnet werden. Mit diesen Werten und mit den Konstanten K^{reg} und K^{ass} lassen sich über die Beziehung (7) die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpie ΔH^L und über (8) die ihrer 1. Ableitung $d\Delta H^L/dx$ bestimmen.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 2 aufgelistet und in den Bildern 3 und 4 dargestellt. Die Messergebnisse werden durch die berechneten Kurven sehr gut wiedergegeben. Über die Gleichungen (6) und (7) ist die Aufspaltung in einen regulären Anteil ΔH^{reg} und einen Anteil ΔH^{ass} , der durch die Ausbildung der InCd_3 -

TABELLE 2

BERECHNETE REGULÄRE (reg) UND ASSOZIIERTE (ass) ANTEILE ZUR INTEGRALEN MOLAREN MISCHUNGSENTHALPIE ΔH^L UND IHRE I. ABLEITUNGEN NACH DER KONZENTRATION FLÜSSIGER In-Cd-LEGIERUNGEN BEI 628 K IN J g-At⁻¹

x_{Cd}	ΔH^{reg}	ΔH^{ass}	ΔH^L	$d\Delta H^{reg}/dx$	$d\Delta H^{ass}/dx$	$d\Delta H^L/dx$
0	0	0	0	5548	0	5548
0,05	264	0	264	4974	29	5003
0,1	498	4	502	4375	105	4480
0,15	699	13	712	3760	218	3978
0,2	875	25	900	3144	339	3483
0,25	1013	46	1059	2537	469	3006
0,3	1126	71	1197	1943	586	2529
0,35	1210	105	1315	1365	682	2047
0,4	1264	138	1402	812	754	1566
0,45	1290	180	1470	272	795	1067
0,5	1290	218	1508	- 247	795	548
0,55	1269	255	1524	- 745	754	9
0,6	1218	293	1511	- 1231	657	- 574
0,65	1143	322	1465	- 1704	511	- 1193
0,7	1047	343	1390	- 2165	293	- 1872
0,75	925	352	1277	- 2617	0	- 2617
0,8	787	339	1126	- 3065	- 389	- 3454
0,85	620	310	930	- 3500	- 904	- 4404
0,9	435	247	682	- 3931	- 1570	- 5501
0,95	226	151	377	- 4354	- 2441	- 6795
1	0	0	0	- 4756	- 3588	- 8344

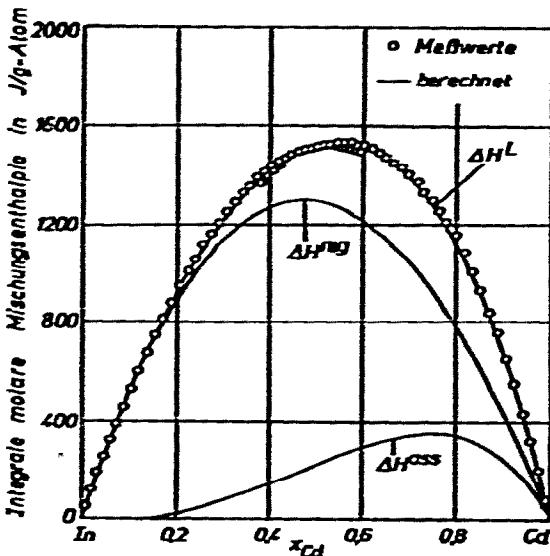


Bild 3. Integrale molare Mischungsenthalpie flüssiger In-Cd-Legierungen bei 628 K als Funktion des Atombruchs.

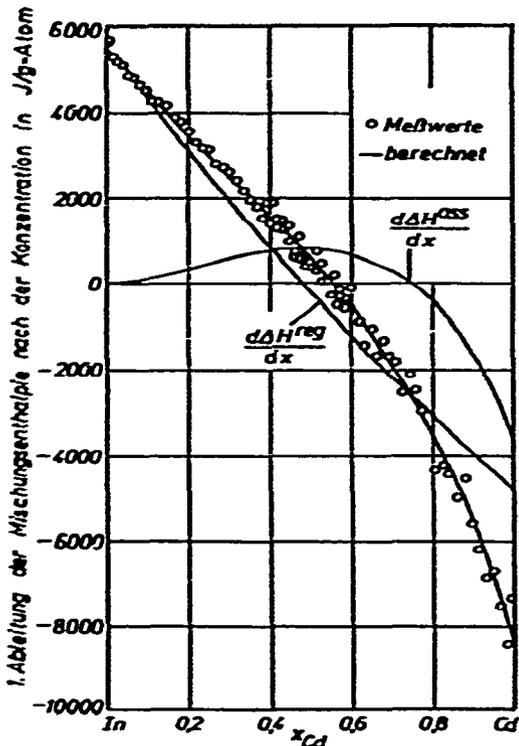


Bild 4. 1. Ableitung der Mischungsenthalpie nach der Konzentration flüssiger In-Cd-Legierungen bei 628 K als Funktion des Atombruchs.

Assoziat hervorgerufen wird, möglich. Diese Anteile sind in den Bildern 3 und 4 ebenfalls dargestellt. Man erkennt, wie schon oben erwähnt, dass die Assoziatbildung ein endothermer Prozess ist.

Mit Hilfe der Gl. (2) ergibt sich für die stöchiometrische Zusammensetzung bei $x = 0,75$ der Assoziatanteil zu:

$$n|_{x=0,75} = 0,014 \quad (22)$$

Da zur Bildung eines InCd_3 -Assoziats 4 Atome erforderlich sind, beträgt der Anteil der assoziierten Atome im Verhältnis zur Gesamtzahl der Atome im Maximum

$$4 \cdot n|_{x=0,75} = 6\% \quad (23)$$

Wegen der 4. Potenz in Gl. (14) ist die Genauigkeit der errechneten Konstanten relativ gering.

DISKUSSION

Die erfolgte Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpie unter der Annahme der Existenz von Assoziaten bedarf noch einiger Ergänzungen. Auch bei kleinen Atomradiendifferenzen der Legierungspartner ist im Flüssigen mit dem Auftreten einer Fehlpassungsenthalpie zu rechnen. Die gewonnenen

Wechselwirkungsparameter K^{rs} und K^{ss} enthalten daher Fehlpassungsterme und sind nicht als einfache Bindungsparameter zu verstehen. Um diese zu erhalten, müsste die Konzentrationsabhängigkeit der Fehlpassungsenthalpie bekannt sein. Auch der Anteil zur Mischungsenthalpie, der durch die Assoziatbildung bedingt ist, könnte einen Fehlpassungsterm $\Delta H^{F,ss}$ enthalten. Nur dann, wenn dieser proportional ist zur Anzahl der Assoziat, ist der von uns berechnete Wert ΔH^{ss} ausschliesslich auf die bei der Legierungsbildung eintretende Enthalpieänderung infolge der Assoziation zurückzuführen. Entsprechende Forderungen sind auch an eventuell noch auftretende Fehlpassungsterme zu stellen, wenn die oben beschriebene Aufspaltung der Mischungsenthalpie in einzelne Anteile exakt sein soll.

Die Atomradien von Indium und Kadmium unterscheiden sich nur um etwa 3%. Die dadurch bedingte Fehlpassung dürfte nur gering sein und unsere Ergebnisse kaum beeinflussen. Dennoch ist eine merkliche Entmischungstendenz vorhanden, die sich in den positiven Abweichungen der Aktivitätsisothermen von den Raoultischen Geraden und den positiven Mischungsenthalpien dokumentiert. Auch die Bildungsenthalpie der festen InCd_3 -Phase aus den festen reinen Metallen ist positiv. Sie beträgt⁷:

$$\Delta H_{\text{InCd}_3}^S = 2210 \text{ J g-At}^{-1} \quad (24)$$

Aus den Beziehungen (20) und (7) errechnet man für die Bildung von 1 Grammatom flüssiger InCd_3 -Assoziateneinheiten aus den flüssigen Bestandteilen:

$$\Delta H_{\text{InCd}_3}^L = 6280 \text{ J g-At}^{-1} \quad (25)$$

Dieser fast um den Faktor 3 grössere Wert gegenüber der Bildungsenthalpie der festen, kubisch-flächenzentrierten Phase InCd_3 deutet eine merkliche Änderung der Bindungsverhältnisse beim Übergang in den flüssigen Zustand an.

Die Überschussentropien der flüssigen Legierungen sind im gesamten Konzentrationsbereich positiv. Dies könnte folgendermassen erklärt werden: In einer idealen binären Lösung A-B ist die Mischungsentropie ΔS^{id} gegeben durch

$$\Delta S^{id} = k \cdot \ln \frac{N_L!}{N_A! N_B!} \quad (26)$$

Dabei bedeuten N_L die Loschmidtsche Zahl und N_A bzw. N_B die Anzahl der Atome der jeweils bezeichneten Komponente.

In unserem Falle der Indium-Kadmium-Legierungen, für die $N_B = N_{\text{Cd}}$ und $N_A = N_{\text{In}}$ gesetzt sei, sind nicht mehr alle Indiumatome identisch. Ein Teil von ihnen (A'') ist in Assoziaten gebunden, ein anderer (A') in den nicht assoziierten Bereichen der Schmelze enthalten. Unterscheidet man somit zwischen $N_{A'}$ Atomen der Sorte A' und $N_{A''}$ Atomen der Sorte A'' mit $N_{A'} + N_{A''} = N_A$ und entsprechend für die B-Atome zwischen $N_{B'}$ Atomen der Sorte B' und $N_{B''}$ Atomen der Sorte B'' mit $N_{B'} + N_{B''} = N_B$, so ist Gl. (26) zu schreiben:

$$\Delta S^{id} = k \cdot \ln \frac{N_L!}{N_{A'}! \cdot N_{A''}! \cdot N_{B'}! \cdot N_{B''}!} \quad (27)$$

Für $N_A \neq 0 \neq N_A$ ergibt sich dann wegen $N_A! \cdot N_A! < N_A!$ bei völlig statistischer Verteilung der Atome eine Zunahme der Mischungsentropie. Entsprechendes gilt natürlich auch für die B-Atome. Dabei ist zur Vereinfachung der Abschätzung angenommen, dass die Assoziatbildung im vorliegenden Falle keine extrem starke Abweichung von einer statistischen Atomverteilung in der Gesamtlösung bewirkt.

Nach Gl. (7), (20) und (21) nimmt die Mischungsenthalpie infolge der Assoziatbildung geringfügig zu. Andererseits bewirkt die Assoziatbildung eine Erhöhung der Mischungsentropie, so dass eine Erniedrigung der freien Mischungsenthalpie resultiert, was die Assoziatbildung überhaupt erst ermöglicht. Im Ansatz für die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpie flüssiger In-Cd-Legierungen sind nur die Wechselwirkungen zwischen den ungebundenen Atomen und die Bildungsenthalpie für die Assoziateneinheiten berücksichtigt worden (vgl. Gl. (7)). Es liegt jedoch nahe, davon auszugehen, dass die Assoziatbildung durch eine Zunahme der Wechselwirkungen zwischen den Atomen einer jeden Assoziateneinheit gegenüber dem nichtassoziierten Zustand bedingt ist. In diesem Falle sind mit dem Begriff Assoziatbildung in Legierungsschmelzen nur solche Ordnungsprozesse zu bezeichnen, die exotherm ablaufen. In diesem Zusammenhang wurde der Frage nachgegangen, ob zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse auch Ansätze möglich sind, die einen negativen Beitrag des Assoziatanteils zur Mischungsenthalpie ergeben. Das ist in der Tat der Fall. Allerdings müssen dann im Ansatz für die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungsenthalpie auch Wechselwirkungen zwischen den Assoziaten und den freien Atomen beider Komponenten berücksichtigt werden. Für diese zusätzlichen Wechselwirkungsparameter ergeben sich grosse positive Werte, so dass dieser erweiterte Ansatz nur eine Verschiebung des eigentlichen Problems bringt. Da ausserdem für verschiedene Dissoziationskonstanten K durch Variation der Wechselwirkungsparameter gleich gute Anpassungen an die gemessene ΔH^L-x -Kurve erhalten werden können, wurde auf die Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass in flüssigen In-Cd-Legierungen bei Konzentrationen um 20 Atom-% Cd beträchtliche Erhöhungen des elektrischen Widerstands auftreten⁸. Sie erhärten die Annahme, dass in den Legierungsschmelzen Assoziateneinheiten existieren, deren stöchiometrische Zusammensetzung auf der indiumreichen Seite des Systems liegt. Unterstützt wird diese Vermutung ferner durch die Tatsache, dass in einigen anderen Indiumsystemen, z.B. In-Pb, In-Sn und In-Bi, im festen Zustand auf der indiumreichen Seite intermetallische Phasen existieren. Führt man eine Auswertung unter der Annahme durch, dass in den Legierungsschmelzen nur eine Sorte von Assoziaten, z.B. In_2Cd , existiert, so erhält man analoge Resultate wie bei der Annahme der Existenz von InCd_3 -Assoziaten: ohne Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Assoziaten und den Indium- bzw. Kadmiumatomen resultiert ein positiver Beitrag der Assoziatbildung zur Mischungsenthalpie, bei Einbeziehung dieser Wechselwirkungen in den Ansatz sind die auszurechnenden Parameter durch die Messwerte nicht eindeutig festgelegt.

Zum Schluss sei noch eine dritte Möglichkeit angedeutet, wie diese Legierungsschmelzen aufgebaut sein könnten. Sie ist im Bild 5 skizziert und postuliert die

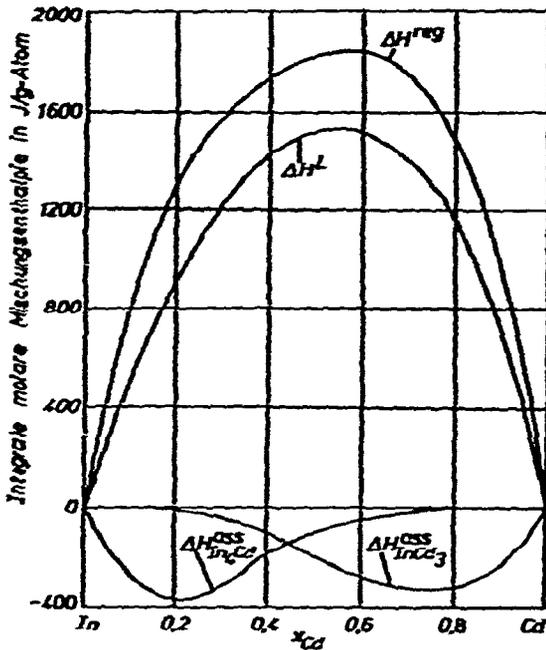


Bild 5. Schematische Darstellung der Integralen molaren Mischungsenthalpie flüssiger In-Cd-Legierungen als Funktion des Atombruchs bei Ausbildung von Assoziaten der Zusammensetzungen In_4Cd und InCd_3 .

Existenz von InCd_3 -Assoziaten und weiteren Assoziateneinheiten mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung, deren Konzentration auf der indiumreichen Seite des Zustandsdiagramms liegt, z.B. In_4Cd . Diese Vorstellung dürfte am ehesten der Wirklichkeit entsprechen, zumal sie in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Ergebnissen von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ist. Eine exakte Auswertung kann jedoch nicht gegeben werden, da bei Vorliegen von zwei Assoziationsgleichgewichten eine Anpassung an die Messwerte für die zu berechnenden Wechselwirkungsparameter und Assoziationsgrade einen grossen Variationsspielraum zulässt.

Auf der Basis dieser dritten Interpretation könnte auch eine Erklärung der Diskrepanz zwischen den aus Partialdampfdruckmessungen und den kalorimetrisch gewonnenen Mischungsenthalpiewerten möglich sein. Die Dampfdruckmessungen^{3, 6} wurden bei bedeutend höheren Temperaturen (773 bis 973 K bzw. 699 bis 853 K) als die kalorimetrischen Messungen durchgeführt. Unter der Annahme, dass die Anzahl der indiumreichen Assoziateneinheiten In_4Cd mit steigender Temperatur abnimmt, bewirkt dies ein Anwachsen der Zahl der freien In- bzw. Cd-Atome. Unter der weiteren Annahme von temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparametern führt dies zu einer Zunahme der Mischungsenthalpiewerte. Andererseits muss aufgrund des Massenwirkungsgesetzes, angewandt auf die InCd_3 -Assoziateneinheiten, bei einem Anwachsen der Zahl der freien Atome die Zahl dieser Assoziateneinheiten zunehmen. Dadurch werden die Mischungsenthalpiewerte vermindert. Da der maximale Einfluss der In_4Cd -Einheiten bei 20 At.-% Cd also auf der indiumreichen Seite liegt,

der maximale Einfluss der InCd_3 -Einheiten jedoch bei 75 At.-% Cd, also auf der kadmiumreichen Seite, kann sich bei geeigneten Wechselwirkungsparametern und Temperaturabhängigkeiten der beiden Dissoziationskonstanten für die dynamischen Gleichgewichte zwischen den freien Indium- und Kadmiumatomen und den In_2Cd - bzw. InCd_3 -Assoziateneinheiten bei höheren Messtemperaturen auf der Indiumseite eine Erhöhung, auf der Kadmiumseite eine Erniedrigung der Mischungsenthalpiewerte ergeben, wie sie durch die Untersuchungen nach der Dampfdruckvergleichsmethode festgestellt wurden.

LITERATUR

- 1 B. Predel und G. Ochme, *Z. Metallk.*, 67 (1976) 826.
- 2 Th. Heumann und B. Predel, *Z. Metallk.*, 53 (1962) 240.
- 3 B. Predel und H. Berka, *Z. Metallk.*, 67 (1976) 198.
- 4 F. E. Wittig und E. Müller, *Z. Metallk.*, 51 (1960) 226.
- 5 O. J. Kleppa, *Acta Met.*, 6 (1958) 233.
- 6 Th. Heumann und B. Predel, *Z. Metallk.*, 50 (1959) 396.
- 7 B. Predel, *Z. Metallk.*, 56 (1965) 860.
- 8 B. Predel und H. Sandig, *J. Less-Common Metals*, 21 (1970) 71.