

THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNG VON LEGIERUNGEN DER SYSTEME KOBALT-INDIUM UND NICKEL-INDIUM

BRUNO PREDEL UND WOLFGANG VOGELBEIN

Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart (B.R.D.)

(Eingegangen am 3 Mai 1977)

ABSTRACT

By means of solution calorimetry at high temperatures with tin as solvent, the formation enthalpies of the intermetallic phases in the cobalt–indium and nickel–indium systems have been determined. Also, the mixing enthalpies of liquid indium-rich nickel–indium alloys have been measured. The resulting formation enthalpies and the mixing enthalpies are negative. The entropy of formation of the compound CoIn_2 is also consistent with strong interatomic interactions. The mixing enthalpies of the liquid cobalt–indium and iron–indium alloys calculated from the phase equilibria, however, are distinctly positive. The energy data of the systems investigated here depend on individual bonding conditions and are scarcely influenced by the atomic structures of the phases.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Lösungskalorimetrie bei hohen Temperaturen mit Zinn als Lösungsmittel sind die Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen der Systeme Kobalt–Indium und Nickel–Indium erschlossen worden. Ferner wurden die Mischungsenthalpien flüssiger indiumreicher Nickel–Indium-Legierungen bestimmt. Die gewonnenen Bildungsenthalpien und Mischungsenthalpien sind negativ und haben erhebliche Beträge. Die ermittelte Bildungsentropie der Verbindung CoIn_2 weist ebenfalls auf starke zwischenatomare Wechselwirkungen hin. Die Mischungsenthalpien der flüssigen Kobalt–Indium-Legierungen haben indessen, ebenso wie die Mischungsenthalpien flüssiger Eisen–Indium-Legierungen, erhebliche positive Beträge, wie eine Auswertung von Phasengleichgewichten ergab. Die energetischen Gegebenheiten der hier untersuchten Systeme sind durch individuelle Bindungsverhältnisse bedingt, die vom atomaren Aufbau der Phasen kaum beeinflusst werden.

EINFÜHRUNG

Während das Zustandsdiagramm des Systems Nickel–Indium in den Grund-

zügen bereits seit längerer Zeit bekannt ist¹ und auch erste Untersuchungen thermodynamischer Eigenschaften vorliegen^{2, 3}, sind die Phasengleichgewichte der Legierungen des Indiums mit den dem Nickel verwandten Elementen Eisen und Kobalt relativ spät erschlossen worden. Zudem ist über die Energetik der Bildung von Eisen-Indium- und Kobalt-Indium-Legierungen unseres Wissens nichts bekannt. Zweifellos liegt dies daran, dass in den Systemen Eisen-Indium und Kobalt-Indium (anders als im System Nickel-Indium) eine Mischungslücke im flüssigen Zustand auftritt, was infolge der Schichtenbildung beim Erstarren die experimentelle Untersuchung der festen Legierungen erschweren kann.

Inzwischen ist von Dasarathy⁴ gezeigt worden, dass im System Eisen-Indium keine intermetallische Verbindung auftritt. Im System Kobalt-Indium liegen hingegen — trotz der begrenzten Mischbarkeit im flüssigen Zustand — intermetallische Phasen vor. Khlapova⁵ weist auf Verbindungen der Stöchiometrie Co_3In_2 , CoIn und CoIn_2 hin. Auch Dasarathy⁶ findet Andeutungen einer Existenz intermetallischer Phasen. Als Zusammensetzung dieser Verbindungen vermutet er Co_3In und CoIn . Schliesslich ist das Zustandsdiagramm von Schöbe⁷ und Stadelmaier⁷ eingehend untersucht worden. Es konnte die Existenz der Phasen CoIn_2 und CoIn_3 eindeutig nachgewiesen werden (vgl. Bild 1). Die Kristallstruktur von CoIn_2 ist monoklin (isotyp mit der von CuMg_2 ⁸) und CoIn_3 ist isotyp mit dem tetragonalen CoGa_3 ⁹.

Die Phasengleichgewichte im System Nickel-Indium^{1, 10} sind in Bild 2 wiedergegeben. Von den verschiedenen hier auftretenden intermetallischen Phasen sei lediglich die Verbindung mit einer Zusammensetzung um 33 At.-% In hervorgehoben. Sie hat eine Struktur vom NiAs-Typ¹. Obwohl der NiAs-Typ eine der am häufigsten

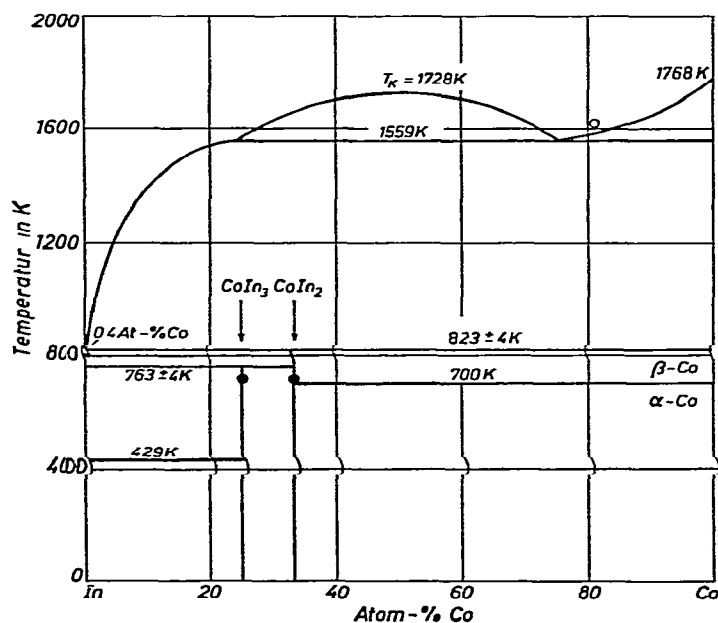


Bild 1. Zustandsdiagramm Kobalt-Indium. ●, Kalorimetrisch untersuchte Legierungen; △, Liquiduspunkt aus Löslichkeitsexperiment; ○, Liquiduspunkt nach Lit. 7 (thermische Analyse).

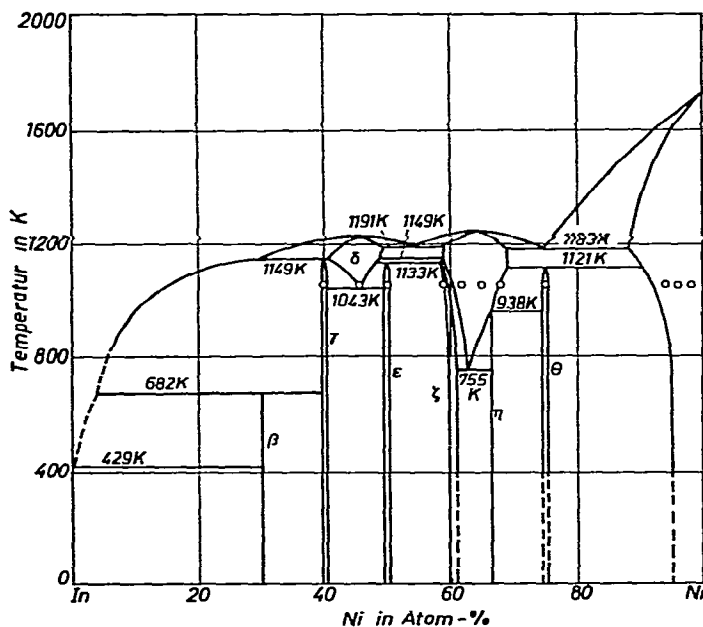


Bild 2. Zustandsdiagramm Nickel-Indium nach Lit. 10, 15. ○, Kalorimetrisch untersuchte Legierungen.

auf tretenden Kristallstrukturen intermetallischer Verbindungen ist, konnte bisher noch keine erschöpfende Klarheit über seine Bindungsverhältnisse gewonnen werden. Nachdem zahlreiche Informationen aufgrund kristallographischer Untersuchungen vorliegen, scheint eine systematische Untersuchung der energetischen Gegebenheiten von Nutzen zu sein.

In energetischer Hinsicht ist die Reihe der Systeme Fe-In, Co-In und Ni-In auch von allgemeinerem Interesse insofern, als sich diese Systeme deutlich bezüglich der Ausbildung einer Mischungslücke im flüssigen Zustand und bezüglich der Existenz intermetallischer Verbindungen unterscheiden, obwohl kein merklicher Unterschied in den Atomradiendifferenzen und in den Elektronegativitätsdifferenzen vorliegt. Um erste Anhaltspunkte für quantitative Vergleiche und Deutungen zu gewinnen, sind sowohl kalorimetrische Bestimmungen der Bildungsenthalpien fester Co-In- und Ni-In-Legierungen, als auch Messungen von Mischungsenthalpien flüssiger Legierungen durchgeführt worden.

EXPERIMENTELLE HINWEISE

Zur Erschliessung der Bildungsenthalpien fester Kobalt-Indium- und Nickel-Indium-Legierungen wurden Messungen der Lösungsenthalpien der interessierenden Phasen und ihrer Komponenten in flüssigem Zinn als Lösungsmittel durchgeführt. Die Bildungsenthalpien ΔH^B ergeben sich aus diesen Grössen gemäss

$$\Delta H^B = x_A \Delta H_A^L + (1 - x_A) \Delta H_B^L - \Delta H_V^L \quad (1)$$

Es bedeuten x_A , x_B die Molenbrüche der Komponenten, ΔH_A^L , ΔH_B^L und ΔH_V^L die Lösungsenthalpien der Komponenten bzw. der Verbindung. Die Lösungsenthalpie ΔH_i^L und die partielle Mischungsenthalpie einer Komponente i sind verknüpft gemäss

$$\Delta H_i^L = \lim_{x_i \rightarrow 0} \overline{\Delta H}_i \quad (2)$$

Die Lösungsenthalpien des Kobalts und des Nickels sind hinreichend gut bekannt¹¹. Diejenige des flüssigen Indiums wurde aus Messungen von $\overline{\Delta H}_{In}$ bis 5 At.-% In neu ermittelt.

Die Einzelheiten des verwendeten Hochtemperatur-Lösungskalorimeters und der Versuchsdurchführung sind bereits früher beschrieben worden¹¹. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Legierungen dienten Kobalt mit 99,98% Co, Nickel mit 99,98% Ni und Indium mit 99,999% In. Das als Lösungsmittel verwendete Zinn hatte einen Gehalt von 99,9% Sn. Die Legierungen wurden unter Argon als Schutzgas erschmolzen. Bei den kalorimetrischen Untersuchungen erwies sich Wasserstoff als geeignetes Schutzgas.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Lösungsenthalpie von Indium in Zinn

Die ermittelte Lösungsenthalpie des flüssigen Indiums in flüssigem Zinn bei 1093 K ist in Bild 3 gemeinsam mit entsprechenden Literaturdaten¹² als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt. Sie beträgt

$$\Delta H_{In}^L = -750 \pm 350 \text{ J g-At.}^{-1} \quad (\text{bei } 1093 \text{ K})$$

Innerhalb der mitgeteilten Fehlergrenzen liegt Übereinstimmung mit früheren, bei tieferen Temperaturen ermittelten Werten der Lösungsenthalpie des Indiums in flüssigem Zinn vor.

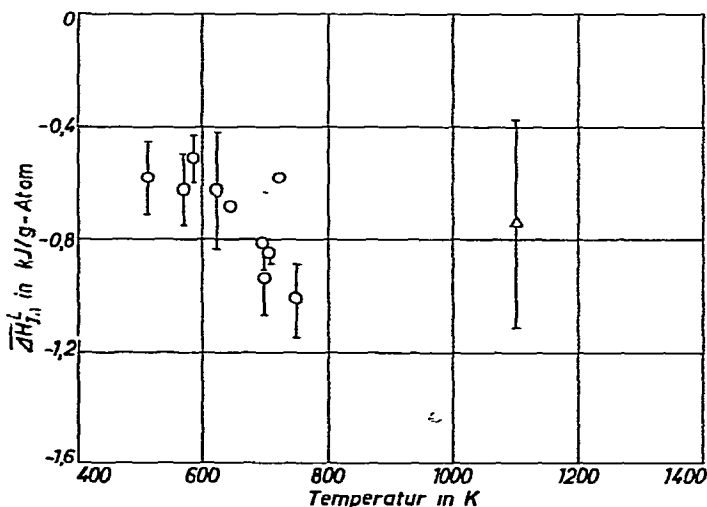


Bild 3. Lösungsenthalpien von flüssigem Indium in Zinn. O, Nach Lit. 12; Δ, diese Untersuchung.

Die Lösungsenthalpie des festen Indiums ergibt sich bei einer Schmelzenthalpie von $\Delta H_{In}^f = 3264 \text{ J g-At.}^{-1}$ ¹³ aus dem von uns gewonnenen Wert zu $2517 \text{ J g-At.}^{-1}$.

Bildungsenthalpien im System Kobalt-Indium

Die beiden von Schöbel und Stadelmaier⁷ gefundenen intermetallischen Verbindungen CoIn_3 und CoIn_2 wurden durch Erschmelzen der Legierung, Abgießen in eine kalte Kokille und zehnwöchiges Lagern bei 720 K hergestellt. Die so gewonnenen Legierungen waren praktisch homogen, wie metallographische Beobachtungen und Mikrosondenuntersuchungen zeigten.

Die Lage der untersuchten Legierungen in der Gesamtheit der Phasengleichgewichte des Systems Kobalt-Indium ist aus Bild 2 ersichtlich. Die Resultate gibt Tabelle 1 wieder. Vergleichsdaten aus der Literatur sind uns nicht bekannt. Die Bildungsenthalpien für Legierungen der Systeme Kobalt-Indium und Nickel-Indium sind in Bild 4 gemeinsam als Funktion der Zusammensetzung dargestellt.

TABELLE 1

BILDUNGSENTHALPIEN INTERMETALLISCHER VERBINDUNGEN DES SYSTEMS KOBALT-INDIUM

Kobalt (At.-%)	Gemessener Effekt (J g-At. ⁻¹)	Wärme- inhalt (J g-At. ⁻¹)	Lösungs- enthalpie (J g-At. ⁻¹)	Bildungsenthalpie	
				J g-At. ⁻¹	cal g-At. ⁻¹
25,00	30356 ± 816	25146	5210	-3924 ± 864	-938 ± 206
33,33	32316 ± 627	24965	7351	-6476 ± 677	-1548 ± 162

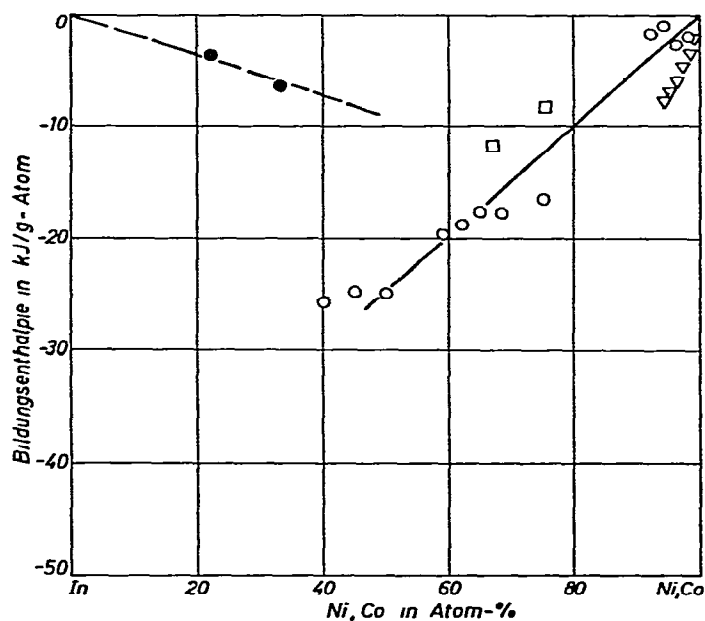


Bild 4. Bildungsenthalpien fester Co-In- und Ni-In-Legierungen aus festem Kobalt bzw. Nickel und Indium. ●, Co-In-Legierungen, diese Untersuchung; ○, Ni-In-Legierungen, diese Untersuchung; □, Ni-In-Legierungen, nach Lit. 2; ▽, Ni-In-Legierungen, nach Lit. 14.

TABELLE 2

BILDUNGSENTHALPIEN FESTER NICKEL-INDIUM-LEGIERUNGEN

Nickel (At.-%)	Gemessener Effekt (J g-At. ⁻¹)	Lösungs- enthalpie (J g-At. ⁻¹)	Bildungsenthalpie	
			J g-At. ⁻¹	cal g-At. ⁻¹
40	12742 ± 1096	12742	-25748 ± 1128	-6154 ± 270
45	9940 ± 668	9940	-24886 ± 717	-5948 ± 171
50	8128 ± 200	8128	-25014 ± 327	-5979 ± 78
59	-790 ± 131	-790	-19589 ± 292	-4682 ± 70
62	-2772 ± 399	-2772	-18771 ± 478	-4486 ± 114
65	-5060 ± 554	-5060	-17647 ± 615	-4218 ± 147
68	-6019 ± 600	-6019	-17852 ± 658	-4267 ± 157
75	-10140 ± 546	-10140	-16448 ± 615	-3931 ± 147
92	-31513 ± 383	-31513	-1672 ± 504	-400 ± 120
94	-33124 ± 823	-33124	-873 ± 889	-200 ± 212
95	-34325 ± 1460	-34325	-24 ± 1499	-6 ± 358
96	-31900 ± 1235	-31900	-2837 ± 1282	-678 ± 306
98	-33575 ± 1302	-33575	-1938 ± 1348	-463 ± 322

Bildungsenthalpien im System Nickel-Indium

Eine Übersicht über die Konzentrationen der untersuchten Legierungen gibt das Zustandsdiagramm Nickel-Indium in Bild 2. Die für 1060 K ermittelten Bildungsenthalpien sind in Bild 4 als Funktion des Atombruchs dargestellt und in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die von Vinokurova und Geiderikh² für 720 K aus EMK-Messungen abgeleiteten Bildungsenthalpien für Ni₂In und Ni₃In stimmen grössenordnungsmässig mit den von uns gewonnenen Werten überein. Übereinstimmung mit den von Bhat-tacharya und Masson⁸ für 1050 K aus Dampfdruckmessungen erhaltenen Bildungsenthalpien ist nur bei kleinen Indiumgehalten gegeben.

Mischungsenthalpien flüssiger Legierungen

Das verwendete Kalorimeter gestattet Messungen nur bis zu einer Temperatur von 1100 K. Ein Blick auf das Zustandsdiagramm Kobalt-Indium in Bild 1 lehrt, dass Messungen der Mischungsenthalpie flüssiger Legierungen dieses Systems deshalb praktisch nicht durchführbar sind. Eine experimentelle Überprüfung der Löslichkeit von Kobalt in flüssigem Indium bei 823 K ergab einen Wert von 0,2 At.-% Co. Auch bei 1100 K ist die Löslichkeit zu gering, um aussagekräftige Messungen der Mischungsenthalpien durchführen zu können.

Wie Bild 2 zeigt, liegt im System Nickel-Indium bei 1100 K eine Löslichkeit von Nickel in flüssigem Indium in einem für sinnvolle Mischungsenthalpiemessungen hinreichenden Ausmass vor. Aus den bei unmittelbarem Auflösen von festem Nickel von Messtemperatur (1096 K) in flüssigem Indium gewonnenen partiellen Mischungsenthalpien des Nickels wurden die integralen Mischungsenthalpien der Lösungen

TABELLE 3

PARTIELLE UND INTEGRALE MISCHUNGSENTHALPIEN FLÜSSIGER NICKEL-INDIUM-LEGIERUNGEN BEI 1096 K IN J G-AT.⁻¹

Für $\overline{\Delta H}_{Ni}$, $\overline{\Delta H}_{In}$ und $\overline{\Delta H}$ ist der Bezugszustand festes Nickel und flüssiges Indium; für ΔH^* ist der Bezugszustand flüssiges Nickel und flüssiges Indium.

Ni (At.-%)	$\overline{\Delta H}_{Ni}$	$\overline{\Delta H}_{In}$	ΔH	ΔH^*
0,408	-14683	0	-59	-110
0,875	-14372	-1	-126	-236
1,330	-15648	10	-198	-365
1,735	-15494	8	-261	-479
2,321	-17551	44	-364	-655
2,809	-16866	28	-446	-799
3,399	-17403	43	-549	-976
3,900	-16677	17	-633	-1123
5,246	-19026	65	-936	-1594
6,142	-16767	-145	-1165	-1936
6,774	-21438	160	-1303	-2153
7,242	-17591	-119	-1384	-2293

sowie die partiellen Mischungsenthalpien des Indiums berechnet. Die Ergebnisse zeigen Tabelle 3 und Bild 5. Die Daten beziehen sich auf die Bildungsreaktion



Die Mischungsenthalpien ΔH^* der flüssigen Legierungen aus den flüssigen Komponenten ergeben sich daraus durch Berücksichtigung der anteilmässigen Schmelzenthalpie des Nickels ($\Delta H_{Ni}^f = 12,55 \text{ kJ g-At.}^{-1}$ bei 1096 K nach lit. 13). Auch die so erhaltenen ΔH^* -Werte sind in Bild 5 dargestellt und in Tabelle 3 aufgeführt.

THERMODYNAMISCHE AUSWERTUNG

Schmelzgleichgewichte und Mischungslücke im System Kobalt-Indium

Die Gleichgewichte im System Kobalt-Indium, an denen eine oder zwei flüssige Phasen teilnehmen, sind andeutungsweise bekannt. Schöbel und Stadelmaier⁷ ermittelten durch thermische Analyse die monotektische Temperatur zu 1559 K und stellten fest, dass sich bei dieser Temperatur die Mischungslücke im flüssigen Zustand von 23–75 At.-% In erstreckt. Diese Daten können genutzt werden, um die Mischungsenthalpien der flüssigen Legierungen und die Liquiduslinien des Systems oberhalb der Bildungstemperatur der Verbindung CoIn_2 (823 K) zu berechnen.

Die Existenz der Mischungslücke deutet darauf hin, dass die im festen Zustand vorhandene Verbindungstendenz, die zur Bildung zweier intermetallischer Phasen führt, in der Schmelze nicht gegeben ist. Zudem ist die Mischungslücke bei der monotektischen Temperatur fast völlig symmetrisch zur äquiatomaren Konzentration, so

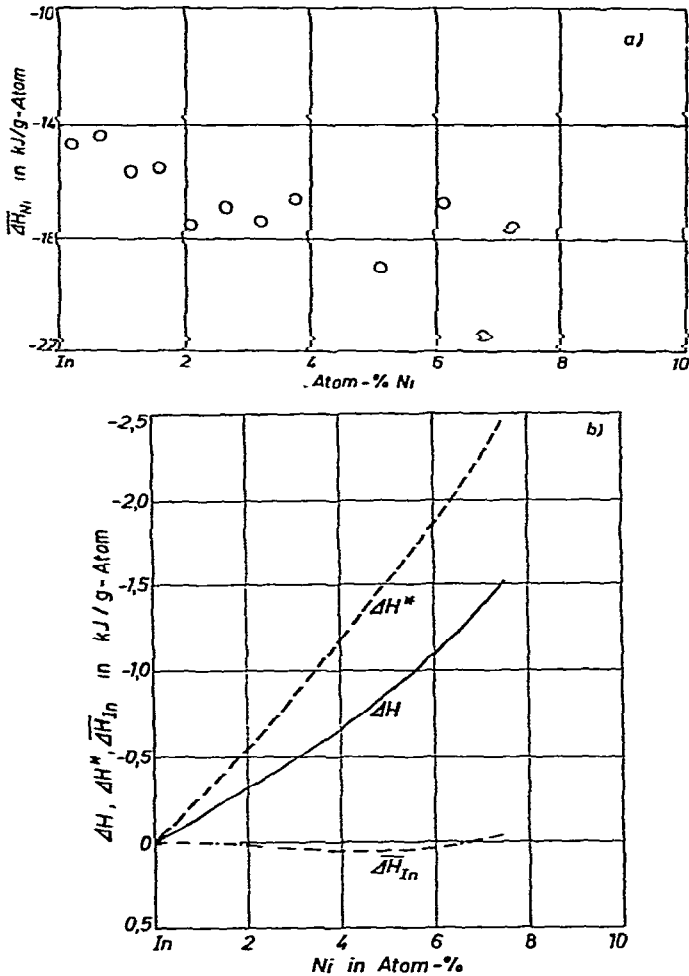


Bild 5. Partielle und integrale Mischungsenthalpien flüssiger Nickel-Indium-Legierungen bei 1096 K. Für $\overline{\Delta H}_{Ni}$, $\overline{\Delta H}_{In}$ und ΔH ist der Bezugszustand festes Nickel und flüssiges Indium, für ΔH^* ist der Bezugszustand flüssiges Nickel und flüssiges Indium.

dass die Anwendung des Modells der regulären Lösung sicherlich eine hinreichende Näherung darstellt.

Unter Zugrundelegung des Modells der regulären Lösung gilt für die Mischungslücke

$$RT \ln \frac{x_{In}}{x_{Co}} = a^L (1 - \sum x_{Co}) \quad (4)$$

Es bedeuten R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur in K, sowie x_{In} und x_{Co} die Atombrüche der Komponenten. Die Grösse a^L hängt mit der Mischungsenthalpie ΔH^* zusammen gemäss

$$\Delta H^* = a^L x_{In} x_{Co} \quad (5)$$

Mit den von Schöbel und Stadelmaier⁷ angegebenen Werten von x_{In} und x_{Co} bei der monotektischen Temperatur $T = 1559$ K resultiert der Mittelwert $28725 \text{ J g-At.}^{-1}$ für a^L .

The $[\text{Br}^-]$ signal appears ~ 10 sec after the weight loss signal in the TG curve. The delay time depends on the volume of the tubing connecting the pyrolysis chamber to the bromide electrode, and on the flow rate of the flushing gas. This delay time was taken into account when determining the temperature scale in Fig. 3.

About 40% of the total Br present in the polymer is evolved as HBr in the thermal decomposition of p-TBEA as calculated from Fig. 3. Such a high yield of HBr makes this polymer a good candidate for use as a flame retardant in other flammable polymers. Some properties of TBEA-grafted polyester were published recently¹. A detailed paper on the flame retardation of fabrics grafted with TBEA and other monomers is in preparation².

REFERENCES

- 1 R. Liepins, J. R. Surles, N. Morosoff and V. Stannett, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21 (1977) 2529.
- 2 A. Mey-Marom and D. Behar, to be published.

oben angegebenen Wert für a^L und der dem Tabellenwerk von R. Hultgren et al.¹³ entnommenen Wert für die Schmelzentropie, $\Delta S_{\text{Co}}^f = 9,16 \text{ J g-At.}^{-1} \text{ K}^{-1}$, resultieren Liquiduslinien, wie sie in Bild 1 eingezeichnet sind. In diesen Gang der Liquiduslinien ordnen sich die beiden einzigen in diesem System bekannten Liquiduspunkte befriedigend ein. Es sind dies ein durch thermische Analyse bei $x_{\text{Co}} = 0,808$ bestimmter Punkt⁷ und der bereits oben erwähnte, aus Löslichkeitsuntersuchungen gewonnene Liquiduspunkt bei 823 K. Bei dieser letztgenannten Temperatur wurde eine Löslichkeit von 0,2 At.-% Co in flüssigem Indium gefunden, während die Auswertung gemäss Gl. (7) einen Wert von 0,4 At.-% Co ergibt.

Bildungsentropie der Verbindung CoIn_2

Bei der Erhitzung auf 823 K zersetzt sich die intermetallische Verbindung CoIn_2 in fast völlig reines flüssiges Indium und in reines festes Kobalt. Diese Gegebenheit kann genutzt werden, die Bildungsentropie dieser Phase, $\Delta S_{\text{CoIn}_2}^B$, zu berechnen. Für das peritektische Gleichgewicht gilt

$$x_{\text{In}}^V \Delta S_{\text{In}}^f (T_{\text{In}} - T) = \Delta H_{\text{CoIn}_2}^B - T \Delta S_{\text{CoIn}_2}^B \quad (8)$$

Im dieser Gleichung bedeuten x_{In}^V den Atombruch des Indiums der Verbindung CoIn_2 , ΔS_{In}^f und T_{In} die Schmelzentropie bzw. die Schmelztemperatur des Indium, T die Temperatur der peritektischen Reaktion und $\Delta H_{\text{CoIn}_2}^B$ die Bildungsenthalpie des festen CoIn_2 . Mit $T = 823 \text{ K}$ (lit. 7), $\Delta S_{\text{In}}^f = 7,594 \text{ J g-At.}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (lit. 13), $T_{\text{In}} = 430 \text{ K}$ (lit. 13) und dem oben erwähnten Wert für $\Delta H_{\text{CoIn}_2}^B$ resultiert $\Delta S_{\text{CoIn}_2}^B = -5,45 \text{ J g-At.}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Bildungsentropie entspricht einer Überschussentropie von $\Delta S_{\text{CoIn}_2}^{\text{ex}} = -10,74 \text{ J g-At.}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Mischungsenthalpien flüssiger Eisen-Indium-Legierungen

Wie bereits erwähnt, treten im System Eisen-Indium keine intermetallischen Phasen auf⁴. Zudem liegt im flüssigen Zustand eine ausgedehnte Mischungslücke vor. Kalorimetrische Untersuchungen zur Erschliessung der thermodynamischen Eigenschaften sind daher kaum sinnvoll. Es besteht indessen die Möglichkeit, aus den bisher bekannten Phasengleichgewichten die Mischungsenthalpien flüssiger Eisen-Indium-Legierungen abzuschätzen, deren Kenntnis für eine systematische Betrachtung energetischer Eigenschaften von Legierungen mit Elementen der Eisen-gruppe nützlich ist.

Nach Dasarathy⁴ beträgt die monotektische Temperatur 1743 K. Bei dieser Temperatur erstreckt sich die Mischungslücke auf der Eisenseite des Systems bis 3,4 At.-% In. Die maximale Löslichkeit von Indium in δ -Eisen hat die Grössenordnung von 0,9 At.-% In. Wird diese geringe Löslichkeit im festen Zustand vernachlässigt und für die flüssigen Eisen-Indium-Legierungen näherungsweise die Gültigkeit des Modells der regulären Lösung angenommen, so resultiert mit einer der Gl. (4) entsprechenden Beziehung $u^L = 52,0 \text{ kJ g-At.}^{-1}$. Daraus folgt gemäss Gl. (6) eine kritische Entmischungstemperatur von $T_K = 3130 \text{ K}$.

Die Entmischungstemperatur ist damit höher als die Siedetemperatur von

reinem Indium (2346 K^{13}) und liegt in der Nähe des Siedepunktes von reinem Eisen (3135 K^{13}). Die Entmischungstendenz flüssiger Eisen-Indium-Legierungen ist offensichtlich sehr gross. Die aus dem oben erwähnten α^L -Wert resultierenden Mischungsenthalpien sind in Bild 6 als Funktion des Atombruchs dargestellt. Sie haben, wie zu erwarten, ein positives Vorzeichen. Ihr Maximalwert beträgt $\Delta H_{\text{max}}^* = 13,0 \text{ kJ g-At.}^{-1}$.

DISKUSSION

Bereits ein Blick auf die Zustandsdiagramme der Systeme Eisen-Indium, Kobalt-Indium und Nickel-Indium zeigt, dass die Tendenz zur Verbindungsbildung in dieser Reihenfolge zunimmt. Die ermittelten Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen verdeutlichen dies auch in quantitativer Hinsicht.

Faktoren, die die Bildungsenthalpie intermetallischer Phasen festlegen, sind Atomradiendifferenzen, Unterschiede zwischen der Struktur der Komponenten und dem Aufbau der Verbindung sowie schliesslich individuelle Bindungseffekte. Atomradiendifferenzen zwischen den Komponenten scheiden zweifellos als Ursache für die starken Unterschiede in den Bildungsenthalpien der festen Legierungen dieser Systeme aus, da die Atomgrössen der Elemente der Eisengruppe sich nur wenig unterscheiden.

Auch Strukturbesonderheiten dürften kaum für die Unterschiede der Bildungsenthalpien der festen Phasen der Systeme Kobalt-Indium und Nickel-Indium verantwortlich sein. Wie aus Bild 4 ersichtlich, hängen die Bildungsenthalpien der festen

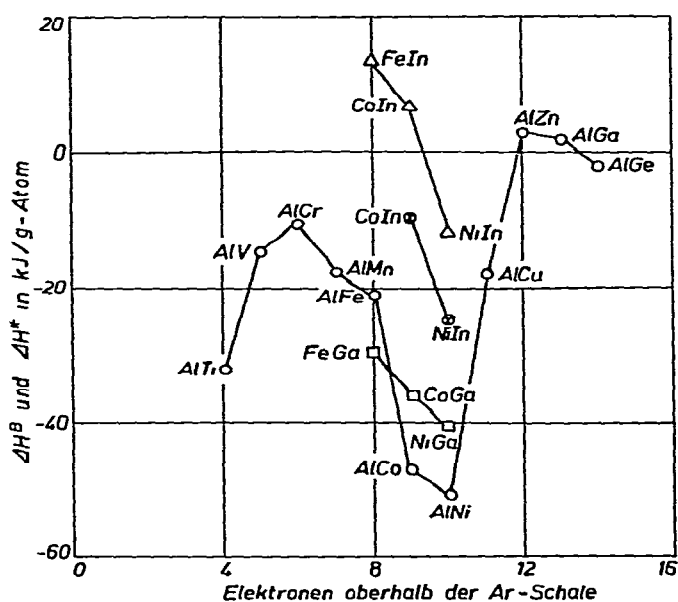


Bild 7. Bildungsenthalpien äquiatomer Aluminium-, Gallium- und Indium-Legierungen sowie Mischungsenthalpien einiger entsprechender Schmelzen als Funktion der Zahl der Elektronen des zweiten Partners oberhalb der Argonschale. ○, □, ⊗, ΔH^B nach Lit. 16, 18, 19 und nach dieser Arbeit (für CoIn extrapoliert); △, ΔH^* (für NiIn extrapoliert).

Nickel–Indium-Legierungen annähernd linear vom Atombruch ab. Der individuelle atomare Aufbau der einzelnen Verbindungen bedingt offenbar nur relativ geringe Abweichungen von der in Bild 4 eingezeichneten Hilfslinie. Auch die beiden ΔH^B -Werte für die intermetallischen Phasen des Systems Kobalt–Indium liegen — trotz ihrer unterschiedlichen Strukturen — auf einer Geraden, die zwanglos durch den entsprechenden Koordinatenanfangspunkt gelegt werden kann. Offensichtlich sind für die Konzentrationsabhängigkeit atomare Wechselwirkungen entscheidend, die weitgehend von Eigenheiten der Kristallstrukturen unabhängig sind.

Bereits früher ist bei der Betrachtung der Bildungsenthalpien äquiatomarer Legierungen aus einem Übergangselement einerseits (T-Metall) und Aluminium bzw. Gallium (Me^{III} -Metall) andererseits darauf hingewiesen worden, dass elektronische Faktoren von entscheidendem Einfluss sind¹⁶. Das ist u.a. schon aus der systematischen Abhängigkeit der Bildungsenthalpie von $\text{Me}^{\text{T}}\text{--}\text{Me}^{\text{III}}$ -Legierungen von der Besetzung der Elektronenschalen der Me^{T} -Atome zu schliessen (vgl. Bild 7). Der ΔH^B -Wert für die Nickel–Indium-Legierung mit äquiatomarer Zusammensetzung und der entsprechende, durch Extrapolation gewonnene Wert im System Kobalt–Indium (vgl. Bild 4) ordnen sich zwanglos in die in Bild 7 dargestellten Zusammenhänge ein. Dabei ist noch zu erkennen, dass der Betrag der negativen Bildungsenthalpien in der Reihenfolge der Me^{III} -Elemente Aluminium–Gallium–Indium abnimmt. In dieser Reihenfolge wird auch die Tendenz der Elemente zu einem Ladungsaustausch kleiner. Es ist daher nicht verwunderlich, dass im System Nickel–Thallium keine intermetallische Verbindung auftritt.

In der Reihenfolge Gallium–Indium–Thallium nimmt ferner der Atomradius der Me^{III} -Elemente zu. Dies dürfte die Neigung zur Realisierung starker Wechselwirkungen zwischen ungleichartigen Atomen beim Übergang zu Systemen mit Me^{III} -Elementen hohen Atomgewichts zusätzlich reduzieren. Das wirkt sich auch auf die Energetik der Bildung flüssiger Legierungen aus. Die Tendenz zur Ausbildung einer Mischungslücke im flüssigen Zustand steigt entsprechend. Während in den Systemen Eisen–Gallium, Kobalt–Gallium und Nickel–Gallium vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand auftritt, liegen in zweien der entsprechenden Systeme mit Indium Mischungslücken vor. Mit Thallium sind alle drei Elemente der Eisengruppe im flüssigen Zustand nur begrenzt mischbar.

Die Mischungsenthalpien flüssiger Nickel–Indium-Legierungen folgen nicht der Konzentrationsabhängigkeit, wie sie für eine reguläre Lösung erwartet werden kann. Es deutet sich eine nahezu geradlinige Abhängigkeit von der Konzentration an. Dies weist auf die Existenz einer starken Assoziation ungleichartiger Atome zu molekulartigen Spezies in der Schmelze hin. Auch die vorhandene geringfügige Abweichung von der exakten Linearität der Konzentrationsabhängigkeit, die sich in einem mit steigender Legierungskonzentration x_{Ni} zunehmenden Anwachsen von $d\Delta H^*/dx_{\text{Ni}}$ äussert, ist typisch für Legierungsschmelzen, in denen eine starke Assoziatbildung auftritt. Ähnliche Verhältnisse liegen beispielsweise in flüssigen Ag–Te-Legierungen vor¹⁷.

Offensichtlich durch die grösseren Atomabstände bedingt, sind die zwischen-

TABELLE 4

ÜBERSCHUSSENTROPIEN INTERMETALLISCHER VERBINDUNGEN DER SYSTEME Co-In UND Ni-In IN J G-AT. $^{-1}$
K $^{-1}$

System	x_{In}	ΔS^{ex}	Lit.
Co-In	0,667	-10,74	Diese Arbeit
Ni-In	0,333	-1,06	2, 14
Ni-In	0,25	-0,60	2, 14
Ni-In	0,0626	-6,86	3

atomaren Wechselwirkungen in den flüssigen binären Legierungen des Indiums mit Eisen, Kobalt bzw. Nickel nicht so stark wie in den festen Phasen. Die Art dieser Wechselwirkung dürfte aber im wesentlichen die gleiche sein. Wie aus Bild 7 ersichtlich, weisen die ΔH_{max}^* -Werte einen analogen Gang mit der Anzahl der Elektronen des Elements der Eisengruppe auf, wie dies typisch ist für die ΔH^B -Werte fester Me T -Me III -Legierungen mit Me $^T = Fe, Co, Ni$.

Die in Me T -Me III -Verbindungen auftretenden starken zwischenatomaren Wechselwirkungen sind naturgemäss auch von Einfluss auf die Bildungsentropien dieser Phasen. Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die bisher bekannten Überschussentropien hier interessierender fester Legierungen. Der von uns ermittelte Wert für $\Delta S_{CoIn_2}^{ex}$ liegt in der Grössenordnung der Überschussentropien, die Bhattacharaya und Masson³ für indiumreiche feste Nickel-Indium-Legierungen aus Dampfdruckmessungen gewonnen haben. Der in der Tabelle 4 aufgeführte Wert der genannten Autoren wurde aus deren Angaben errechnet unter Zugrundelegung des Bezugszustandes festes Indium und festes Nickel. Die von Vinokurova und Geiderikh² aus EMK-Messungen erschlossenen Überschussentropien für zwei Nickel-Indium-Verbindungen weisen relativ geringe Beträge auf. In jedem Falle ist neben einer Ordnungseinstellung in den untersuchten Phasen durch die starke Erhöhung der zwischenatomaren Bindungskräfte bei der Legierungsbildung eine erhebliche Änderung der Schwingungsfrequenzen der Teilchen im Gitter anzunehmen, was einen entsprechenden negativen Beitrag zur Bildungsentropie zur Folge hat.

LITERATUR

- 1 E. Hellner, *Z. Metallkd.*, 41 (1950) 401.
- 2 G. A. Vinokurova und V. A. Geiderikh, *Russ. J. Phys. Chem.*, 44 (1970) 1190.
- 3 D. Bhattacharya und D. B. Masson, *Metall. Trans.*, 6A (1975) 2273.
- 4 C. Dasarathy, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 245 (1969) 1838.
- 5 A. N. Khlapova, *Khim. Redk. Elem.*, 1 (1954) 115.
- 6 C. Dasarathy, *Z. Metallkd.*, 59 (1968) 829.
- 7 J. D. Schöbel und H. H. Stadelmaier, *Z. Metallkd.*, 61 (1970) 342.
- 8 H. H. Stadelmaier und H. K. Manaktala, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 31 (1975) 374.
- 9 H. H. Stadelmaier, J. D. Schöbel, R. A. Jones und C. A. Shumaker, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 29 (1973) 2926.

- 10 K. J. Best und T. Gödecke, *Z. Metallkd.*, 60 (1969) 659.
- 11 B. Predel und W. Vogelbein, *Thermochim. Acta*, 24 (1978) 155.
- 12 R. de Boom, *Heats of Solution of Metals in Liquid Tin, A Survey of the Literature*, University of Amsterdam, 1974.
- 13 R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley und D. D. Wagman, *Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements*, Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1973.
- 14 R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser und K. K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Am. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1973.
- 15 M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- 16 B. Predel und W. Vogelbein, *Thermochim. Acta*, 13 (1975) 133.
- 17 B. Predel und J. Piehl, *Z. Metallkd.*, 66 (1975) 33.
- 18 B. Predel, W. Vogelbein und U. Schallner, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 367.
- 19 C. Desarathy und W. Hume-Rothery, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 268 (1965) 141.