

## BILDUNGSENTHALPIEN FESTER LEGIERUNGEN DER BINÄREN SYSTEME DES EISENS, KOBALTS UND NICKELS MIT GERMANIUM UND ZINN

BRUNO PREDEL UND WOLFGANG VOGELBEIN

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

(Eingegangen am 13 Juni 1978)

### SUMMARY

The formation enthalpies of solid alloys in the Fe–Ge, Co–Ge, Ni–Ge, Fe–Sn, Co–Sn and Ni–Sn binary systems have been determined with the aid of a solution calorimeter using liquid tin as solvent. The formation enthalpies exhibit negative and, sometimes, high values. Parameters influencing the magnitude of the  $\Delta H_B$  values are discussed. Specifically, the effect of charge transfers between the unlike atoms is emphasized.

### ZUSAMMENFASSUNG

Auf lösungskalorimetrischem Wege mit flüssigem Zinn als Lösungsmittel sind die Bildungsenthalpien fester Legierungen der Systeme Fe–Ge, Co–Ge, Ni–Ge, Fe–Sn, Co–Sn und Ni–Sn ermittelt worden. Die Bildungsenthalpien haben negatives Vorzeichen und zum Teil erhebliche Beträge. Es werden die Faktoren diskutiert, die für die Grösse der  $\Delta H_B$ -Werte verantwortlich sind. Dabei wird vor allem auf den Einfluss eines Ladungstransfers zwischen den ungleichartigen Atomen eingegangen.

### EINFÜHRUNG

Binäre Systeme der Elemente der Eisengruppe mit mehrwertigen Metallen der Hauptgruppen des Periodensystems sind in der Regel gekennzeichnet durch die Existenz intermetallischer Verbindungen<sup>1</sup>. Es kommen dabei Kristallstrukturen vor, die auf einen gewissen Ladungstransfer zwischen den Komponenten hinweisen. Bei der Bildung dieser Legierungen aus den Komponenten ist demgemäss eine erhebliche Zunahme der zwischenatomaren Wechselwirkungen zu erwarten, was sich in beträchtlichen negativen Bildungsenthalpien ausdrücken sollte. Am Beispiel der binären Systeme der Eisenmetalle mit einigen Elementen der III und der V Hauptgruppe des Periodensystems konnte dies gezeigt werden<sup>2–4</sup>. Obwohl die Atomradien von Eisen,

Kobalt und Nickel sowie die Elektronegativitäten dieser Elemente sich kaum voneinander unterscheiden, deutete sich — bei vorgegebener Konzentration — ein Gang im Ausmass der zwischenatomaren Wechselwirkungen zwischen den Elementen der Eisengruppe einerseits und einem Hauptgruppenelement andererseits an. Die Bildungsenthalpien der Eisenlegierungen weisen stets die geringsten (negativen) Werte auf, die Nickellegierungen die höchsten, während für Kobaltlegierungen zwischen diesen Extremalwerten liegende Bildungsenthalpien gefunden werden. Das hängt zweifellos mit elektronischen Gegebenheiten der Eisenmetalle zusammen. Es lag nahe, entsprechende Untersuchungen auch an intermetallischen Phasen des Eisens, Kobalts und Nickels mit Elementen der IV-Gruppe durchzuführen. Da die Eisenmetalle mit Blei selbst im flüssigen Zustand nur begrenzt mischbar sind und Silizium-Legierungen bei der vorgesehenen lösungskalorimetrischen Untersuchung mit flüssigem Zinn als Lösungsmittel erhebliche Schwierigkeiten bereiten, wurde die Ermittlung der Bildungsenthalpien zunächst an Legierungen mit Germanium und Zinn als zweiter Komponente durchgeführt.

#### EXPERIMENTELLE HINWEISE

Die Bildungsenthalpie  $\Delta H^B$  der festen Legierung wurde aus der Lösungsenthalpie der Legierung im flüssigen Zinn,  $\Delta H_V^L$ , und aus den entsprechenden Lösungsenthalpien der Komponenten,  $\Delta H_A^L$  und  $\Delta H_B^L$ , ermittelt

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

$x_A$  und  $x_B$  sind die Atombrüche der Legierungskomponenten A und B.

Der Aufbau des verwendeten Kalorimeters und Einzelheiten der Versuchsdurchführung sind in einer früheren Publikation dargelegt<sup>4</sup>.

Beim Lösungsvorgang wurden die Legierungen von 1060 K in ein im Kalorimeter befindliches Zinnbad von gleicher Temperatur geworfen. In analoger Weise wurde die Lösungsenthalpie des Germaniums ermittelt. Die Lösungsenthalpien von Eisen, Kobalt und Nickel in flüssigem Zinn sind aus der Literatur hinreichend genau bekannt<sup>4</sup>.

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Legierungen dienten Eisen, Kobalt und Nickel mit einer Reinheit von 99,98%. Ferner wurden Zinn mit 99,999% Sn und durch Zonenschmelzen hochgereinigtes Germanium verwendet (elektrischer Widerstand bei 293 K 50 Ohmcm). Die Legierungen wurden unter Argon als Schutzgas erschmolzen und zur Homogenisierung einer entsprechenden Wärmebehandlung unterworfen.

#### ERGEBNISSE

In Bild 1 sind die partiellen Mischungsenthalpien des Germaniums in zinnreichen flüssigen Zinn-Germanium-Legierungen bei 1083 K als Funktion der Konzentration wiedergegeben. Bezugszustand ist das feste Germanium. Die aus der

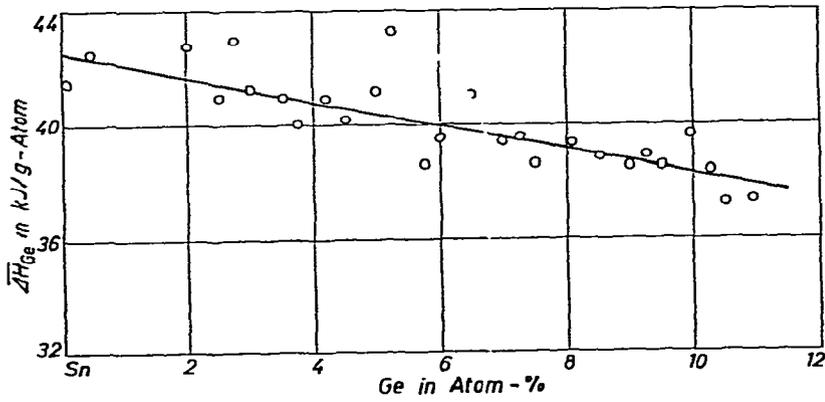


Bild 1. Partielle Mischungsenthalpien des festen Germaniums in flüssigen Germanium-Zinn-Legierungen bei 1083 K.

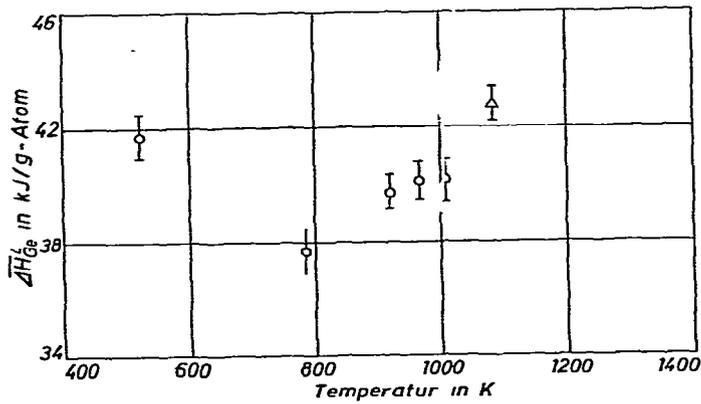


Bild 2. Lösungsenthalpien des festen Germaniums in flüssigem Zinn als Funktion der Temperatur. ○, Nach Predel und Vogelbein<sup>6</sup>; △, diese Arbeit.

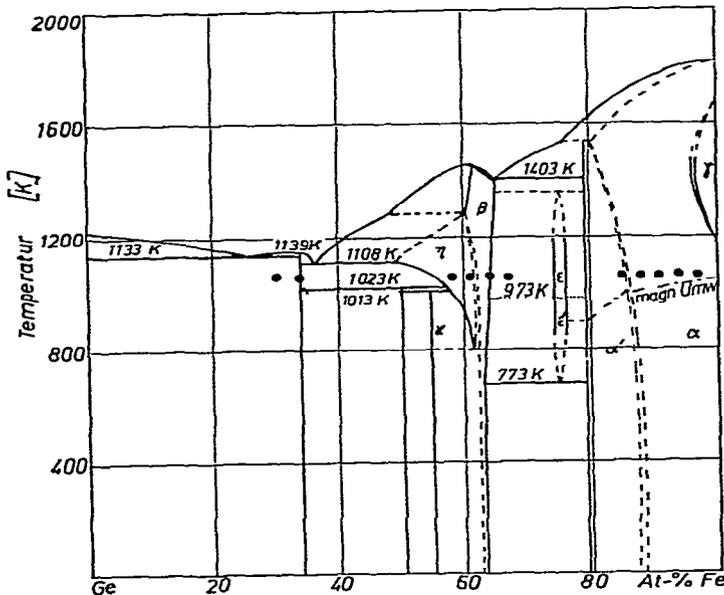


Bild 3. Zustandsdiagramm Eisen-Germanium nach Lit. 1 und 9. ●, Untersuchte Legierungen.

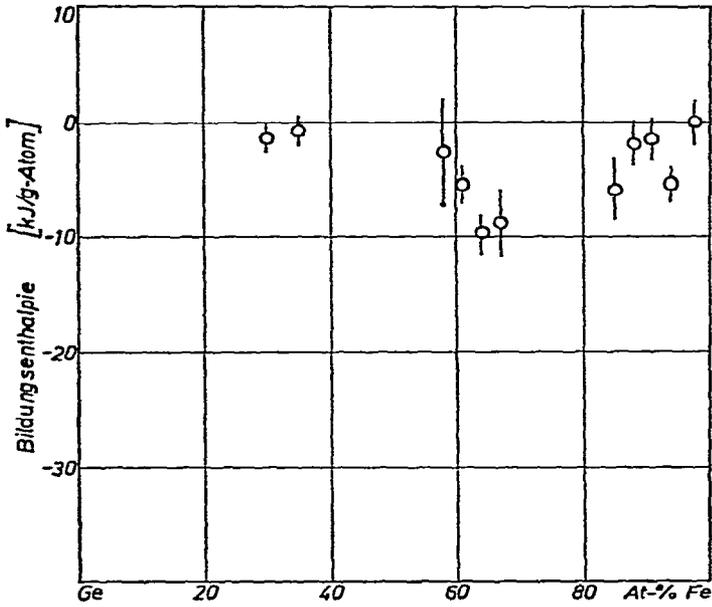


Bild 4. Bildungsenthalpien im System Eisen–Germanium.

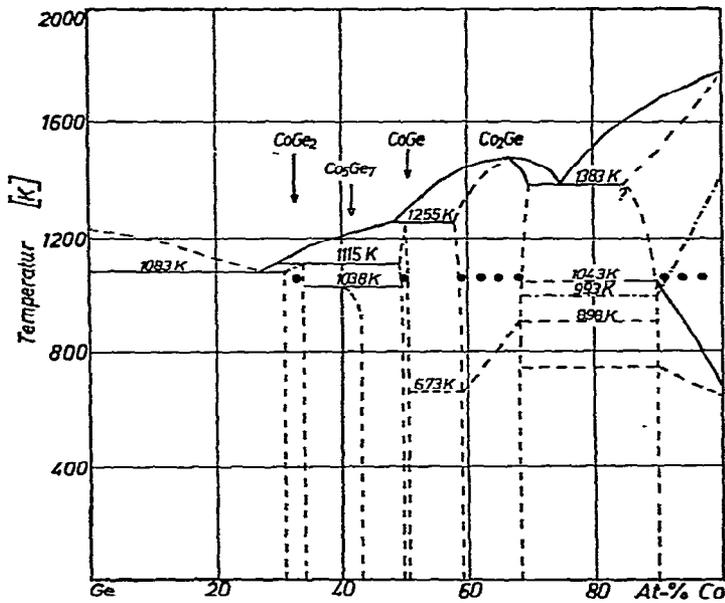


Bild 5. Zustandsdiagramm Kobalt–Germanium nach Lit. 1, 10 und 11. ●, Untersuchte Legierungen.

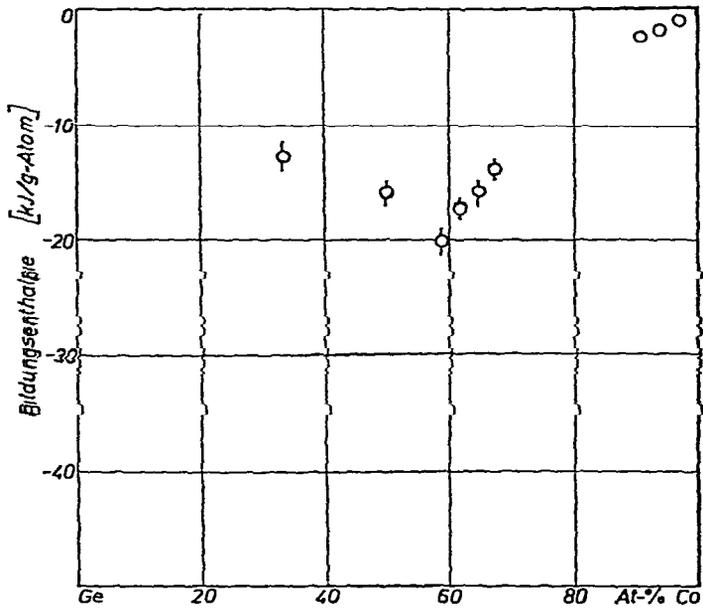


Bild 6. Bildungsenthalpien im System Kobalt-Germanium.

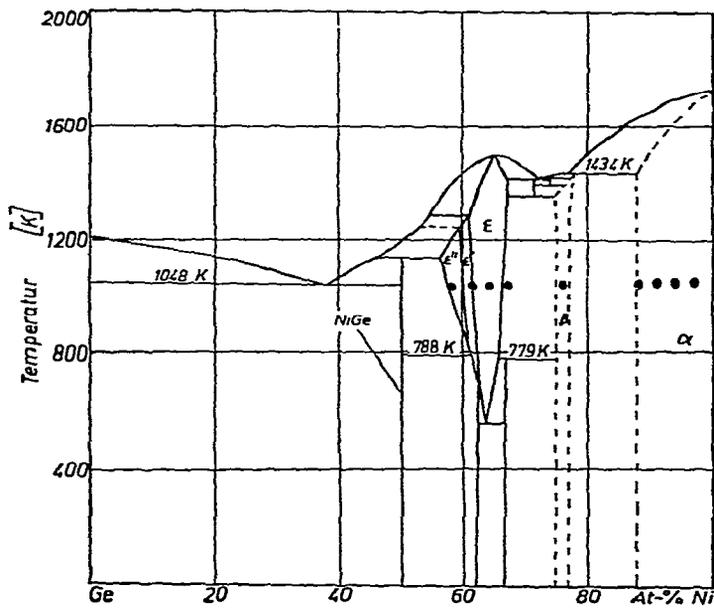


Bild 7. Zustandsdiagramm Nickel-Germanium nach Lit. 1 und 12.

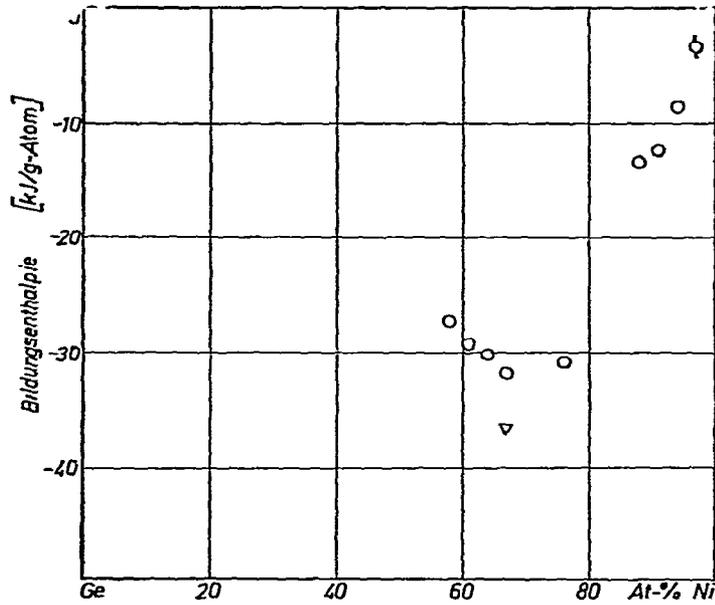


Bild 8. Bildungsenthalpien im System Nickel-Germanium. ∇, Predel und Ruge<sup>7</sup>; O, diese Arbeit.

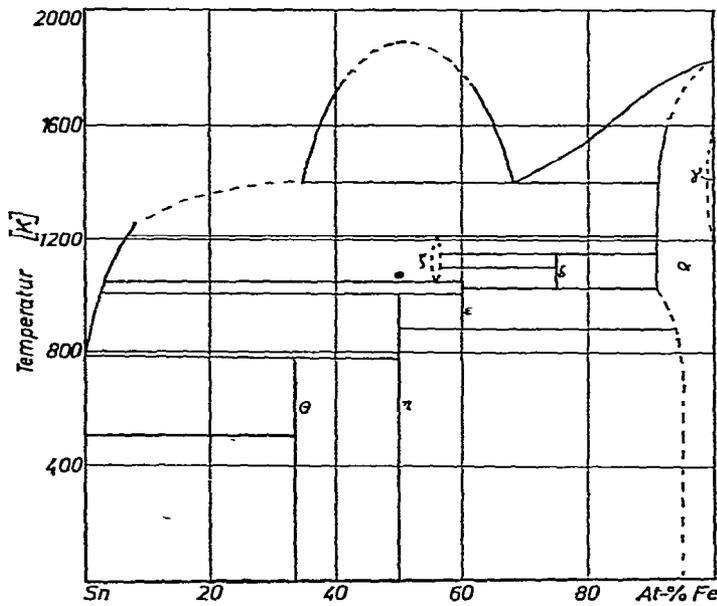


Bild 9. Zustandsdiagramm Eisen-Zinn nach Lit. 13. ●, Untersuchte Legierung.

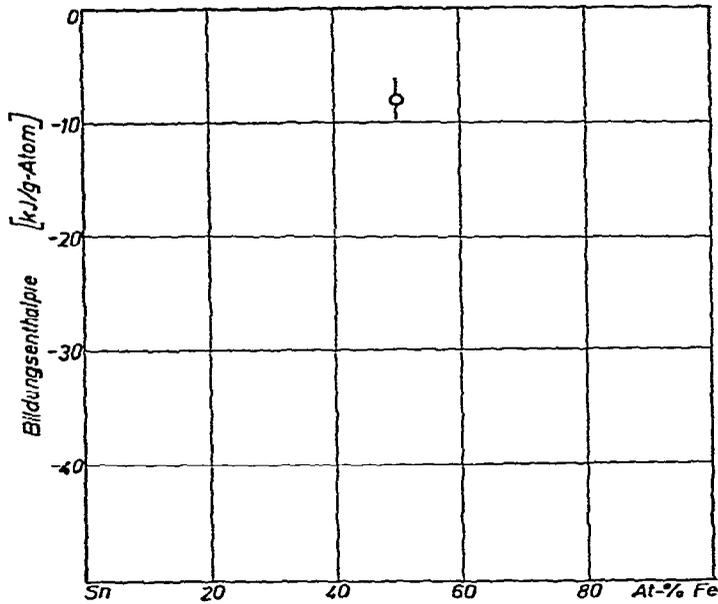


Bild 10. Bildungsenthalpie im System Eisen-Zinn.

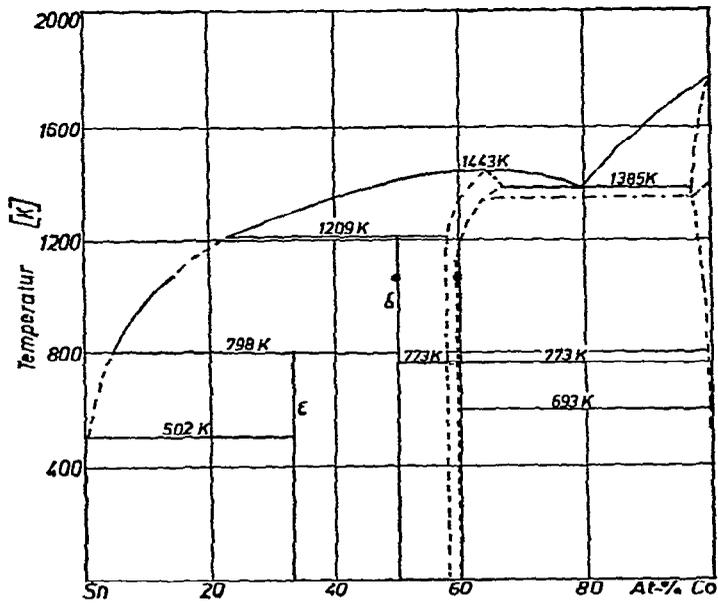


Bild 11. Zustandsdiagramm Kobalt-Zinn nach Lit. 13. ●, Untersuchte Legierungen.

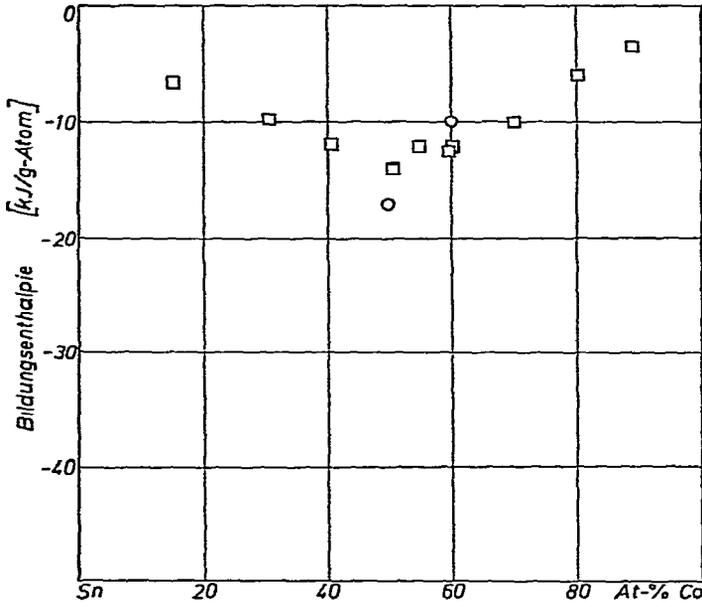


Bild 12. Bildungsenthalpien im System Kobalt-Zinn. □, Körber und W. Oelsen<sup>8</sup>; ○, diese Arbeit.

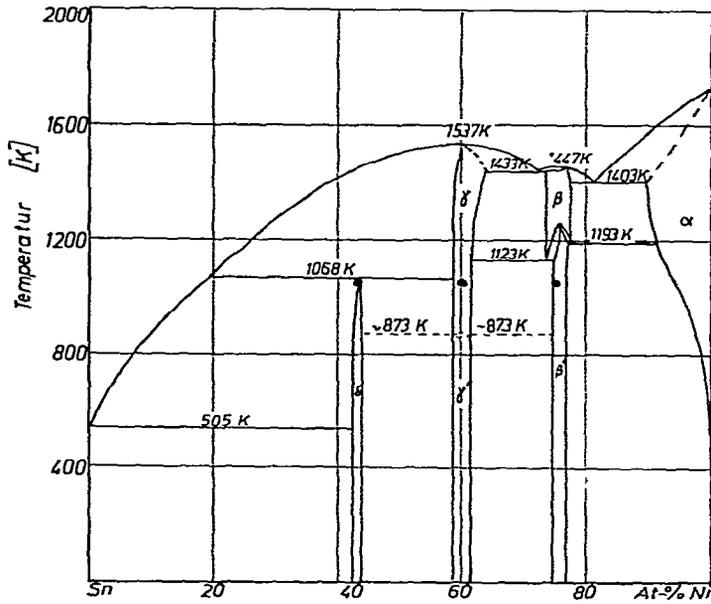


Bild 13. Zustandsdiagramm Nickel-Zinn nach Lit. 13. ●, Untersuchte Legierungen.

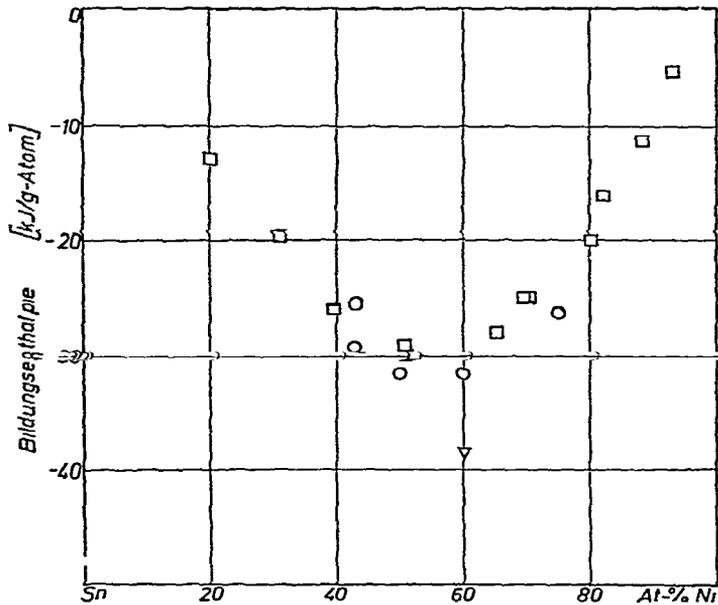


Bild 14. Bildungsenthalpien im System Nickel-Zinn.  $\nabla$ , Predel und Ruge<sup>7</sup>;  $\square$ , Körper und Oelsen<sup>8</sup>;  $\circ$ , diese Arbeit.

$\overline{\Delta H}_{\text{Ge}}$ -Konzentrations-Kurve durch Extrapolation auf 0 At.-% Ge erhaltene Lösungsenthalpie des festen Germaniums in flüssigem Zinn ist  $\Delta H_{\text{Ge}}^{\text{L}} = 42791 \pm 615 \text{ J g-At.}^{-1}$  bei 1083 K.

Bild 2 ermöglicht einen Vergleich mit in der Literatur<sup>5</sup> vorliegenden Werten. Der Lösungsenthalpie-Wert bei 789 K ( $37,6 \text{ kJ g-At.}^{-1}$ ) dürfte von geringer Zuverlässigkeit sein, da bei seiner Ermittlung Lösungsschwierigkeiten auftraten<sup>6</sup>. Die übrigen in Bild 2 dargestellten  $\Delta H_{\text{Ge}}^{\text{L}}$ -Werte streuen um einen Mittelwert von  $41 \text{ kJ g-At.}^{-1}$ .

TABELLE 1

BILDUNGSENTHALPIEN IM SYSTEM EISEN-GERMANIUM

| Eisen<br>(At.-%) | Lösungsenthalpie<br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) | Bildungsenthalpie<br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) |
|------------------|--|---|
| 30               | $42841 \pm 1114$                             | $-1303 \pm 1220$                              |
| 33               | $42064 \pm 1405$                             | $-651 \pm 1490$                               |
| 58               | <del><math>42980 \pm 4850</math></del>       | <del><math>-2591 \pm 4881</math></del>        |
| 61               | $45628 \pm 1398$                             | $-5384 \pm 1398$                              |
| 64               | <del><math>45773 \pm 1686</math></del>       | <del><math>-9655 \pm 1782</math></del>        |
| 67               | $48832 \pm 3001$                             | $-8839 \pm 3059$                              |
| 85               | $45087 \pm 2646$                             | $-5846 \pm 2740$                              |
| 88               | $40871 \pm 2050$                             | $-1755 \pm 2178$                              |
| 91               | $40543 \pm 1594$                             | $-1552 \pm 1766$                              |
| 94               | $44303 \pm 1296$                             | $-5437 \pm 1514$                              |
| 97               | $38726 \pm 1870$                             | $14 \pm 2037$                                 |

TABELLE 2

## BILDUNGSENTHALPIEN IM SYSTEM KOBALT-GERMANIUM

| <i>Kobalt</i><br>(At.-%) | <i>Lösungsenthalpie</i><br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) | <i>Bildungsenthalpie</i><br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|---|--|
| 33                       | 39676 ± 1204  | - 11800 ± 1274                                       |
| 50                       | 36135 ± 891   | - 15943 ± 946  |
| 59                       | 36260 ± 1148  | - 20136 ± 1179                                       |
| 62                       | 32005 ± 807   | - 17237 ± 845  |
| 65                       | 29280 ± 1078  | - 15868 ± 1104                                       |
| 68                       | 25753 ± 814   | - 13697 ± 870  |
| 91                       | 4016 ± 685  | - 2355 ± 701   |
| 94                       | 2015 ± 167  | - 1710 ± 223   |
| 97                       | 38 ± 4  | - 1089 ± 149   |

TABELLE 3

## BILDUNGSENTHALPIEN IM SYSTEM NICKEL-GERMANIUM

| <i>Nickel</i><br>(At.-%) | <i>Lösungsenthalpie</i><br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) | <i>Bildungsenthalpie</i><br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|---|--|
| 58                       | 24387 ± 745   | - 27462 ± 815  |
| 61                       | 23745 ± 748   | - 29193 ± 815  |
| 64                       | 22452 ± 254   | - 30272 ± 407  |
| 67                       | 21659 ± 539   | - 31852 ± 624  |
| 76                       | 13678 ± 270   | - 30988 ± 410  |
| 88                       | - 13385 ± 498                                       | - 13414 ± 593  |
| 91                       | - 16822 ± 600                                       | - 12350 ± 685  |
| 94                       | - 22983 ± 314                                       | - 8561 ± 461   |
| 97                       | - 30683 ± 1004                                      | - 3234 ± 1062  |

TABELLE 4

## BILDUNGSENTHALPIE IM SYSTEM EISEN-ZINN

| <i>Eisen</i><br>(At.-%) | <i>Lösungsenthalpie</i><br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) | <i>Bildungsenthalpie</i><br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------|---|--|
| 50                      | 30772 ± 1884  | - 7950 ± 1895  |

Um eine rasche Übersicht über die weiteren experimentellen Resultate zu geben, sind in den Bildern 3–14 einerseits die Zustandsdiagramme dargestellt, in denen die Konzentrationen der untersuchten Legierungen bei der angewandten Temperatur eingezeichnet sind und andererseits die Bildungsenthalpien als Funktion der Konzentration. Ferner sind die Resultate in Tabelle 1–6 zusammengestellt.

TABELLE 5

BILDUNGSENTHALPIEN IM SYSTEM KOBALT-ZINN

| <i>Kobalt</i><br>(At.-%) | <i>Lösungsenthalpie</i><br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) | <i>Bildungsenthalpie</i><br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|---|--|
| 50                       | 19523 ± 497   | - 17212 ± 511  |
| 60                       | 11199 ± 334   | - 9832 ± 356   |

TABELLE 6

BILDUNGSENTHALPIEN IM SYSTEM NICKEL-ZINN

| <i>Nickel</i><br>(At.-%) | <i>Lösungsenthalpie</i><br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) | <i>Bildungsenthalpie</i><br>(J g-At. <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|---|--|
| 42,86                    | 13797 ± 521   | - 25334 ± 556  |
| 60,00                    | 12826 ± 595   | - 31788 ± 638  |
| 75,00                    | 851 ± 68  | - 26310 ± 281  |

Für die Systeme Nickel-Germanium und Nickel-Zinn ist von Predel und Ruge<sup>7</sup> für je eine Konzentration die Bildungsenthalpie einer kongruent schmelzenden intermetallischen Phase ermittelt worden. Diese Werte sind in den betreffenden  $\Delta H^B$ - $x$ -Diagrammen eingezeichnet. Sie fügen sich grössenordnungsmässig in die in der vorliegenden Arbeit ermittelten  $\Delta H^B$ -Werte ein. Gleiches gilt für Ergebnisse, die Körber und Oelsen<sup>8</sup> für feste Legierungen der Systeme Kobalt-Zinn und Nickel-Zinn im Gusszustand gewonnen haben. Dabei wurden die flüssigen Komponenten in ein Kalorimeter von Zimmertemperatur gegossen, in dem nach der Vermischung der Bestandteile sogleich eine rasche Erstarrung erfolgte, wobei naturgemäss nicht sichergestellt ist, dass die der Bruttokonzentration zuzuordnenden Gleichgewichtsphasen bei Zimmertemperatur als Endprodukt der Vorgänge im Kalorimeter vorliegen.

Merkliche Fehler der Bildungsenthalpien traten vor allem dann auf, wenn die Lösungsgeschwindigkeit der Legierung in flüssigem Zinn relativ gering war. Dies war vor allem bei Eisenlegierungen der Fall. Die in den  $\Delta H^B$ -Konzentrations-Diagrammen eingezeichneten Werte stellen Mittelwerte mehrerer Messungen dar. Die Standardabweichung ist, sofern sie merkliche Beträge aufweist, als Fehlerbalken mit eingezeichnet. Es sei noch erwähnt, dass alle angegebenen Bildungsenthalpien sich auf die Reaktion



beziehen.

## DISKUSSION

In allen hier untersuchten Systemen treten intermetallische Phasen mit NiAs-Struktur auf. Es handelt sich dabei um den teilweise aufgefüllten NiAs-Typ, so dass der Existenzbereich bei Übergangsmetallkonzentrationen vorliegt, die grösser als 50 At.-% sind. Diese Phasen sind in der Regel kongruent schmelzende Verbindungen. Wenn in einem der untersuchten Systeme mehr als eine kongruent schmelzende Verbindung auftritt, dann hat die Phase mit NiAs-Struktur den höheren Schmelzpunkt, was ein Hinweis auf besonders starke zwischenatomare Wechselwirkungen in diesen Verbindungen ist. Lediglich im System Eisen-Zinn liegt die Phase mit NiAs-Struktur als inkongruent schmelzende Verbindung vor. Hier ist die Verbindungstendenz so schwach ausgeprägt, dass im flüssigen Zustand sogar eine Mischungslücke auftritt. Auch die Bildungsenthalpie im Festen ist hier am niedrigsten von allen untersuchten Systemen ( $\Delta H^B \simeq -8 \text{ kJ g-At.}^{-1}$  maximal). Wie aus einem Vergleich der  $\Delta H^B$ -Konzentrations-Diagramme mit den zugehörigen Zustandsdiagrammen hervorgeht, wird in dem Konzentrationsbereich, in welchem die Phase mit NiAs-Struktur existent ist, auch wenn diese merklich von der Stöchiometrie 1:1 abweicht, bevorzugt der maximale  $\Delta H^B$ -Wert gefunden.

Bemerkenswert ist, dass — sofern in einem System hinreichend viele  $\Delta H^B$ -Werte bei verschiedenen Konzentrationen vorliegen — eine dreieckförmige  $\Delta H^B$ - $x$ -Kurve gefunden wird. Unabhängig von den neben der NiAs-Phase auftretenden weiteren intermetallischen Verbindungen nimmt der Betrag der (negativen) Bildungsenthalpie mit steigender Konzentration praktisch linear bis zu einem Maximalwert zu, der in der Regel bei der Phase mit NiAs-Struktur liegt, um dann mit weiter steigender Konzentration wieder linear abzusinken. Die individuellen strukturellen Verhältnisse von Phasen, die noch neben der NiAs-Phase vorliegen, haben keine so grosse Auswirkung auf die Bildungsenthalpie, dass besonders auffällige Abweichungen vom allgemeinen Trend zur linearen Konzentrationsabhängigkeit der Bildungsenthalpien auftreten. Auch die Bildungsenthalpien der Mischkristalle auf der Seite des Übergangselements ordnen sich in diesen Gang ein.

Die Dreieckform der  $\Delta H^B$ - $x$ -Kurven kann als ein Hinweis auf einen Ladungstransfer zwischen den Komponenten gedeutet werden. Ein gewisser heteropolarer Bindungsanteil ist aufgrund des Aufbaus der NiAs-Phasen zu erwarten. Die höherwertigen Hauptgruppenelemente als Komponenten dieser Verbindung haben anionische Eigenschaften. Sie bilden ein hexagonal dichtestgepacktes Gitter, in dem im Falle der Stöchiometrie 1:1 alle Oktaederlücken mit den "kationischen" Elementen der Eisengruppe belegt sind. Die Heteropolarität ist nach Imhagen<sup>14</sup> um so stärker ausgeprägt, je stärker elektronegativer die Anionenbildner sind. Andererseits sind die Eigenschaften der Eisenelemente insofern von Einfluss, als sie in unterschiedlichem Ausmass zur Bildung der "kationischen" Komponente führen. Zunächst soll die Auswirkung der Übergangsmetalle auf die Bildungsenthalpie anhand der experimentellen Resultate betrachtet werden.

In Bild 15 sind die maximalen Bildungsenthalpien,  $\Delta H_{\text{max}}^B$ , der hier unter-

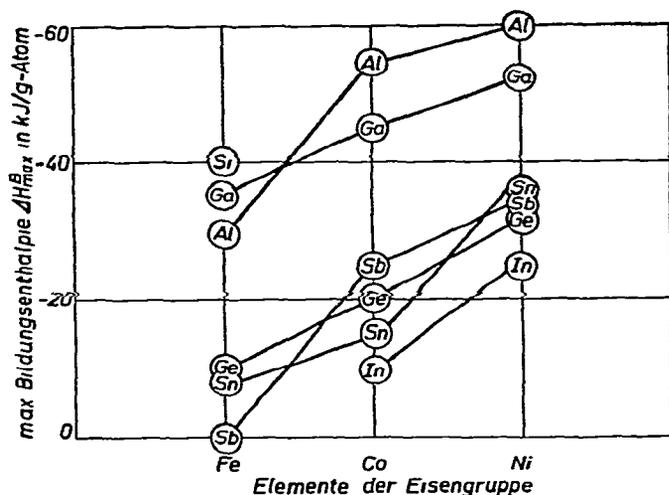


Bild 15. Maximale Bildungsenthalpien fester Legierungen von binären Systemen des Eisens, Kobalts und Nickels mit Elementen der III, IV und V Hauptgruppe.  $\Delta H_{\max}^B$ -Werte für nicht in dieser Arbeit experimentell untersuchte Systeme wurden der Literatur entnommen<sup>3, 4, 13</sup>.

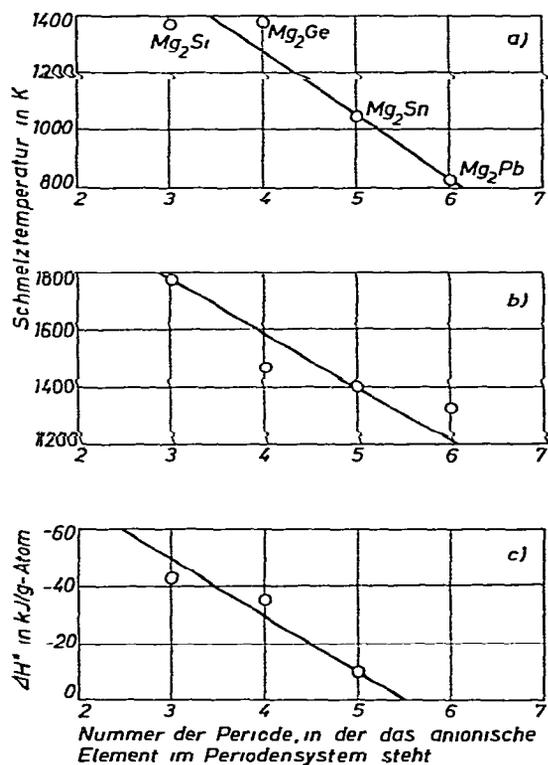


Bild 16. Zum Nachweis heteropolarer Bindungsanteile in binären Legierungen der Systeme des Eisens, Kobalts und Nickels mit Elementen der III, IV und V Hauptgruppe. (a) Schmelztemperatur von Zintlphasen in Abhängigkeit von der Periodennummer der "anionischen" Komponente. (b) Mittelwerte der Schmelztemperaturen von Phasen mit NiAs-Struktur bzw. von anderen höchstschmelzenden intermetallischen Phasen in binären Systemen des Eisens, Kobalts und Nickels mit Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi bei gleicher Periodennummer der "anionischen" Komponente in Abhängigkeit von der Periodennummer des "Anions". (c) Mittelwerte der maximalen Bildungsenthalpien binärer fester Legierungen des Eisens, Kobalts und Nickels mit den Hauptgruppenelementen Al, Ga, In, Si, Ge, Sn und Sb für "anionische" Komponenten gleicher Periodennummer in Abhängigkeit von der Periodennummer des "Anions".

suchten Systeme in Abhängigkeit von der "kationischen" Komponente dargestellt. Dabei sind auch die aus der Literatur zugänglichen Bildungsenthalpien einiger weiterer bisher untersuchter Systeme berücksichtigt<sup>3, 4, 13</sup>. Wie aus Bild 15 ersichtlich, nimmt der (negative) Wert von  $\Delta H_{\max}^B$  in der Reihenfolge der "kationischen" Komponenten Eisen, Kobalt, Nickel zu. Die Zunahme beträgt im Mittel beim Übergang vom Eisen zum Kobalt und vom Kobalt zum Nickel  $\delta\Delta H_{\max}^B \simeq -14$  kJ g-At.<sup>-1</sup>. Darauf soll weiter unten noch eingegangen werden.

Daneben ist auch ein Einfluss der Stellung der "anionischen" Komponente im Periodensystem zu erwarten. Es ist bekannt, dass die Tendenz zur "Anionenbildung" bei Elementen einer Gruppe des Periodensystems mit steigender Periodennummer abnimmt. Am Beispiel von Zintlphasen, in denen ausgeprägte heteropolare Bindungsanteile vorliegen, ist dies in Bild 16(a) dargestellt. An Stelle der Bildungsenthalpien, die für diese Verbindungen noch nicht in hinreichendem Umfang bekannt sind, werden hier die Schmelztemperaturen der kongruent schmelzenden Phasen genommen. Mit steigender Periodennummer nimmt die Schmelztemperatur ab und damit auch die Intensität der zwischenatomaren Wechselwirkungen, die hier weitgehend auf heteropolaren Bindungsanteilen beruht.

In analoger Weise sind in Bild 16(b) die Schmelztemperaturen von Phasen mit NiAs-Struktur in binären Systemen des Eisens, Kobalts und Nickels mit den Hauptgruppenelementen Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi betrachtet. Sofern in einem dieser Systeme die Phase mit NiAs-Struktur als inkongruent schmelzende Verbindung auftritt, wurde ihr hypothetischer Schmelzpunkt aus dem Zustandsdiagramm durch Extrapolation abgeschätzt. Bei Systemen, in denen keine Phase mit NiAs-Struktur auftritt, wurde die Schmelztemperatur der kongruentschmelzenden Verbindung mit dem höchsten Schmelzpunkt genommen. Diese Schmelztemperaturen von Verbindungen in Systemen mit "anionischer" Komponente der gleichen Periodennummer wurden zu einem Mittelwert zusammengefasst, der in Bild 16(b) in Abhängigkeit von der Periodennummer des Hauptgruppenelements des betrachteten Systems dargestellt ist. Ähnlich wie bei den Zintlphasen ist eine Abhängigkeit der Schmelztemperatur und damit der Stabilität von der Periodennummer zu erkennen.

Auch in den maximalen Bildungsenthalpien fester Legierungen der hier untersuchten Systeme macht sich der Einfluss der Periodennummer der "anionischen" Komponente bemerkbar. Um ihn klarer hervortreten zu lassen, ist es sinnvoll, andere Einflüsse zu eliminieren. Dazu gehört in erster Linie die Differenz der Strukturen der Hauptgruppenelemente bei der Legierungsbildungsreaktion. Während Aluminium in einer kubisch flächenzentrierten Struktur vorliegt, kristallisiert beispielsweise Germanium in der Diamantstruktur, für deren Umwandlung in eine hypothetische, metallische kub.fz. Modifikation eine Umwandlungsenthalpie von  $\Delta H_u = 54$  kJ g-At.<sup>-1</sup> (Lit. 6) erforderlich ist. Um vergleichbare Ausgangszustände für die Legierungsbildung zu haben, ist bei den Systemen mit Germanium dieser Umwandlungsanteil entsprechend in Rechnung gesetzt worden. Analoge Werte hypothetischer Umwandlungsenthalpien für Gallium, Zinn und Antimon, die für den Übergang aus ihren bei Normalbedingungen stabilen Modifikationen in eine

Struktur mit dichtester Kugelpackung erforderlich sind, wurden ebenfalls der Literatur entnommen<sup>15-17</sup>. Als Umwandlungsenthalpie des Siliziums, die bisher noch nicht erschlossen worden ist, wurde der  $\Delta H_u$ -Wert des Germaniums eingesetzt, was zwar sicher zu niedrig ist, aber mindestens die Grössenordnung annähernd richtig wiedergeben dürfte.

Um schliesslich den Einfluss der "kationischen" Partner zu eliminieren, sind die von Kobalt und Nickel über die Gegebenheiten in Eisensystemen hinaus empirisch gemäss Bild 15 gefundenen zusätzlichen Beiträge zur maximalen Bildungsenthalpie (bei Co-Systemen  $\delta\Delta H \simeq -14 \text{ kJ g-At.}^{-1}$ , bei Ni-Systemen  $\delta\Delta H \simeq -28 \text{ kJ g-At.}^{-1}$ ) von den betreffenden  $\Delta H_{\text{max}}^{\text{B}}$ -Werten abgezogen werden. Die so erhaltenen  $\Delta H$ -Werte werden nach der Nummer der Periode klassifiziert, in der die "anionische" Komponente des Systems steht. Die Mittelwerte der  $\Delta H$ -Werte der einzelnen Klassen,  $\Delta H^*$ , sind in Bild 16(c) in Abhängigkeit von der Periodennummer dargestellt. Es deutet sich auch hier klar an, dass mit steigender Periodennummer des Hauptgruppenelements die zwischenatomaren Wechselwirkungen abnehmen, was auf eine Reduzierung des Ausmasses des Ladungstransfers zwischen den Komponenten zurückgeführt werden kann.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

#### LITERATUR

- 1 M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- 2 B. Predel, W. Vogelbein und U. Schallner, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 367.
- 3 B. Predel und W. Vogelbein, *Thermochim. Acta*, 13 (1975) 133.
- 4 B. Predel und W. Vogelbein, *Thermochim. Acta*, im Druck.
- 5 R. Boom, *Heats of Solution of Metals in Liquid Tin, A Survey of Literature*, University of Amsterdam, 1974.
- 6 B. Predel und D. W. Stein, *Z. Naturforsch. Teil A*, 26 (1971) 722.
- 7 B. Predel und H. Ruge, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 411.
- 8 F. Körber und W. Oelsen, *Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch. Duesseldorf*, 19 (1937) 209.
- 9 M. Richardson, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 2305.
- 10 R. P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- 11 F. A. Shunk, *Constitution of Binary Alloys, Second Supplement*, McGraw-Hill, New York, 1969.
- 12 M. Ellner, T. Gödecke und K. Schubert, *J. Less-Common Met.*, 24 (1971) 23.
- 13 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.
- 14 K. H. Imhagen, *Dissertation*, Göttingen, 1956.
- 15 O. Alpaut und T. Heumann, *Acta Metall.*, 13 (1965) 543.
- 16 B. Predel und W. Schwermann, *Z. Naturforsch. Teil A*, 25 (1970) 877.
- 17 B. Predel und D. W. Stein, *Acta Metall.*, 20 (1972) 515.