

UNTERSUCHUNG ZUR FRAGE NACH DEN THERMODYNAMISCHEN EIGENSCHAFTEN UND DEM AUFBAU FLÜSSIGER KADMIIUM-THALLIUM-LEGIERUNGEN

BRUNO PREDEL UND HERMANN BERKA

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

(Eingegangen am 12. Januar 1976)

ABSTRACT

The thermodynamic activities of Cd in liquid Cd–Tl alloys have been measured by means of the isopiestic method. They are, partly, in good agreement with corresponding data already known from other publications. An evaluation of the primary experimental results led to the determination of the enthalpies of mixing and of the excess entropies of the liquid Cd–Tl mixtures. Their dependence on the concentrations indicates that, besides the predominant influence of misfit effects in the atomic structure as a consequence of the considerable differences in the atomic volumes of the two species there is another contribution to the excess functions, which can be ascribed to a certain tendency towards the formation of compounds. This effect is most distinct at about $x_{\text{Cd}} = 0.6$.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe der isopiestic Methode sind die thermodynamischen Aktivitäten des Kadmiums flüssiger Kadmium–Thallium-Legierungen ermittelt worden. Sie stimmen zum Teil mit in der Literatur bekannten entsprechenden Daten überein. Eine Auswertung der primären experimentellen Resultate führte unter anderem zur Ermittlung der Mischungsenthalpien und der Überschussentropien flüssiger Cd–Tl-Mischphasen. Ihr Gang mit der Legierungskonzentration deutet an, dass neben dem dominierenden Einfluss einer Fehlpassung infolge erheblicher Atomvolumenunterschiede der Partner auch noch ein Beitrag zu den Überschussfunktionen zu beachten ist, der von einer angestrebten bevorzugten Fremdkoordination herrührt. Dieser Effekt ist im Bereich um $x_{\text{Cd}} = 0,6$ maximal ausgeprägt.

EINLEITUNG

Obwohl im System Kadmium–Indium im festen Zustand eine stabile intermetallische Verbindung (Cd_3In) existiert, weisen die integralen Mischungsenthalpien der flüssigen Legierungen im gesamten Konzentrationsbereich ein positives Vorzeichen auf. Es konnte indessen gezeigt werden, dass die Tendenz zur Verbindungsbildung

auch in den Legierungsschmelzen nachweisbar ist¹. Sie wird in ihrer Auswirkung allerdings von dem stärkeren, von einer Atomvolumendifferenz der Partner herührenden Einfluss der atomaren Fehlpassung auf die thermodynamischen Überschussgrößen erheblich übertroffen.

Prinzipiell ähnliche Gegebenheiten können im homologen System Kadmium-Thallium erwartet werden. Hier sind indessen die Atomvolumendifferenzen noch grösser als im System Kadmium-Indium. Es ist daher nicht erstaunlich, dass die integralen Mischungsenthalpien der flüssigen Legierungen positiv sind und eine Verbindung Cd_3Tl nicht existiert. Zudem sind die maximalen Mischungsenthalpien flüssiger Kadmium-Thallium-Legierungen deutlich grösser als diejenigen flüssiger Kadmium-Indium-Legierungen. Offenbar ist infolge der zu erwartenden beträchtlichen Fehlpassungsenthalpie eine der Kristallart Cd_3In analoge intermetallische Verbindung beim Ersatz von Indium durch Thallium gegenüber einem zweiphasigen Gefüge aus thalliumreichen und kadmiumreichen Mischkristallen in thermodynamischer Hinsicht nicht stabil, die Tendenz zu ihrer Ausbildung könnte sich indessen in den flüssigen Legierungen in ähnlicher Weise bemerkbar machen, wie im Falle der Kadmium-Indium-Legierungen. Um dieser Frage nachzugehen, wurden Bestimmungen der thermodynamischen Aktivitäten flüssiger Kadmium-Thallium-Legierungen durchgeführt. Es sei bemerkt, dass bereits verschiedentlich thermodynamische Untersuchungen des Systems Kadmium-Thallium vorgenommen worden sind²⁻⁶. Die Ergebnisse unterscheiden sich indessen zum Teil merklich⁷.

EXPERIMENTELLE HINWEISE

Zur Ermittlung der thermodynamischen Aktivitäten des Kadmioms wurde die isopiestic Methode mit Cd-Sn als Vergleichssystem eingesetzt. Die thermodynamischen Aktivitäten dieses Vergleichssystems sind hinreichend genau bekannt^{1,7}. Die experimentelle Durchführung entsprach weitgehend derjenigen bei der bereits früher erfolgten Ermittlung der thermodynamischen Aktivitäten flüssiger Kadmium-Indium-Legierungen¹. Die Partialdampfdruckmessungen wurden im Temperaturbereich zwischen 500 und 700°C durchgeführt. Die Gleichgewichtstemperaturen konnten dabei auf 0,3°C genau gemessen werden. Zur Herstellung der Legierungen dienten Kadmium mit 99,9998% Cd, Thallium mit 99,9995% Tl und Zinn mit 99,9995% Sn.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Als Beispiel für die bei 500, 550, 595, 650 und 700°C ermittelten Aktivitätsisothermen des Kadmioms ist in Fig. 1 die $a_{\text{Cd}}-x_{\text{Cd}}$ -Kurve für 500°C dargestellt. Die von Hultgren et al.⁷ aufgrund von Literaturdaten verschiedener Autoren mitgeteilten und auf 500°C umgerechneten a_{Cd} -Werte weichen im Bereich um $x_{\text{Cd}}=0,6$ beträchtlich von unseren Ergebnissen ab. Thermodynamische Daten für Temperaturen zwischen 500 und 700°C sind für äquidistante Konzentrationsschritte in Tabelle I zusammengestellt. Auch die über die Duhem-Margules-Gleichung aus den a_{Cd} -

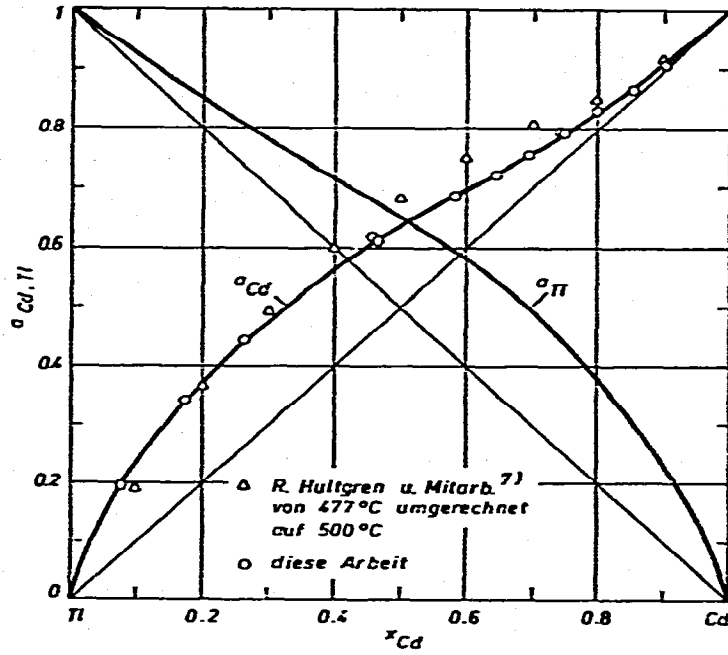


Fig. 1. Thermodynamische Aktivitäten flüssiger Kadmium-Thallium-Legierungen bei 500°C.

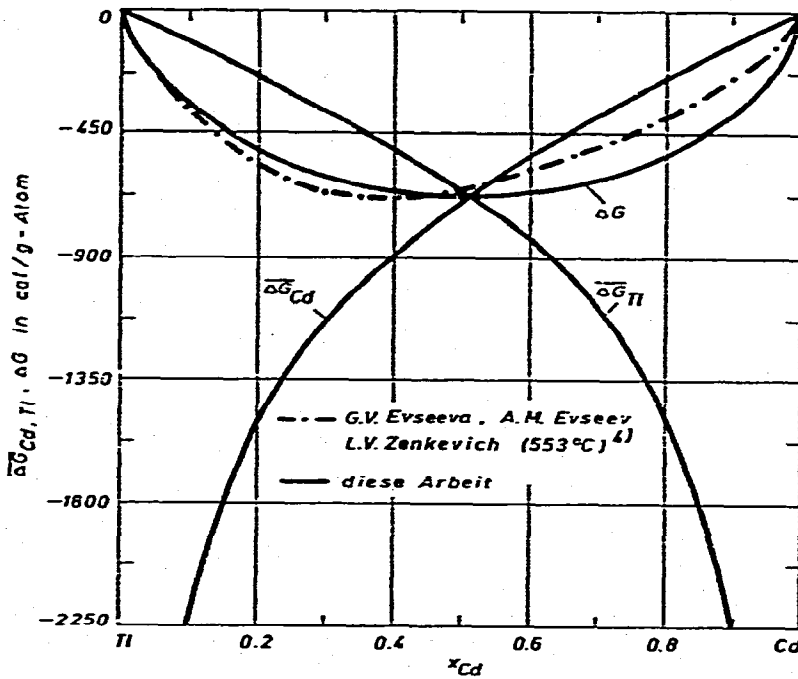


Fig. 2. Partielle und integrale freie Mischungsenthalpien flüssiger Kadmium-Thallium-Legierungen bei 500°C.

TABELLE 1
THERMODYNAMISCHE AKTIVITÄTEN FLÜSSIGER KADMIIUM-THALLIUM-LEGIERUNGEN

x_{Cd}	a_{Cd}					a_{Tl}					x_{Tl}
	Temperatur (°C)					Temperatur (°C)					
	500	550	595	650	700	500	550	595	650	700	
0.05	0.1420	0.1300	0.1240	0.1100	0.1056	0.1300	0.1156	0.1196	0.1044	0.0980	0.05
0.1	0.2360	0.2315	0.2200	0.2000	0.1880	0.2280	0.2156	0.2116	0.2016	0.1876	0.1
0.15	0.3100	0.3060	0.3060	0.2760	0.2556	0.3080	0.3020	0.2920	0.2828	0.2568	0.15
0.2	0.3760	0.3700	0.3672	0.3440	0.3160	0.3800	0.3700	0.3596	0.3488	0.3240	0.2
0.25	0.4300	0.4260	0.4260	0.4016	0.3728	0.4440	0.4348	0.4228	0.4036	0.3888	0.25
0.3	0.4800	0.4720	0.4720	0.4560	0.4280	0.4952	0.4848	0.4812	0.4564	0.4340	0.3
0.35	0.5240	0.5200	0.5200	0.5052	0.4776	0.5476	0.5336	0.5292	0.5112	0.4840	0.35
0.4	0.5644	0.5600	0.5600	0.5500	0.5256	0.5852	0.5672	0.5708	0.5508	0.5220	0.4
0.5	0.6400	0.6304	0.6304	0.6248	0.6140	0.6488	0.6448	0.6400	0.6164	0.5960	0.5
0.6	0.6960	0.7000	0.6920	0.6848	0.6840	0.7184	0.7100	0.7048	0.6840	0.6764	0.6
0.65	0.7240	0.7260	0.7240	0.7160	0.7156	0.7512	0.7424	0.7368	0.7196	0.7164	0.65
0.7	0.7600	0.7600	0.7580	0.7560	0.7540	0.7856	0.7776	0.7720	0.7560	0.7552	0.7
0.75	0.7920	0.7920	0.7960	0.7920	0.7860	0.8172	0.8080	0.8024	0.7932	0.7956	0.75
0.8	0.8288	0.8300	0.8340	0.8260	0.8280	0.8492	0.8416	0.8376	0.8296	0.8348	0.8
0.85	0.8700	0.8660	0.8720	0.8632	0.8700	0.8844	0.8760	0.8704	0.8688	0.8732	0.85
0.9	0.9080	0.9080	0.9120	0.9052	0.9080	0.9108	0.9108	0.9100	0.9100	0.9100	0.9
0.95	0.9536	0.9532	0.9532	0.9532	0.9532	0.9544	0.9540	0.9540	0.9540	0.9540	0.95

Werten gewonnenen thermodynamischen Aktivitäten des Indiums sind dort wiedergegeben. Die 500°C-Aktivitätsisotherme des Indiums ist in Fig. 1 dargestellt.

Die aus den thermodynamischen Aktivitäten erhältlichen partiellen freien Mischungsenthalpien der Komponenten sowie die daraus zugänglichen integralen freien Mischungsenthalpien sind in Fig. 2 für 500°C graphisch dargestellt. Die integralen Grössen stimmen mit den von Evseeva et al.⁴ mitgeteilten im Bereich $x_{Cd} < 0,5$ gut überein, bei höheren Kadmiumgehalten sind merkliche Abweichungen vorhanden.

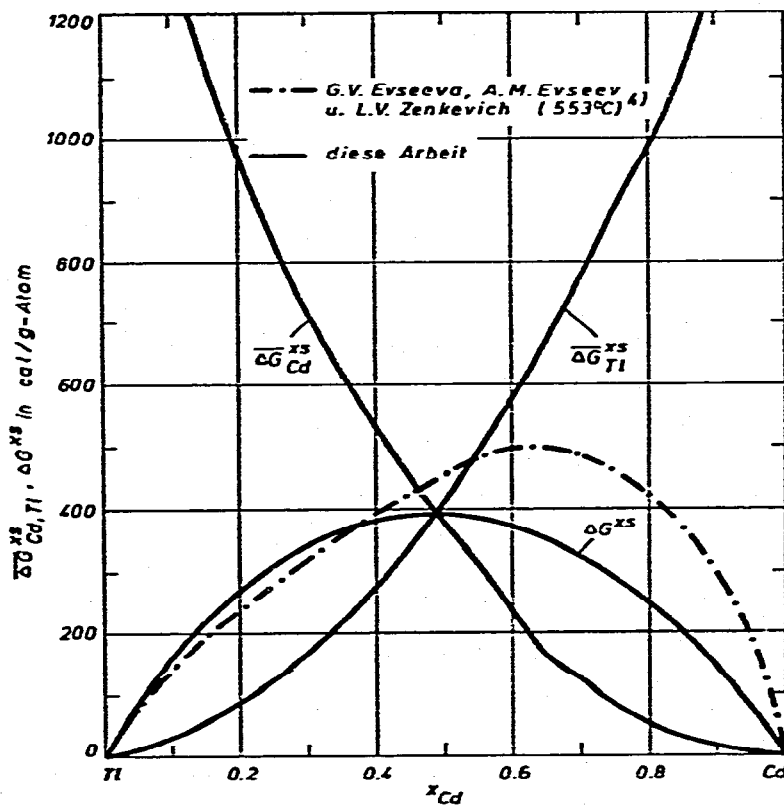


Fig. 3. Partielle und integrale freie Überschussenthalpien flüssiger Kadmium-Thallium-Legierungen bei 500°C.

Die partiellen und integralen freien Überschussenthalpien sind für 500°C in Fig. 3 als Funktion des Atombruchs wiedergegeben. Im Bereich um $x_{Cd} = 0,75$ treten geringfügige Abweichungen von einem glatten Verlauf der $\overline{\Delta G}_{Cd}^{xs} \cdot x_{Cd}$ - und $\overline{\Delta G}_{Tl}^{xs} \cdot x_{Cd}$ -Kurven auf. Deutlicher sind die besonderen thermodynamischen Gegebenheiten in diesem Konzentrationsbereich zu erkennen, wenn $\Delta G^{xs}/x_{Cd} \cdot x_{Tl}$ als Funktion von x_{Cd} aufgetragen wird. Wie Fig. 4 zeigt, tritt um $x_{Cd} = 0,75$ ein Minimum der $\Delta G^{xs}/x_{Cd} \cdot x_{Tl} \cdot x_{Cd}$ -Kurve auf. Offensichtlich ist hier der allgemeinen Entmischungstendenz eine leichte, bei 75 At.-% Cd maximal auftretende Tendenz zur Verbindungsbildung überlagert.

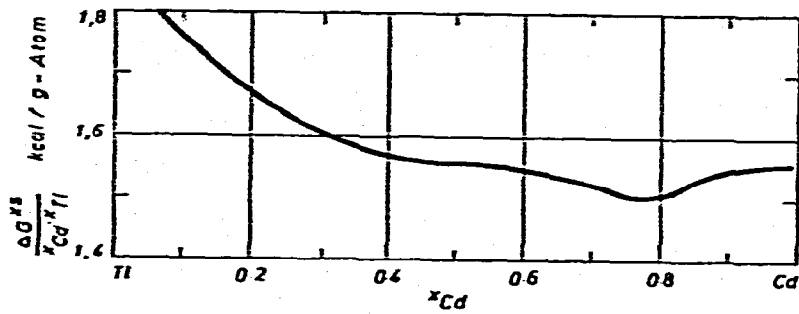


Fig. 4. Zum Nachweis energetischer Besonderheiten in flüssigen Kadmium-Thallium-Legierungen bei 500°C.

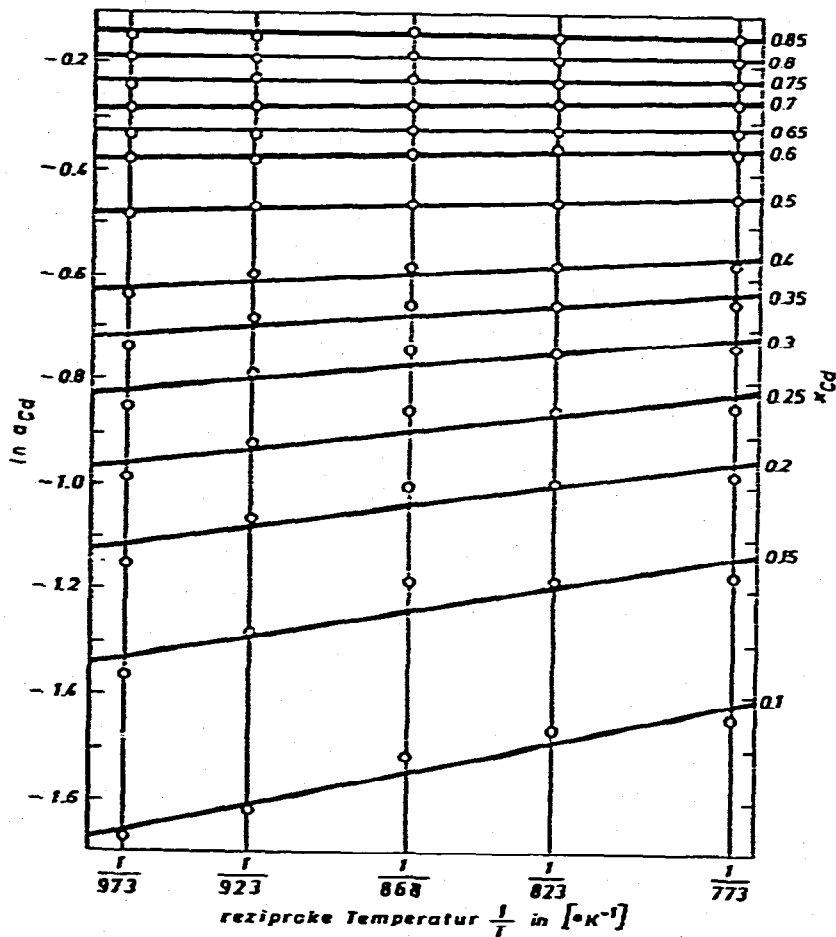


Fig. 5. Zur Ermittlung der partiellen Mischungsenthalpien des Kadmiums in flüssigen Kadmium-Thallium-Legierungen.

Zur Ermittlung der partiellen Mischungsenthalpie aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten gemäss

$$\frac{d \ln a_i}{d 1/T} = \frac{\overline{\Delta H}_i}{R} \quad (1)$$

(R = allgemeine Gaskonstante)

ist in Fig. 5 $\ln a_{Cd}$ gegen $1/T$ und in Fig. 6 $\ln a_{Tl}$ gegen $1/T$ aufgetragen. Durch die eingezeichneten Punkte sind Ausgleichsgeraden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelegt worden. Ihre Steigung liefern $\overline{\Delta H}_{Cd}$ -bzw. $\overline{\Delta H}_{Tl}$ -Werte, die in Fig. 7 als Funktion des Atombruchs wiedergegeben sind. Die aus den partiellen Mischungsenthalpien unmittelbar zugänglichen integralen Mischungsenthalpien sind ebenfalls in Fig. 7 dargestellt. Die ΔH -Kurve ist nicht symmetrisch zu $x_{Cd} = 0,5$. Ihr Maximalwert von $460 \text{ cal g-At.}^{-1}$ liegt vielmehr bei $x_{Cd} = 0,4$. Einzelwerte der partiellen und integralen Mischungsenthalpien flüssiger Kadmium-Thallium-

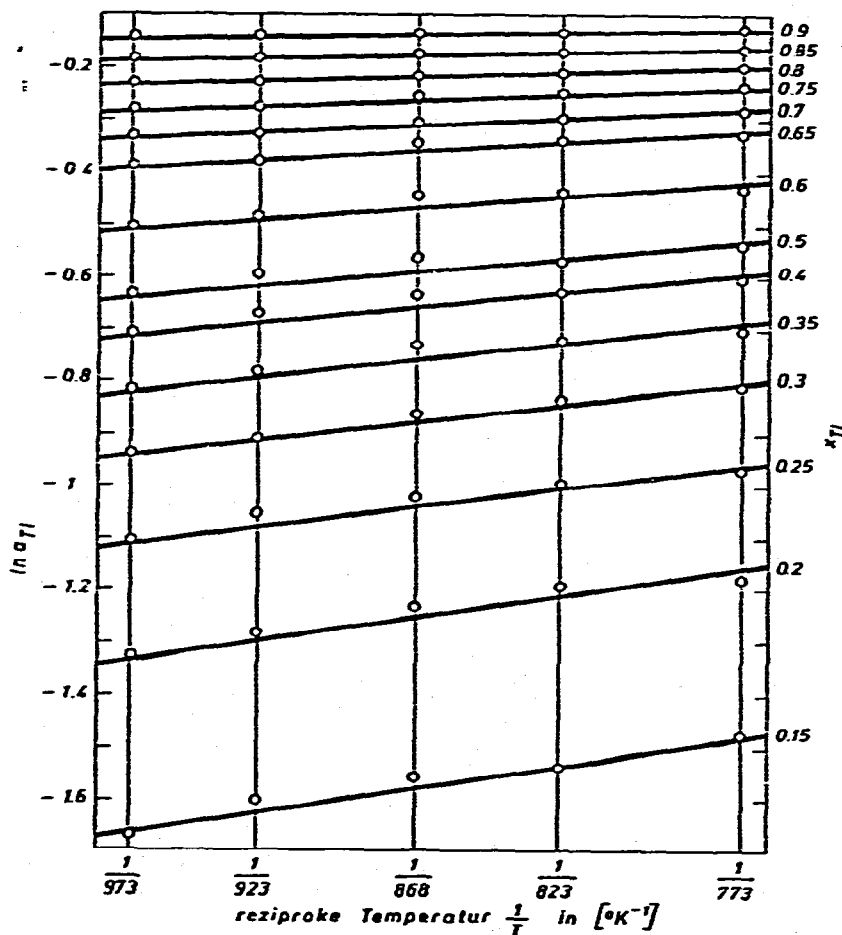


Fig. 6. Zur Ermittlung der partiellen Mischungsenthalpien des Thalliums in flüssigen Kadmium-Thallium-Legierungen.

Legierungen sind für äquidistante Konzentrationsschritte in Tabelle 2 zusammengestellt.

Wie ein Blick auf Fig. 7 lehrt, weichen die von Kleppa³ und von Wittig und Müller² kalorimetrisch ermittelten und die von Terpilowski und Strozecka⁵ aus EMK-Messungen berechneten ΔH -Werte im Bereich von $x_{Cd} = 0,4$ bis $x_{Cd} = 0,8$ von unseren Ergebnissen erheblich zu höheren Beträgen ab. Sehr weitgehend stimmen unsere Resultate indessen mit ΔH -Werten überein, die Ptak⁸ aus den Schmelzgleichgewichten des Systems errechnet hat. Im Bereich $x_{Cd} > 0,5$ sind diese Werte fast deckungsgleich mit den von uns erhaltenen Mischungsenthalpien.

Die aus den freien Mischungsenthalpien und den Mischungsenthalpien ermittelten Mischungsentropien sind in Fig. 8 als Funktion des Atombruchs dargestellt. Die realen ΔS -Werte sind grösser als die idealen Mischungsentropien. Der Maximalwert von $\Delta S_{max} = 1,46 \text{ cal g-At.}^{-1} \text{ K}^{-1}$ liegt bei $x_{Cd} = 0,46$. Die ΔS - x_{Cd} Kurve kommt für $x_{Cd} > 0,7$ der Kurve der idealen Mischungsentropien sehr nahe. Die

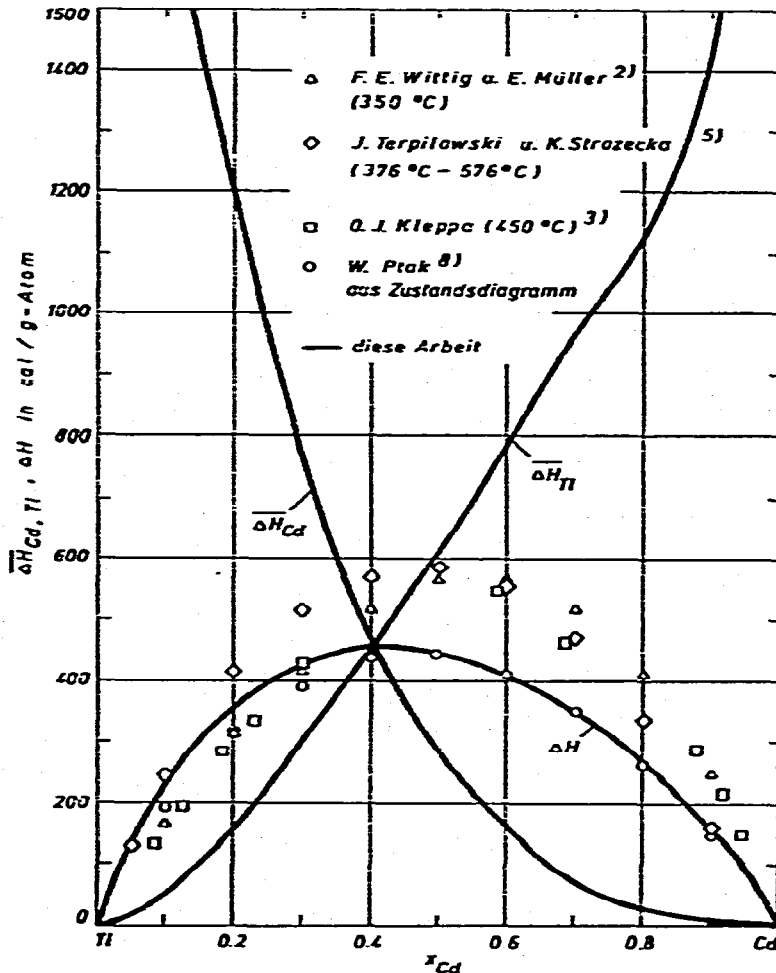


Fig. 7. Partielle und integrale Mischungsenthalpien flüssiger Kadmium-Thallium-Legierungen.

TABELLE 2

PARTIELLE UND INTEGRALE MISCUNGSENTHALPIEN FLÜSSIGER KADMIUM-THALLIUM-LEGIERUNGEN

x_{Cd}	Mischungsenthalpien ($cal\ g\text{-}At^{-1}$)		
	$\overline{\Delta H}_{Cd}$	ΔH	$\overline{\Delta H}_{Tl}$
0.05	2275	126	2
0.1	1779	219	40
0.15	1436	298	105
0.2	1233	358	148
0.25	1006	412	218
0.3	772	448	305
0.35	624	481	377
0.4	467	452	469
0.5	273	446	631
0.6	167	402	761
0.65	109	372	855
0.7	62	337	957
0.75	42	302	1008
0.8	19	258	1114
0.85	12	210	1260
0.9	9	162	1359
0.95	2	101	1998

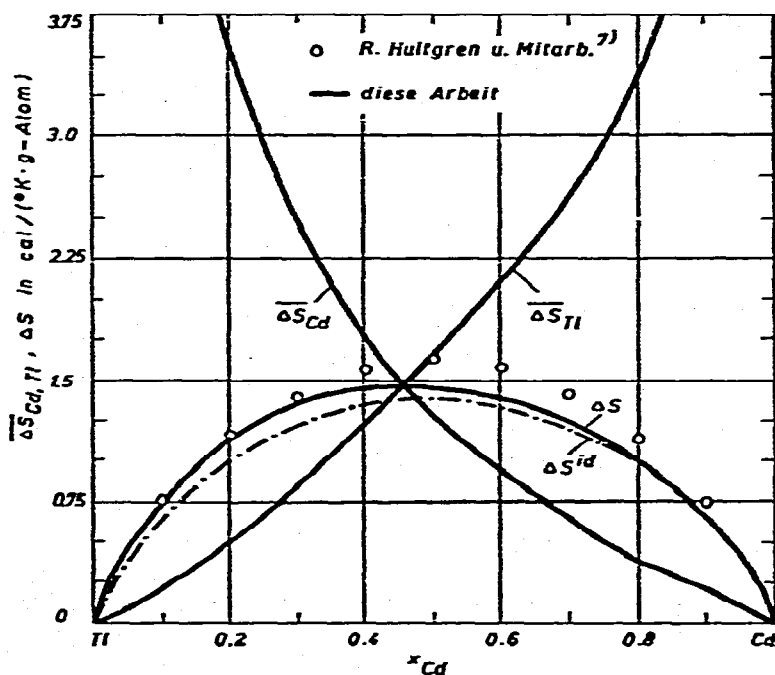


Fig. 8. Partielle und integrale Mischungsentropien flüssiger Kadmiura-Thallium-Legierungen.

von Hultgren et al.⁷ mitgeteilten Mischungsentropien liegen bei mittleren Atombrüchen ungefähr $0,15 \text{ cal g-At}^{-1} \text{ K}^{-1}$ höher als die hier gefundenen.

Die in Fig. 9 in Abhängigkeit vom Atombruch wiedergegebenen partiellen und integralen Überschussentropien lassen Besonderheiten im Bereich im 75 At.-% Cd deutlich zutage treten. Während bei mittleren und niedrigen Kadmiumgehalten merkliche, offensichtlich durch atomare Fehlpassungseinflüsse infolge der beträchtlichen Atomvolumendifferenz der Legierungspartner bedingte positive integrale Überschussentropien vorliegen, überlagert sich diesem Einfluss auf der Kadmiumseite des Systems zweifellos ein gegenläufiger Effekt. Er dürfte hier durch eine angestrebte bevorzugte Fremdkoordination der Atome in der Schmelze bedingt sein.

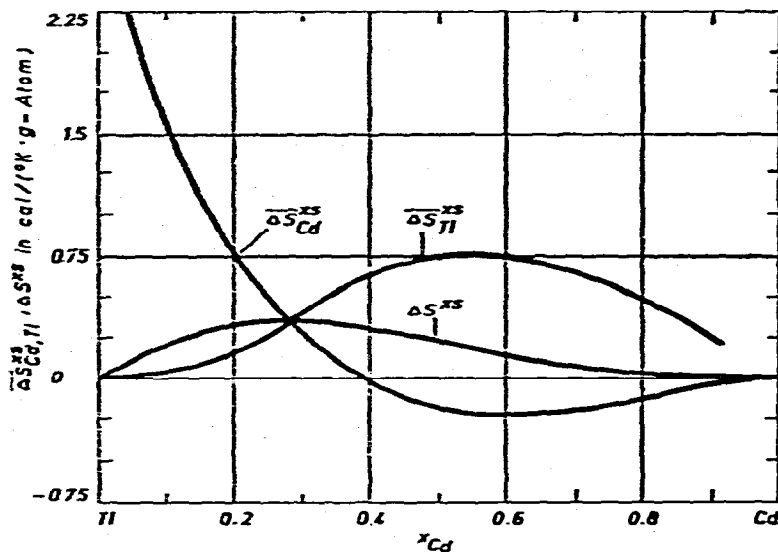


Fig. 9. Partielle und integrale Überschussentropien flüssiger Kadmium-Thallium-Legierungen.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die positiven Abweichungen der thermodynamischen Aktivitäten und die positiven Mischungsenthalpien zeigen als Grundcharakter eine merkliche Entmischungstendenz flüssiger Kadmium-Thallium-Legierungen an. Sie ist zweifellos, wie bereits angedeutet, durch die merkliche Atomvolumendifferenz der Legierungspartner bedingt. Aus Fig. 10 ist dies ersichtlich, in der für eine Reihe von binären Thalliumlegierungen mit Entmischungstendenz die maximalen Mischungsenthalpien als Funktion der relativen Atomvolumendifferenz

$$d = \frac{|V_A - V_B|}{0,5 \cdot (V_A + V_B)} \cdot 100 \quad (2)$$

wiedergegeben sind. V_A und V_B bedeuten die Atomvolumina der flüssigen Komponenten an deren Schmelzpunkt. Die Existenz einer Korrelation zwischen ΔH_{\max}

und der Atomvolumendifferenz ist unmittelbar zu erkennen. In diesen Zusammenhang ordnet sich auch die maximale Mischungsenthalpie der flüssigen Kadmium–Thallium-Legierungen zwanglos ein.

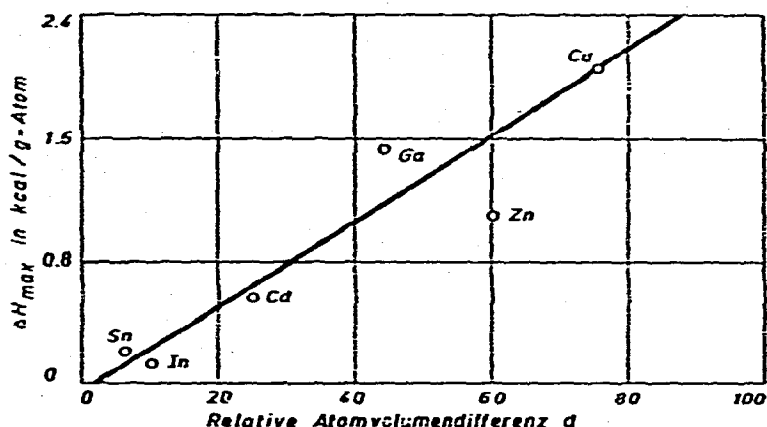


Fig. 10. Maximale integrale Mischungsenthalpien einiger binärer flüssiger Thallium-Legierungen mit Entmischungstendenz als Funktion der relativen Atomvolumendifferenz.

Neben diesem Fehlpassungseinfluss ist, wie bereits eingangs bemerkt, aus Gründen der chemischen Analogie zum System Kadmium–Indium zu erwarten, dass auch im System Kadmium–Thallium eine Tendenz zur Bildung einer Verbindung existiert. Eine zu Cd_3In homologe intermetallische Phase Cd_3Tl ist nicht existent. Wiederholte Untersuchungen nach der Methode der Differential-Thermoanalyse, die parallel zu den hier dargelegten Partialdampfdruckmessungen durchgeführt worden sind, konnten die Anwesenheit einer solchen Verbindung im festen Zustand mit Sicherheit ausschliessen.

Es liegt indessen nahe, anzunehmen, dass die beträchtliche Atomvolumendifferenz der Legierungspartner und die damit verbundene Gitterverzerrung die Stabilität einer von den individuellen Bindungsverhältnissen angestrebten Phase Cd_3Tl so weit reduziert, dass sie neben den anderen im System auftretenden Phasen (Mischkristalle und Schmelze) nicht beständig ist. Es sei erwähnt, dass schon die Phase Cd_3In nur in einem engen Temperaturbereich existent ist. Eine Analyse der thermodynamischen Überschussfunktionen der flüssigen Kadmium–Thallium-Legierungen kann in diesem Zusammenhang aufschlussreich sein.

Wie bereits erwähnt, lässt die $\Delta G^{ex}/x_{\text{Cd}} \cdot x_{\text{Tl}} - x_{\text{Cd}}$ -Auftragung in Fig. 4 in der Tat den Einfluss einer überdeckten, an den Konzentrationsbereich um 60 bis 80 At.-% Cd gebundenen Verbindungstendenz erkennen. In die gleiche Richtung weist die Asymmetrie der $\Delta H-x$ -Kurve. Eine einfache Deutung dieser Asymmetrie ist möglich, wenn angenommen wird, dass im Bereich höherer Kadmiumgehalte der allgemeinen Entmischungstendenz eine hier sich deutlich ausprägende Tendenz zur Verbindungsbildung überlagert. Die Überschussentropien haben in diesem Bereich sehr geringe positive Werte, was ebenfalls auf die Auswirkung einer von Fehlpassungseinflüssen

überdeckten schwachen Verbindungstendenz hindeutet. Weiterer Aufschluss kann durch eine halbquantitative Analyse der $\Delta H-x_{\text{Cd}}$ -Kurve gewonnen werden.

Die integrale Mischungsenthalpie flüssiger Kadmium-Thallium-Legierungen kann als Summe zweier Terme aufgefasst werden:

$$\Delta H = \Delta H^{\text{reg}} + \Delta H^{\text{ass}} \quad (3)$$

ΔH^{ass} stellt den Anteil dar, der von Bereichen herrührt, in denen infolge der individuellen Verbindungstendenz eine Fremdkoordinaten vorliegt. Diese Bereiche stellen kurzlebige Konzentrationsfluktuationen dar („Assoziat“), deren Volumenanteil an der Gesamtlegierung indessen zeitlich konstant ist. Daneben können Bereiche mit statistischer Verteilung der Atomsorten angenommen werden. In diesen Bereichen können die energetischen Verhältnisse durch das Modell der regulären Lösung beschrieben werden. Die zeitlichen Konzentrationsfluktuationen im atomaren Bereich können rechnerisch behandelt werden wie ein Dissoziationsgleichgewicht^{9,10}.

Die maximale „Assoziat“-Konzentration ist naturgemäss bei der stöchiometrischen Zusammensetzung einer vorhandenen oder angestrebten intermetallischen Verbindung, im vorliegenden Falle bei 75 At.-% Cd, zu erwarten. Hier dürfte auch der ΔH^{ass} Wert maximal sein. Im Bereich unendlicher Verdünnung an Kadmium dürfte indessen der Anteil von ΔH^{ass} an ΔH vernachlässigbar klein sein. Hier ist praktisch $\Delta H \approx \Delta H^{\text{reg}}$. Aus der Anfangssteigung der $\Delta H-x_{\text{Cd}}$ -Kurve für $x_{\text{Cd}} \rightarrow 0$ kann daher nach den Vorstellungen des Modells der regulären Lösung gemäss

$$\Delta H^{\text{reg}} = A \cdot x_{\text{Cd}} \cdot x_{\text{Tl}} \quad (4)$$

der Anteil ΔH^{reg} im gesamten Konzentrationsbereich berechnet werden. Nach Gl. (3) ist dann unmittelbar auch ΔH^{ass} als Funktion des Atombruchs gegeben.

Zur Aufgliederung der Mischungsenthalpien gemäss Gl. (3) wurde die $\Delta H-x_{\text{Cd}}$ -Kurve zunächst unter Zugrundelegung eines von Sharkey et al.¹¹ vorgeschlagenen Modells durch einen analytischen Ausdruck dargestellt. Er lautet:

$$\Delta H = 2855 x_{\text{Tl}}^2 \cdot x_{\text{Cd}} + 1968 x_{\text{Tl}} \cdot x_{\text{Cd}}^2 - 2636 x_{\text{Tl}}^2 x_{\text{Cd}}^2 \quad (5)$$

Für die Ermittlung der Konstante A der Gl. (4) wurde der Koeffizient des ersten Terms gewählt. Er liefert eine $\Delta H^{\text{reg}}-x_{\text{Cd}}$ -Kurve, die für $x_{\text{Cd}} \rightarrow 0$ mit der $\Delta H-x_{\text{Cd}}$ -Kurve zusammenfällt. In Fig. 11 ist neben der $\Delta H-x_{\text{Cd}}$ -Kurve der reguläre Anteil an der gesamten Mischungsenthalpie gemäss

$$\Delta H^{\text{reg}} = 285 x_{\text{Tl}} x_{\text{Cd}} \quad (6)$$

als Funktion des Atombruchs dargestellt. Die Differenz der beiden Kurven liefert die ebenfalls wiedergegebene $\Delta H^{\text{ass}}-x_{\text{Cd}}$ -Kurve.

Der Minimalwert von ΔH^{ass} liegt in der Nähe von $x_{\text{Cd}} = 0,6$. In diesem Bereich ist demzufolge die stärkste „Assoziat“-Konzentration vorhanden. Der Betrag des Minimalwertes von $\Delta H_{\text{min}}^{\text{ass}} = -280 \text{ cal g-At.}^{-1}$ ist etwa um den Faktor 2 grösser als im System Kadmium-Indium, wo er bei $\Delta H_{\text{min}}^{\text{ass}} = -149 \text{ cal g-At.}^{-1}$ liegt. Das deutet darauf hin, dass die Tendenz zur Ausbildung vorwiegend fremdkoordinierter

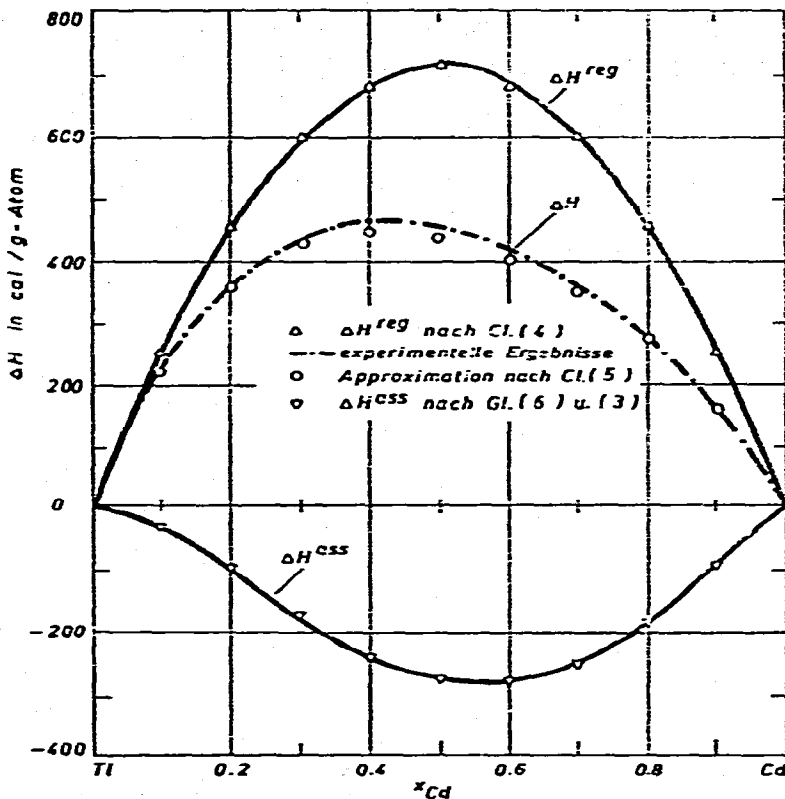


Fig. 11. Zur Analyse der die Mischungsenthalpien flüssiger Kadmium-Thallium-Legierungen bestimmenden Einflussfaktoren.

Konzentrationsfluktuationen in Kadmium-Thallium-Legierungen deutlich grösser ist als im System Kadmium-Indium, obwohl im System Kadmium-Thallium keine intermetallische Verbindung im festen Zustand existent ist.

Auch der reguläre Anteil, ΔH^{reg} , ist im System Cd-Tl durchweg grösser als für Cd-In-Legierungen. Das ist aufgrund der unterschiedlichen Atomvolumendifferenzen verständlich. Die Atomvolumina von flüssigem Indium und Kadmium unterscheiden sich nur um 14,9%, während die Differenz der Atomvolumina von Kadmium und Thallium 25,6% beträgt.

Ein Blick auf die Fig. 5 und 6 lehrt, dass die Einzelpunkte in der $\ln a-1/T$ -Auftragung systematisch von der jeweiligen mittelnden Geraden abweichen. Eine Auswertung der dadurch angedeuteten Temperaturabhängigkeit der partiellen und damit auch der integralen Mischungsenthalpien kann zur Abschätzung des Anteils der „Assoziat“ n^{ass} am Gesamtvolumen der Legierungsschmelze bei verschiedenen Temperaturen herangezogen werden. Der „Assoziat“-Anteil n^{ass} kann definiert werden durch

$$n^{ass} = \frac{|\Delta H^{ass}|}{|\Delta H^{reg}| + |\Delta H^{ass}|} \quad (7)$$

Zur Ermittlung von n^{255} als Funktion der Temperatur wurden durch die $\ln a-1/T$ -Punkte der Fig. 5 und 6 keine Ausgleichsgeraden, sondern gleichmässig gekrümmte Kurven bester Passung gelegt und aus den Steigungen dieser Kurven für vorgegebene $1/T$ -Werte die zugehörigen partiellen Mischungsenthalpien errechnet. Die aus diesen Grössen resultierenden ΔH -Werte sind gemäss Gl. (3) in die beiden Einzelterme aufgegliedert worden. Für 500 °C ergab sich für den Konzentrationsbereich, in dem das Minimum der $\Delta H^{255}-x_{\text{Cd}}$ -Kurve auftritt, ein Wert von n^{255} , der in der Grössenordnung von 0,3 liegt. Er nimmt mit steigender Temperatur rasch ab und beträgt bei 700 °C ungefähr 0,06.

DANK

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

LITERATUR

- 1 B. Predel und H. Berka, *Z. Metallk.*, 67 (1976) 198.
- 2 F. E. Wittig und E. Müller, *Z. Metallk.*, 51 (1960) 226.
- 3 O. J. Kleppa, *Acta Met.*, 6 (1958) 233.
- 4 G. V. Evseeva, A. M. Evseev und L. V. Zenkevich, *Russ. J. Phys. Chem.*, 38 (1964) 436.
- 5 J. Terpilowski und K. Strozecka, *Rocznik Chem.*, 40 (1966) 1423.
- 6 S. Sugino, Y. Satoh und H. Hagiwara, *Bull. Univ. Osaka Prefect., Ser. A*, 16 (1967) 135.
- 7 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.
- 8 W. Ptak, *Archiwum Hutnictwa*, 1 (1956) 53.
- 9 B. Predel und G. Oehme, *Z. Metallk.*, 65 (1974) 525.
- 10 B. Predel, J. Pichl und M. J. Pool, *Z. Metallk.*, 76 (1975) 268.
- 11 R. L. Sharkey, M. J. Pool und M. Hoch, *Met. Trans.*, 2 (1971) 3039.