

## KALORIMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON BINÄREN LEGIERUNGEN DES PLATINS UND PALLADIUMS MIT GALLIUM, INDIUM UND THALLIUM

WOLFGANG VOGELBEIN, MIROSLAV ELLNER und BRUNO PREDEL

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

(Eingegangen am 19 August 1980)

### ABSTRACT

Employing tin and lead solution calorimetry, the formation enthalpies of those phases having platinum and palladium as major component have been determined in the Pd–Ga, Pd–In, Pd–Tl, Pt–Ga und Pt–In systems. These enthalpies are highly exothermic and suggest strong atomic interactions between palladium and platinum on the one hand and the third subgroup elements on the other. The experimental values have been compared with those obtained from the Miedema model. The thermodynamic data are discussed and related to the crystal structures found with these alloys.

### ZUSAMMENFASSUNG

Über Losungskalorimetrie bei hohen Temperaturen mit Zinn bzw. Blei als Lösungsmittel sind die Bildungsenthalpien der palladium- und platinreichen Phasen der Systeme Pd–Ga, Pd–In, Pd–Tl, Pt–Ga und Pt–In ermittelt worden. Die gewonnenen Bildungsenthalpien sind negativ und haben hohe Beträge. Sie werden verglichen mit den nach dem Modell von Miedema berechneten Bildungsenthalpien. Ferner werden die thermodynamischen Gegebenheiten im Zusammenhang mit der Struktur der Phasen diskutiert.

Bildungsenthalpien binärer Phasen aus Systemen mit Platinmetallen und Metallen der zweiten bis vierten Untergruppe des Periodensystems sind kaum bekannt [1]. Das liegt zweifellos an experimentellen Schwierigkeiten. Indessen ist die Kenntnis thermodynamischer Eigenschaften solcher Phasen von Interesse, beispielsweise bei Betrachtungen zur Stabilität bestimmter Strukturtypen. In Ermangelung unmittelbar experimentell gewonnener Daten werden verschiedentlich Bildungsenthalpien nach dem Modell von Miedema et al. [2,3] berechnet. Um festzustellen, wieweit die nach diesem interessanten und nützlichen Modell gewonnenen Bildungsenthalpien bei Pt- und Pd-Legierungen der Realität entsprechen, wurden die im folgenden dargelegten Untersuchungen durchgeführt.

### EXPERIMENTELLE HINWEISE UND RESULTATE

Zur Herstellung der Legierungen sind Elemente der Reinheit 99,99% eingesetzt worden. Palladiumreiche Legierungen mit Gallium und Indium

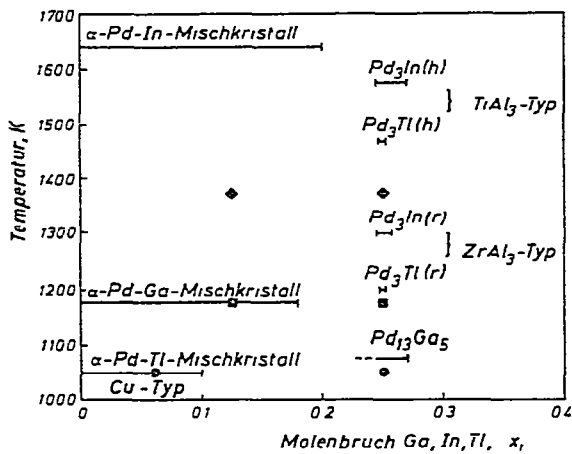


Abb. 1. Darstellung der Existenzbereiche von palladiumreichen Phasen der Systeme Pd—Ga [6,7], Pd—In (6, 8, 9) und Pd—Tl (10, 11). —, Existenzbereich der jeweiligen Phase bei der betreffenden Temperatur. ■, ◆, ●, Diese Punkte stellen für die zur Messung der Bildungsenthalpien benutzten Proben die Temperatur der Wärmebehandlung und die Konzentration dar.

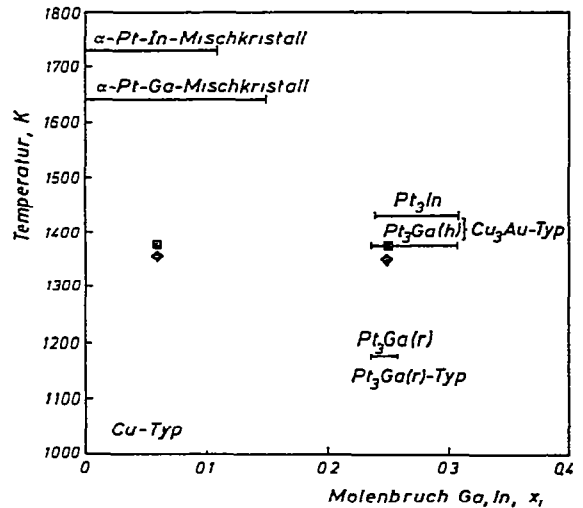


Abb. 2. Darstellung der Existenzbereiche von platinreichen Phasen der Systeme Pt—Ga (12—14) und Pt—In (12, 15). —, Existenzbereich der jeweiligen Phase bei der betreffenden Temperatur. ■, ◆, Diese Punkte stellen für die zur Messung der Bildungsenthalpien benutzten Proben die Temperatur der Wärmebehandlung und die Konzentration dar.

wurden in Korundtieglern in einem evakuierbaren Hochfrequenzofen erschmolzen. Für platinreiche Legierungen erwies sich das Erschmelzen im Lichtbogenofen als geeignetes Herstellungsverfahren. Legierungen von Palladium mit Thallium mussten wegen des niedrigen Siedepunktes von Thallium pulvermetallurgisch hergestellt werden. Die sorgfältig gemischten Pulver wurden gepresst und die so hergestellten Presslinge zunächst bei einer Temperatur von 1020 K, anschliessend bei 1570 K, in evakuierten und mit Argon gefüllten Quarzampullen gesintert. Alle Legierungen sind nach dem Erschmelzen bzw. nach dem Sintern in evakuierten Quarzampullen einer Homogenisierungsglühung unterworfen und in Wasser abgeschreckt worden. Zur Kontrolle der Homogenität sind metallographische Anschliffe und Guinieraufnahmen angefertigt worden. Die Temperatur der Homogenisierungsglühung und die Legierungskonzentrationen sind in Abb. 1 und 2 dargestellt.

Die Bildungsenthalpien der so vorbereiteten Legierungen wurden bei 1000 K ermittelt. Dazu ist die feste Probe der Legierung A—B im Kalorimeter auf diese Temperatur gebracht und in ein ebenfalls im Kalorimeter befindliches Bad aus einem geeigneten flüssigen Metall gleicher Temperatur geworfen worden. Um aus der dabei auftretenden Lösungsenthalpie  $\Delta H_{A-B}^L$  die Bildungsenthalpie  $\Delta H_{A-B}^B$  zu gewinnen, ist noch die Kenntnis der unter gleichen Bedingungen ermittelten Lösungsenthalpien der Komponenten ( $\Delta H_A^L$ ,  $\Delta H_B^L$ ) erforderlich. Es gilt

$$\Delta H_{A-B}^B = x_A \cdot \Delta H_A^L + x_B \cdot \Delta H_B^L - \Delta H_{A-B}^L \quad (1)$$

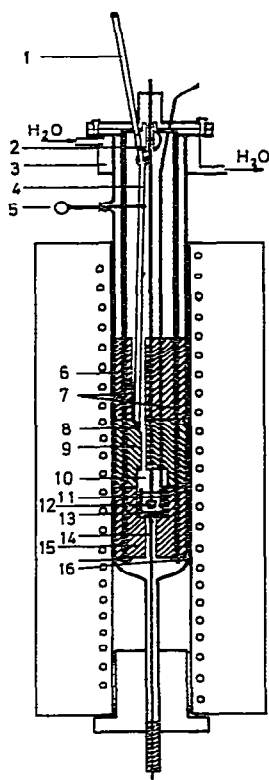


Abb. 3. Schematische Darstellung des Hochtemperatur-lösungskalorimeters. 1, Proben-schleuse; 2, bewegliche Aufhängung des Blocks, 3, Wasserkühlung, 4, bewegliches Fallrohr, 5, Schubstange zur Bewegung des Fallrohrs, 6, obere Wärmeabschirmung aus Ergon, 7, Haltestangen, 8, schiefe Ebene, 9, oberer Thermoblock, 10, Öffnung darin zur Aufnahme des Rührers während der Aufheiz- und Abkühlzeit; 11, oberes Thermoelement mit bleigefülltem Schutzrohr; 12, Rührer; 13, Tiegel; 14, unteres Thermoelement; 15, unterer Thermoblock; 16, Halteschrauben.

Dabei bedeuten  $x_A$ ,  $x_B$  die Atombrüche der Komponenten.

Das benutzte isoperibole Kalorimeter ist eine Fortentwicklung einer bereits früher beschriebenen Versuchsanordnung [4]. Es ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Die durch die Schleuse 1 eingeführte Probe fällt durch das beweglich angebrachte Fallrohr 4 auf die schiefe Ebene 8. Nach 10–20 Sekunden hat die Probe die Temperatur des Kalorimeterblocks angenommen. Durch Betätigung der Schubstange 5 wird das untere Ende des Fallrohres freigegeben, so dass die Probe in den Tiegel fällt. Als Schutzgas wurde Wasserstoff eingesetzt.

Die Eichung erfolgte dadurch, dass Metall der Badschubstange von Zimmertemperatur in das Kalorimeter eingeworfen wird. Die Wärmehalte dieser Substanzen sind hinreichend bekannt [5].

Es sei noch bemerkt, dass Proben, die bei der Kalorimetertemperatur (1000 K) flüssig sind, von Raumtemperatur in das Lösungsbad eingeworfen wurden. Von der gesamten gemessenen Wärmetönung  $\Delta H_G$  ist in diesem Falle naturgemäß die Differenz der Wärmehalte zwischen  $T_2 = 1000$  K und  $T_1 = 293$  K ( $H_{T_2} - H_{T_1}$ ) zu subtrahieren, um die Lösungsenthalpie zu gewin-

Tabelle 1

Lösungsenthalpien fester Metalle in Indium, Zinn und Blei bei 1000 K in kJ g-Atom<sup>-1</sup>

Metall	Lösungs- mittel	Wärme- inhalt	Gemessener Effekt	Lösungs- enthalpie
Pd	In		-113.0	-113.0
Pt	In		-108.0	-108.0
Pd	Sn		-106.3 ± 1.7	-106.3 ± 1.7
Pt	Sn		-90.5 ± 2.1	-90.5 ± 2.1
Ga *	Sn			8.5 ± 0.2
In **	Sn	23.1	25.6 ± 0.4	2.5 ± 0.4
Pd	Pb		-57.0 ± 1.5	-57.0 ± 1.5
Pt	Pb		-28.5 ± 0.8	-28.5 ± 0.8
Ga	Pb	18.8	41.5 ± 0.4	22.7 ± 0.4
In	Pb	20.4	27.6 ± 0.3	7.2 ± 0.3
Tl	Pb	21.0	21.2 ± 0.2	1.7 ± 0.2

\* Interpoliert nach der Zusammenstellung von Boom [22].

\*\* Bei 1093 K

nen, z.B. für die Komponente A:

$$\Delta H_A^L = \Delta H_G - (H_{T_2} - H_{T_1}) \quad (2)$$

Die Wärmeinhalte sind dem Tabellenwerk von Hultgren et al. [5] entnommen worden.

Durch eine geeignete Wahl des Lösungsmittels kann der Fehler der Lösungsenthalpien und damit der Fehler von  $\Delta H_{A-B}^B$  klein gehalten werden. Dabei ist indessen zu beachten, dass spezifische Eigenschaften (z.B. Dampfdruck, Schmelzpunkt) des Lösungsmittels die Auswählerhebliche einschränken. Für die hier interessierenden Legierungen haben sich als Lösungsmittel flüssiges Indium, Zinn und Blei bewährt.

Tabelle 2

Lösungsenthalpien und Bildungsenthalpien einiger Pd- und Pt-Legierungen bei 1000 K in kJ g-Atom<sup>-1</sup> bezogen auf feste reine Metalle

Legierungen	Lösungs- mittel	Losungsenthalpie	Bildungsenthalpie
Pd <sub>88</sub> Ga <sub>12</sub>	Pb	-20.3 ± 0.5	-27.1 ± 1.4
Pd <sub>75</sub> Ga <sub>25</sub>	Pb	21.9 ± 1.3	-59.1 ± 1.7
Pd <sub>75</sub> Ga <sub>25</sub>	Sn	-18.4 ± 0.3	-59.2 ± 1.3
Pd <sub>88</sub> In <sub>12</sub>	Pb	-19.1 ± 0.4	-30.2 ± 1.3
Pd <sub>75</sub> In <sub>25</sub>	Pb	15.6 ± 0.4	-56.5 ± 1.2
Pd <sub>94</sub> Tl <sub>6</sub>	Pb	-44.3 ± 0.5	-9.2 ± 1.5
Pd <sub>75</sub> Tl <sub>25</sub>	Pb	-6.3 ± 0.3	-36.0 ± 1.1
Pt <sub>94</sub> Ga <sub>6</sub>	Pb	-18.8 ± 2.7	-6.7 ± 2.8
Pt <sub>75</sub> Ga <sub>25</sub>	Sn	-25.5 ± 0.5	-43.7 ± 1.7
Pt <sub>94</sub> In <sub>6</sub>	Pb	-18.5 ± 0.8	-7.9 ± 1.1
Pt <sub>75</sub> In <sub>25</sub>	Sn	-29.3 ± 0.4	-41.5 ± 1.7

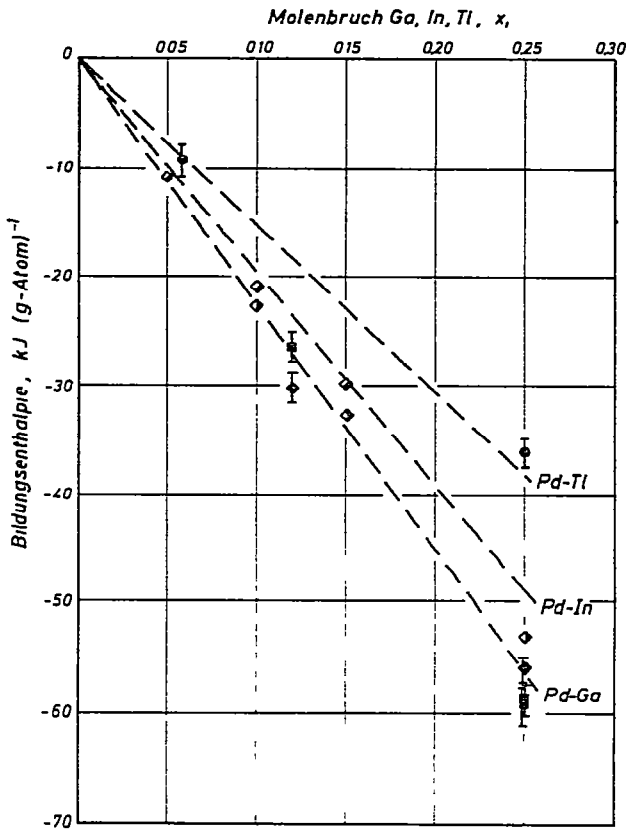


Abb. 4. Bildungsenthalpien palladiumreicher Phasen der Systeme Pd—Ga, Pd—In und Pd—Tl als Funktion des Atombruchs. Gestrichelt eingetragen ist der Verlauf der nach dem Modell von Miedema et al. [2,3] berechneten Bildungsenthalpien. Experimentelle Daten: ■, Pd—Ga; ◆, Pd—In; ◇, Pd—In [16]; ◊, Pd—In [17]; ●, Pd—Tl.

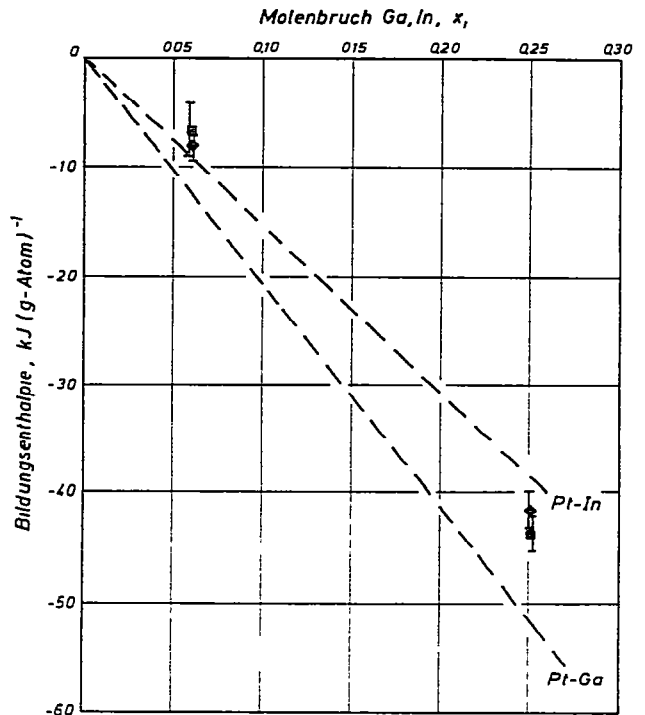


Abb. 5. Bildungsenthalpien platinreicher Phasen der Systeme Pt—Ga und Pt—In als Funktion des Atombruchs. Gestrichelt eingetragen ist der Verlauf der nach dem Modell von Miedema et al. [2,3] berechneten Bildungsenthalpien. Experimentelle Daten: ■, Pt—Ga; ◆, Pt—In.

Die ermittelten Lösungsenthalpien der Legierungskomponenten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Lösungsenthalpie beim Auflösen von Platin und Palladium in Blei ist wesentlich niedriger als diejenige beim Auflösen in Indium oder Zinn. Es könnte daher vermutet werden, dass über Lösungskalorimetrie mit flüssigem Blei  $\Delta H_{\text{A-B}}^{\text{B}}$ -Werte besonders hoher Genauigkeit gewonnen werden könnten. Indessen ist die Lösungsgeschwindigkeit einiger der untersuchten Legierungen in flüssigem Blei bei 1000 K so gering, dass in diesen Fällen Zinn als Lösungsmittel verwendet werden musste. Die gewonnenen Bildungsenthalpien der untersuchten intermetallischen Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. In Abb. 4 und 5 sind die  $\Delta H_{\text{A-B}}^{\text{B}}$ -Werte verglichen mit dem Verlauf der Bildungsenthalpien fester Legierungen, wie sie sich nach dem Modell von Miedema [2,3] für einen Atombruch der B<sup>3</sup>-Komponente  $x_{\text{B}^3} < 0,3$  ergeben.

## DISKUSSION

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, treten in den Systemen Pd—Ga, Pd—In und Pd—Tl relativ breite Existenzbereiche des marginalen Mischkristalls auf. Im Bereich der Stöchiometrien Pd<sub>3</sub>Al, Pd<sub>3</sub>Ga, Pd<sub>3</sub>In bzw. Pd<sub>3</sub>Tl fehlen indessen Phasen vom Cu<sub>3</sub>Au-Typ als Fortsetzung der zwischenatomaren Wechselwirkung, die zu einer kubischen Struktur führt. Ähnliche Verhältnisse gelten für das homologe System Pd—Al. Die auftretenden Phasen Pd<sub>3</sub>In (h) und Pd<sub>3</sub>Tl (h) vom TlAl<sub>3</sub>-Typ sowie die Phasen Pd<sub>3</sub>In (r) und Pd<sub>3</sub>Tl (r) vom ZrAl<sub>3</sub>-Typ sind allerdings mit dem erwarteten Cu<sub>3</sub>Au-Typ strukturell verwandt. Sie sind Stapelvarianten dieses Strukturtyps [18,19]. Die Struktur von Pd<sub>13</sub>Ga<sub>5</sub> ist noch nicht aufgeklärt. Durch das Ausbleiben der Phasen vom Cu<sub>3</sub>Au-Typ in den Legierungen mit den Metallen der dritten Gruppe unterscheidet sich das Palladium auffallend sowohl von seinem leichteren Homologen Nickel, als auch vom schwereren Homologen Platin. Die Ursache liegt offensichtlich in der Vollbesetzung des *d*-Elektronenzustandes von Palladium (4*d*<sup>10</sup>).

Im Vergleich zur Löslichkeit im Palladium ist die Löslichkeit des Galliums und des Indiums im Platin kleiner. Ähnliches gilt für Systeme mit Aluminium und Thallium. Die Phasen Pt<sub>3</sub>Ga (h) und Pt<sub>3</sub>In vom Cu<sub>3</sub>Au-Typ treten als Gleichgewichtsphasen auf. Da sich Palladium von Platin bezüglich des Atomradius nur geringfügig unterscheidet, kann man davon ausgehen, dass

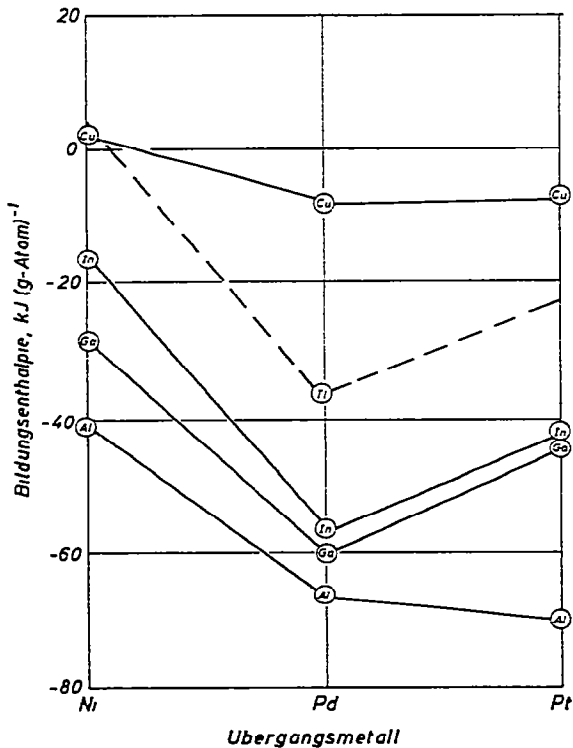


Abb. 6. Übersicht über Bildungsenthalpien binärer Ni-, Pd- und Pt-Legierungen mit 75 Atom-% Ni, Pd, Pt. Ni—Ga nach [23]; Ni—In nach [24]; Ni—Al, Pd—Al, Pt—Al, Ni—Cu, Pd—Cu, Pt—Cu nach [1]. Ni—Tl und Pt—Tl berechnet nach dem Modell von Miedema et al. [2,3].

der durch Gitterverzerrung verursachte positive Beitrag zur Bildungsenthalpie [20,21] in Pd- und Pt-Systemen annähernd gleich und nicht für die strukturellen Unterschiede verantwortlich ist.

Die Messergebnisse zeigen (Abb. 4 und 5), dass die Bildungsenthalpie der Phase Pd<sub>3</sub>In (h) (TiAl<sub>3</sub>-Typ) einen höheren negativen Wert hat als die der Phase Pt<sub>3</sub>In (Cu<sub>3</sub>Au-Typ). Analoges gilt für die Phasen Pd<sub>13</sub>Ga<sub>5</sub> und Pt<sub>3</sub>Ga (h) (Cu<sub>3</sub>Au-Typ). Die grössere Stabilität der palladiumreichen Phase zeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen Pd- und Ga-Atomen offenbar grösser sind als zwischen Pt- und Ga-Atomen. Möglicherweise ist auch die Strukturdivergenz noch von merklichem Einfluss. Für eine weitergehende Erörterung wäre die Kenntnis der Mischungsenthalpien flüssiger Legierungen der entsprechenden Zusammensetzung nützlich.

In den Legierungsreihen Pd<sub>3</sub>Ga, Pd<sub>3</sub>In, Pd<sub>3</sub>Tl und Pt<sub>3</sub>Ga, Pt<sub>3</sub>In nimmt die Bildungsenthalpie mit sinkender Atomradiendifferenz der Komponenten einen zunehmend höheren negativen Wert an. Das hängt offenbar damit zusammen, dass mit steigender Atomradiendifferenz ein zunehmender (positiver) Enthalpiebetrag zur Verzerrung des Gitters aufgewandt werden muss [20,21], was die Stabilität der Phasen reduziert.

Eine Übersicht über die Bildungsenthalpien binärer Pd- und Pt-Legierungen mit 25 Atom-% Pd, Pt gibt Abb. 6. Auch Bildungsenthalpien entsprechender Ni-Legierungen sind dort dargestellt. In den homologen Reihen Ni-Ga, Pd-Ga, Pt-Ga und Ni-In, Pd-In, Pt-In hat jeweils die Pd-Legierung den grössten Betrag der negativen Bildungsenthalpie. Die Pt-Legierung hat offenbar die grösste thermodynamische Stabilität. Das deutet sich auch in der Reihe Ni-Cu, Pd-Cu, Pt-Cu an. In der Reihe Ni-Al, Pd-Al, Pt-Al ist das zwar nicht der Fall, aber auch hier setzt sich die Tendenz der Stabilitätszunahme beim Übergang von Ni-Al zu Pd-Al nicht in gleichem Masse fort, wenn von Pd-Al zu Pt-Al übergegangen wird. Der Betrag der Differenz ( $\Delta H_{\text{Pt-Al}}^{\text{B}} - \Delta H_{\text{Pd-Al}}^{\text{B}}$ ) ist erheblich kleiner als die Differenz ( $\Delta H_{\text{Pd-Al}}^{\text{B}} - \Delta H_{\text{Ni-Al}}^{\text{B}}$ ).

In der Reihe Ni-Tl, Pd-Tl, Pt-Tl ist nur die experimentell gemessene Bildungsenthalpie der Legierung Pd<sub>3</sub>Tl bekannt. Sie hat, wie bereits erwähnt, einen erheblich kleineren Betrag als die homologen Legierungen Pd<sub>3</sub>Ga und Pd<sub>3</sub>In. Der Gang in der Thallium-Reihe wird zweifellos ähnlich sein wie der in der Ga- und in der In-Reihe. Die nach dem Modell von Miedema [2,3] berechnete Bildungsenthalpie für Ni<sub>3</sub>Tl ist positiv, die für Pt<sub>3</sub>Tl zwar negativ, aber von einem niedrigeren Betrag als die für Pd<sub>3</sub>Tl. Es ist daher nicht verwunderlich, dass in den Systemen Ni-Tl und Pt-Tl im Bereich um 75 Atom-% Tl keine eigenständige feste Phase existiert. Im System Ni-Tl liegt sogar in der Schmelze weitgehende Unmischbarkeit der Komponenten vor [25]. Im System Pt-Tl tritt entsprechend der noch vorhanden, aber recht schwach ausgeprägten Verbindungstendenz im platinreichen Teil nur die bei 1173 K schmelzende Phase Pt<sub>3</sub>Tl<sub>2</sub> (Pt<sub>3</sub>Tl<sub>2</sub>-Typ) auf [26].

Miedema et al. [2,3,27] hat ein Modell entwickelt, nach dem die Bildungsenthalpie einer festen Legierung aus den Eigenschaften der reinen metallischen Komponenten ermittelt werden kann. Diesem Modell liegt die Wigner-Seitz-Vorstellung atomarer Zellen zur Beschreibung reiner Metalle zugrunde. Durch lückenloses geordnetes Zusammenfügen der Zellen zweier verschie-

dener Metalle entsteht ein Zellgefüge der binären Legierung. Die Bildungsenthalpie dieser Legierung ist zum Teil zurückzuführen auf die bei der Legierungsbildung eintretende Änderung der Verhältnisse an den Grenzen benachbarter Zellen. An der Grenze zwischen zwei Zellen verschiedenartiger Atome tritt eine Diskontinuität der Elektronendichte  $n_{ws}$  auf. Das bedingt eine Änderung des Volumens der Zellen gegenüber ihrem Ausgangsvolumen im unlegierten Zustand, was zu einem positiven Beitrag zur Bildungsenthalpie führt.

Ein zweiter Beitrag zur Bildungsenthalpie wird auf ein unterschiedliches chemisches Potential  $\phi^*$  der Elektronen in den beiden reinen Legierungskomponenten zurückgeführt. Beim Legieren stellt sich eine solche Verteilung der Elektronen ein, dass ein minimales Potential resultiert. Das liefert einen negativen Beitrag zur Bildungsenthalpie.

Miedema [3] gibt folgenden Ausdruck für die Bildungsenthalpie an.

$$\Delta H = f(c_A^s, c_B^s) gP \left[ -e(\Delta\phi^*)^2 + \frac{Q_0}{P} (\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right] N_L \quad (3)$$

Dabei sind  $P$ ,  $Q_0$ ,  $R$  empirische Konstanten,  $e$  die Elementarladung,  $f(c_A^s, c_B^s)$  eine Funktion der Konzentration der Komponenten und  $g$  eine Funktion von Eigenschaften der Komponenten, und zwar von ihren Atomvolumina, ihren  $n_{ws}$ -Werten und ihren Konzentrationen.  $N_L$  ist die Loschmidtzahl. Mit den erforderlichen, von Miedema et al. [2,3] angegebenen Grössen sind für Atombrüche  $x_i < 0,25$  ( $i = \text{Ga, In, Tl}$ ) die Bildungsenthalpien der binären Systeme Pd—Ga, Pd—In, Pd—Tl, Pt—In und Pt—Tl berechnet worden. Die Resultate sind in den Abb. 4 und 5 wiedergegeben.

Die nach dem Modell von Miedema berechneten  $\Delta H$ -Werte stimmen mit den experimentellen Daten für Pd—Ga- und Pd—Tl-Legierungen gut überein. Gleiches trifft für Pt—In-Legierungen zu. Für Pd—In-Legierungen werden indessen experimentell grössere Beträge der negativen Bildungsenthalpien gefunden und für Pt—Ga-Legierungen deutlich kleinere negative  $\Delta H$ -Werte als aufgrund der Modellrechnung. Die maximale Abweichung zwischen berechneter und experimentell ermittelter Bildungsenthalpie beträgt grössenordnungsmässig nur 20%. Das Modell von Miedema ist damit für eine rasche Abschätzung der Bildungsenthalpie auch in den Systemen des Palladiums und Platins mit den Metallen der dritten Gruppe hervorragend geeignet.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

#### LITERATUR

- 1 R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser und K.K. Kelley, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973.



- 2 A.R. Miedema, R. Boom und F.R. de Boer, *J Less-Common Met* , 41 (1975) 283.
- 3 A.R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, 46 (1976) 67.
- 4 B. Predel und H Ruge, *Mater. Sci. Eng.*, 9 (1972) 141.
- 5 R Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley und D.D. Wagman, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973.
- 6 K. Schubert, H.L. Lukas, H -G. Meissner und S. Bhan, *Z. Metallkd* , 50 (1959) 534
- 7 K. Khalaff und K. Schubert, *J. Less-Common Met.*, 37 (1974) 129
- 8 J.R. Knight und D.W. Rhys, *J Less-Common Met.*, 1 (1959) 292.
- 9 S. Bhan und K. Schubert, *J Less-Common Met.*, 17 (1969) 73.
- 10 M Eilner, *J. Less-Common Met.*, 60 (1978) P15.
- 11 S Bahn, T. Godecke, P.K. Panday und K. Schubert, *J Less-Common Met.*, 16 (1968) 415.
- 12 P Guex und P Feschotte, *J Less-Common Met.*, 46 (1976) 101.
- 13 T Chattopadhyay und K. Schubert, *J Less-Common Met* , 41 (1975) 19.
- 14 T Chattopadhyay, K. Khalaff und K. Schubert, *Metallography*, 28 (1974) 116.
- 15 S. Heinrich und K. Schubert, *J. Less-Common Met* , 57 (1978) P1.
- 16 J.B. Darby, K.M. Myles und J.N Pratt, *Acta Metall.*, 19 (1971) 7.
- 17 J.M. Bird, A.W. Bryant und J N Pratt, *J. Chem Thermodyn.*, 7 (1975) 577
- 18 K. Schubert, *Kristallstrukturen Zweikomponentiger Phasen*, Springer-Verlag, Berlin, 1964.
- 19 K Schubert, *Z Kristallogr. Mineral.*, 148 (1978) 193
- 20 T. Heumann, *Z. Metallkd* , 42 (1951) 182.
- 21 T Heumann, *Z Elektrochem.*, 57 (1953) 724
- 22 R Boom, *Heats of Solution of Metals in Liquid Tin, A Survey of Literature*, University of Amsterdam, 1974.
- 23 B Predel, W Vogelbein und U Schallner, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 367
- 24 B. Predel und W Vogelbein, *Thermochim Acta*, 30 (1979) 187
- 25 M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 2nd edn., 1958.
- 26 S Bhan, T. Godecke, P K. Panday und K. Schubert, *J. Less-Common Met* , 16 (1968) 415.
- 27 A.R. Miedema und P.F. Chatel, *Symposium on Theory of Alloy Phase Formation*, American Metallurgical Society Meeting, New Orleans, 1979.