

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

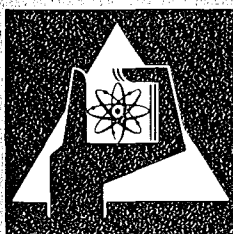
März 1975

KFK 2011

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Nukleare Sicherheit

**Binäre Metall-Keramik-Zustandsdiagramme und freie  
Bildungsenthalpien keramischer und intermetallischer  
Verbindungen**

G. Ondracek, K. Splichal, H. Wedemeyer



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.  
KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK 2011

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Nukleare Sicherheit

Binäre Metall-Keramik-Zustandsdiagramme und freie  
Bildungsenthalpien keramischer und intermetalli-  
scher Verbindungen

G. Ondracek, K. Splichal, H. Wedemeyer

Gesellschaft für Kernforschung mbH Karlsruhe



## Z u s a m m e n f a s s u n g

Nach der Präzisierung des Begriffs Cermet wird im ersten Teil des Berichtes die Berechnung der Anzahl möglicher Keramik-Metall-Kombinationen in binären, ternären und polynären Systemen erörtert. In systematischer Anordnung werden dann über 100 aus der Literatur bekannte binäre Zustandsdiagramme zusammengestellt, die Cermets in zweiphasigen Bereichen enthalten. Die Möglichkeiten zur thermodynamischen Berechnung binärer eutektischer Zustandsdiagramme ohne Randlöslichkeit und der stabilen Phasen bzw. Verbindungen in isothermen Schnitten ternärer Zustandsdiagramme werden auf konkrete Beispiele angewendet. Damit ist - wenn auch nur lose - auf den inneren Zusammenhang zwischen Zustandsdiagramm und freien Bildungsenthalpien bzw. deren partiellen Ausdruck, dem chemischen Potential, hingewiesen.

Die Temperaturfunktion dieser freien Bildungsenthalpien von Hydriden, Boriden, Carbiden, Nitriden, Phosphiden, Oxiden, Sulfiden, Haliden, Siliziden, Arseniden, Seleniden, Telluriden und intermetallischen Verbindungen sowie diejenigen der freien Reaktionsenthalpien von Aluminaten, Carbonaten, Chromaten, Ferraten, Niobaten, Molybdaten, Rhodanaten, Silikaten, Titanaten, Vanadaten und Wolframaten sind im zweiten Teil der Arbeit tabellarisch erfaßt. Solche  $\Delta G$ -T-Funktionen werden beispielsweise seit langem in der werkstoffherzeugenden (z.B. Reaktionen zwischen metallurgischen Schmelzen und Tiegeln) und in der werkstoffverarbeitenden Industrie (z.B. Reaktionen zwischen Grafitmatrizen und Sauerstoff beim Drucksintern) verwendet, um die über Reaktionen entstehenden Reaktionsprodukte abzuschätzen. Sie sind Grundlage der "Verträglichkeitsforschung", deren Problematik im Rahmen der nuklearen Sicherheitsforschung den Anstoß zu der vorliegenden Zusammenstellung ergab. Sie soll die Möglichkeit sicherstellen, nötigenfalls vorgeschaltete bzw. begleitende thermodynamische Abschätzungen über die Zusammensetzung eines schmelzenden bzw. geschmolzenen Reaktorcores durchzuführen, sofern Experimente keine aussagekräftigen Ergebnisse liefern.

## A b s t r a c t

Part I of the present report is introduced by a more precised definition of cermets as ceramic-metal-composites followed by a brief summary about the

calculation of the number of cermet combinations, possibly formed in binary, ternary or multicomponent systems. Literature sources provide detailed information about more than a 100 binary phase diagrams containing cermets in two phase regions, which have been compiled here systematically. It is shown then (and compared with real systems) how to calculate thermodynamically the eutectic type of binary phase diagrams in such cases, where the terminal solid solubility is negligible and - in ternary systems - which stable phases or compounds have to be expected. By doing this the internal relation between phase diagrams and free energy functions or their partial expressions, the thermodynamic potential, becomes reveal.

In part II of this article the temperature functions of the free energy of formation of hydrides, borides, carbides, nitrides, phosphides, oxides, sulphides, halides, silicides, arsenides, selenides, tellurides and intermetallic compounds as well as of the free energy of reaction of aluminates, carbonates, chromates, ferrates, niobates, molybdates, rhodanates, silicates, titanates, vanadates and tungstates as known today are compiled in extended tables. These  $\Delta G$ -T-functions have been used frequently in materials technology (e.g. reactions between metallic melts and dies or graphite dies and oxygen during hot pressing) to assess the stable products formed by reaction of different materials. They also provide the basis to solve compatibility problems, which - arising in the special case of nuclear safety - caused the present compilation of data: the work was done to open and ensure the possibility of thermodynamical assessments to support running experiments, if necessary, concerning the constitution of melting and molten nuclear cores and led to a "keep-up-arrangement" of free energy formations available today.

DEC U 4 / A 42  
 DK 669.018.9 : 536.717  
 Ber. Dt. Keram. Ges. 48 (1971), H. 8

# Cermets in Zustandsdiagrammen

Von G. Ondraček und K. Šplíchal\*)

Mitteilung aus dem Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe

## Zusammenfassung:

Zunächst wird die Definition von Cermets als Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe präzisiert. Es wird die Einteilung dieser Werkstoffe in stabile und instabile Kombinationen begründet und auf die Berechnung der Zahl der möglichen Cermetkombinationen in Mehrstoffsystemen hingewiesen. In systematischer Anordnung wird dann eine Zusammenstellung der über 100 aus der Literatur bekannten

binären Zustandsdiagramme mit Cermets wiedergegeben und besprochen. Auf die Berechnungsmöglichkeiten für solche Zustandsdiagramme wird am Beispiel des eutektischen Typs ohne Löslichkeit der Phasen im festen Zustand eingegangen. Thermochemische Abschätzungen über die aus instabilen Cermets folgenden stabilen Kombinationen werden am Beispiel von  $\text{Fe}_3\text{C-U}$ -Cermets vorgenommen.

## Summary:

The article is a review introduced by a more precised definition of cermets as ceramic-metal-composites. The reasons are given for subdividing these materials in stable and unstable combinations. A short remark is made about the calculation of the number of cermets, possibly formed in multicomponent systems. This remark is followed by a systematical arrangement of the more than 100

binary phase diagrams containing cermets known from the literature. As an example the calculation of an eutectic type phase diagram with a very narrow range of terminal solid solution is considered. Thermochemical assessments are also made to decide which stable combinations should be formed by interaction of the phases of unstable cermets using  $\text{Fe}_3\text{C-U}$ -cermets as an example.

## Cermets in phase diagrams

### Les cermets vus à travers les diagrammes d'équilibre

#### Résumé:

Le présent travail est une revue d'ensemble. La définition des cermets comme des matériaux composites métal-céramique est d'abord précisée. La division de ces matériaux en combinaisons stables et instables est motivée et des indications sont données sur le calcul du nombre des combinaisons possibles de cermets à l'intérieur des systèmes à plusieurs composants. Une présentation systématique des diagrammes d'équilibre binaires connues, relatifs aux

cermets, extraits de la littérature et dont le nombre dépasse la centaine est reproduit et commenté. Les possibilités de calcul de tels diagrammes d'équilibre sont abordées sur l'exemple du type eutectique sans solubilité des phases dans l'état solide. Des estimations thermochimiques sur les combinaisons stables dérivant de cermets instables sont entreprises en prenant comme exemple les cermets  $\text{Fe}_3\text{C-U}$ .

## 1. Definition und Klassifizierung von Cermets

Es gab und gibt eine Reihe von Diskussionen darüber, wie man Cermets am geeignetsten definieren soll<sup>1, 8-10, 15, 17</sup>). Geht man jedoch davon aus, daß Cermets eine Materialgruppe darstellen, wie die Metalle und Legierungen oder die keramischen Werkstoffe, so ergibt sich die Notwendigkeit zur Abgrenzung und damit ein gewisser Definitionszwang. Würde man etwa Metalle nach ihren Herstellungsverfahren als „durch Schmelzen und Gießen oder pulvermetallurgisch gewonnene Werkstoffe“ definieren, so ergibt dies keine Abgrenzung gegen keramische Werkstoffe. Würde man andererseits z. B. Legierungen durch ihre metallischen Eigenschaften kennzeichnen wollen, so wäre dies etwa im Falle der Leitfähigkeit ebenfalls kein sicheres Unterscheidungsmerkmal gegenüber gewissen nichtmetallischen Verbindungen. Es sollen daher hier keine Hinweise auf Technologie oder Eigenschaften in eine Definition für Cermets aufgenommen werden. Metallische Werkstoffe sind aber durch ihren überwiegend metallischen, d. h. nichtlokalisierten, keramische dagegen durch ihren überwiegend lokalisierten Bindungszustand charakterisiert. Demzufolge soll für Cermets die folgende Definition gelten:

*Cermets sind Materialkombinationen, die aus mindestens einer Phase mit überwiegend metallischer (nicht-lokalisierter) Gitterbindung und mindestens einer Phase mit überwiegend nichtmetallisch (lokalisiert) gebun-*

*denem Gitter bestehen, wobei am Aufbau des letzteren Atome metallischer und nichtmetallischer Elemente beteiligt sein sollen.*

Sinngemäß ist diese Definition genormt worden<sup>11</sup>). Sie schließt, einem berechtigten Einwand entsprechend<sup>10</sup>), Materialkombinationen von den Cermets aus, deren beide Phasen überwiegend metallischen Bindungscharakter haben, also z. B. Dispersionen intermetallischer Phasen in einer metallischen Matrix sind. Ebenso ausgeschlossen sind Metall-Kunststoff- und Metall-Glas-Kombinationen sowie Mischkeramiken, wobei ausdrücklich darauf hingewiesen sei, daß als Keramik hier nur gelten soll, was eine Metall-Nichtmetall-Verbindung ist. Dieser definitionsgemäße Ausschluß anders aufgebauter Verbundstoffe bedeutet nicht, daß die an anderer Stelle erörterten Eigenschaftsbeziehungen für Cermets<sup>10b</sup>) für die genannten „Nicht-Cermet-Verbundwerkstoffe“ ungültig sind.

Freilich ist auch die gegebene Definition unzureichend. Es bleibt offen, wie der Begriff „überwiegend“ zu bestimmen ist. Demzufolge ist nicht klar festzulegen, wann ein Material keramisch ist. Eine schlüssige Aussage der Gittertheorie über den Bindungscharakter beispielsweise der Nitride oder Carbide liegt nicht vor. Das Bemühen um eine Definition im Sinn einer eindeutigen Festlegung für die erörterten Begriffe ist daher überhaupt fragwürdig. Die gegebenen Beschreibungen sind also als vorläufige Arbeitshypothesen aufzufassen, um für die zu behandelnden Probleme gewisse Grenzen abzu- stecken.

Bei der Betrachtung des Aufbaus von Cermets ist es zweckmäßig, zwischen dem stereometrischen und dem materialbedingten Aufbau zu unterscheiden<sup>12</sup>). Der stereometrische Aufbau erfaßt jene Faktoren, die, un-

\*) Dr. G. Ondraček, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Material- und Festkörperforschung, D 75 Karlsruhe, Postfach 3640.

Dipl.-Ing. K. Šplíchal, jetzt (ČSAV) Tschechoslowakisches Kernforschungszentrum, Rez via Prag, CSSR

abhängig vom Materialtyp der Phasen, deren Geometrie und geometrische Anordnung bestimmen<sup>13)</sup>. Der materialbedingte Aufbau dagegen behandelt die durch die stoffliche Zusammensetzung und Struktur bestimmten Wechselwirkungen, Gleichgewichte und Bindungsverhältnisse zwischen den Cermetphasen. Er soll Gegenstand der nachfolgenden Betrachtungen sein.

Nach den Wechselwirkungen zwischen den Cermetphasen lassen sich folgende Typen von Cermetkombinationen unterscheiden:

*„Instabile Cermetts sind solche, deren ursprüngliche Phasen in bezug auf andere mögliche Phasen nicht stabil sind.“*

Die Phasenstabilität ist im thermochemischen Sinn so zu verstehen, daß es andere Phasen im System gibt, die sich von den ursprünglichen differentiell oder endlich unterscheiden und energetisch niedriger liegen als diese<sup>6)</sup>. Die ursprünglichen Phasen gehen daher irreversibel in die stabileren Phasen über. Ein spezieller Fall der Instabilität liegt dann vor, wenn eine Phase oder mehrere Phasen zersetzen. Der allgemeinere Fall ist die Wechselwirkung zwischen den ursprünglichen Phasen durch chemische Reaktion oder Lösungsbildung.

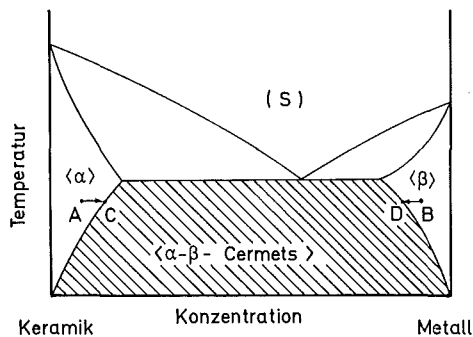


Bild 1. Schematisches Zustandsdiagramm mit Cermetts

Beispielsweise ist eine Cermetkombination mit „Phasen“ der Zusammensetzungen A und B bei gegebener Temperatur instabil (Bild 1). Der Begriff „Phase“ steht hier in Anführungsstrichen, da er in seiner korrekten Bedeutung Gleichgewicht voraussetzt<sup>14)</sup>.

Die entsprechenden Gleichgewichtsphasen (C, D) in Bild 1 ergeben die stabile Cermetkombination:

*„Stabile Cermetts sind solche, deren ursprüngliche Phasen in bezug auf alle anderen möglichen Phasen stabil sind.“*

In solchen Cermetkombinationen finden keine irreversiblen Wechselwirkungen statt. Reversible Veränderungen, wie z. B. die temperaturabhängigen Konzentrationsverschiebungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase in Bild 1, sind dagegen auch bei stabilen Kombinationen möglich. Aus dieser Unterscheidung zwischen instabilen und stabilen Cermetts folgt, daß die Temperaturfunktion von Eigenschaften instabiler Cermetts immer irreversibel verläuft. Es sei vorweggenommen, daß diese Bedingung notwendig aber nicht hinreichend zur Unterscheidung ist, da stabile Kombinationen nicht bei allen Eigenschaften reversible Temperaturfunktionen aufweisen.

Neben den stabilen und instabilen Kombinationen ist grundsätzlich auch der metastabile Typ denkbar. Beispielsweise dann, wenn zwei „Phasen“ eines Cermetts instabil, aber durch eine dritte Phase getrennt sind, welche in bezug auf die beiden instabilen „Phasen“ stabil ist. Eine solche Grenzphase könnte durch Bedampfung auf die Partikeln einer instabilen „Cermet-

phase“ aufgebracht werden oder durch anfängliche Wechselwirkung in der ursprünglichen instabilen Cermetkombination entstehen. Jedoch ist über derartige metastabile Cermetkombinationen kaum etwas bekannt, deshalb werden sie hier nicht weiter erörtert.

## 2. Zahl der möglichen Cermetkombinationen

Gemäß ihrer Definition liegen Cermetts nur im festen Aggregatzustand vor. Ihr Existenzbereich im Zustandsdiagramm in Bild 1 ist gestrichelt. Es handelt sich in diesem Fall um Zweiphasencermetts. Je nach der Zahl der Komponenten eines Mehrstoffsystems bzw. der von ihnen gebildeten keramischen und metallischen Phasen können mehrphasige Cermetkombinationen gebildet werden. Die Anzahl der instabilen und stabilen Cermetkombinationen, die in einem beliebigen Mehrstoffsystem gebildet werden können, läßt sich mit Hilfe der Kombinatorik berechnen. Kennt man die Zahl der keramischen ( $N_k$ ) und die Zahl der metallischen Phasen ( $N_m$ ), so ist die Summe ( $N_c$ ) aller möglichen instabilen ( $N_{ci}$ ) und stabilen ( $N_{cs}$ ) Cermetkombinationen zu berechnen nach der Gleichung<sup>1)</sup>:

$$N_c = N_{ci} + N_{cs} = (2^{N_m} - 1)(2^{N_k} - 1) \quad (1)$$

Diese Gleichung gestattet allerdings keine Aussage über die Anzahl der auftretenden zweiphasigen, dreiphasigen bzw.  $n$ -phasigen Cermetkombinationen, sondern nur über ihre Summe. Bezeichnet man zweiphasige Cermetts als Kombination zweiter Ordnung ( $p=2$ ), dreiphasige als solche dritter Ordnung ( $p=3$ ) usw. und berücksichtigt, daß die keramischen Phasen, ebenso wie die metallischen, untereinander keine Cermetkombinationen bilden, so ergibt sich aus den Grundbeziehungen der Kombinatorik die Gleichung

$$N_c = \sum_{p=2}^n \left( \frac{N!}{p!(N-p)!} - \frac{N_m!}{p!(N_m-p)!} - \frac{N_k!}{p!(N_k-p)!} \right) \quad (2)$$

mit  $N = N_m + N_k$ . Aus dieser Gleichung läßt sich die Zahl der zwei-, drei- und mehrphasigen Cermetkombinationen durch Einsetzen der jeweiligen Ordnung direkt berechnen ( $2 \leq p \leq n$ ). Ihre Summe ergibt die bereits durch Gl. (1) bestimmbare Gesamtzahl aller instabilen und stabilen Cermetkombinationen. In Bild 2 ist ein ternäres System schematisch durch einen isothermen Schnitt angegeben. In ihm kommen 4 metal-

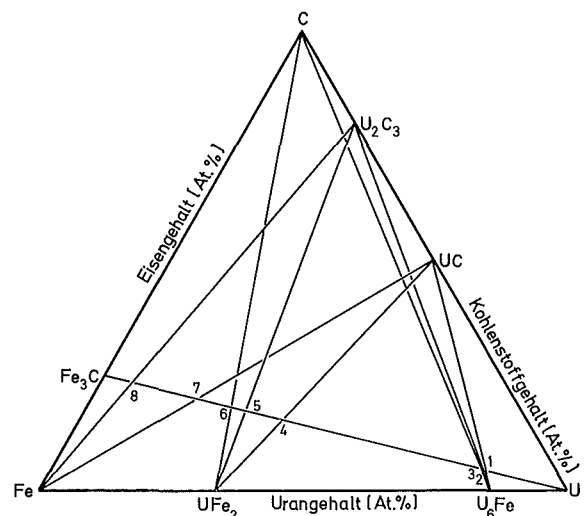


Bild 2. Schema eines isothermen Schnittes (1000 °K) aus dem Dreistoffsystem Uran-Kohlenstoff-Eisen



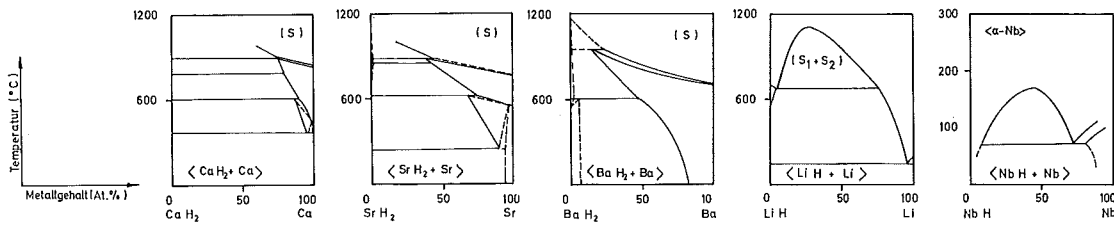


Bild 3. Zustandsdiagramme mit Hydridcermets<sup>22, 28, 30)</sup>

liche und 3 keramische Phasen vor. Die Rechnung nach Gl. (2) ergibt

- 12 zweiphasige Cermetkombinationen
- 30 dreiphasige Cermetkombinationen
- 34 vierphasige Cermetkombinationen
- 21 fünfphasige Cermetkombinationen
- 7 sechshephasige Cermetkombinationen
- und 1 siebenphasige Cermetkombination,

also 95 mögliche instabile und stabile Cermetkombinationen. Die 12 zweiphasigen Cermetts (UC-U<sub>6</sub>Fe, UC-UF<sub>6</sub>, UC-Fe, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-Fe, UC-U, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-UF<sub>6</sub>, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-U<sub>6</sub>Fe, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-U, Fe<sub>3</sub>C-Fe, Fe<sub>3</sub>C-UF<sub>6</sub>, Fe<sub>3</sub>C-U<sub>6</sub>Fe, Fe<sub>3</sub>C-U) sind aus Bild 2 leicht ablesbar. Bei der Berechnung ist zu beachten<sup>2)</sup>, daß die Terme

$$\binom{N_i}{p} = \frac{N_i!}{p!(N_i-p)!} \quad (3)$$

der Gleichung (2) Null werden für  $p > N_i$  bzw. Eins für  $N_i = p$ , also

$$\binom{N_i}{p}_{p > N_i} = 0 \quad \binom{N_i}{0}_{p = N_i} = 1 \quad (4)$$

Wie die Ausführungen zeigen, ist die Anzahl der Cermetkombinationen verschiedener Ordnung berechenbar. Die Unterscheidung zwischen stabilen und instabilen Cermetts dagegen kann nur durch thermochemische Abschätzungen erfolgen, deren Grundlage die Zustandsdiagramme und die freien Enthalpiefunktionen der Phasen sind.

### 3. Binäre Zustandsdiagramme von Cermetts

Die aus der Literatur bekannten quasibinären Zustandsdiagramme bzw. Temperatur-Konzentrations-Schnitte mit Cermetts sind in Bild 3 bis 14 zusammengestellt. Die Anordnung der Abbildungen folgt, für die keramische Phase, den Gruppen des Periodensystems. So sind zuerst die Zustandsdiagramme mit Hydrid- und Boridkomponenten, dann solche mit Carbid-, Nitrid-, Phosphid-, Oxid-, Sulfid- und Halogenidkomponenten aufgeführt; außerdem jene der Übergangsverbindungen. Die letzteren wurden der Vollständigkeit wegen aufgenommen. Ob ihre Kombinationen mit Metallen als Cermetts zu betrachten sind, soll hier nicht entschieden werden. Innerhalb der einzelnen Gruppen von Zustandsdiagrammen stehen jeweils zuerst diejenigen, deren keramische Verbindung die geringste Anzahl von Metallatomen enthält, gefolgt von solchen mit steigendem Metallatomanteil im Verbindungsgitter. Beispielsweise stehen in Bild 4 zuerst die Zustandsdiagramme, in denen die keramische Komponente ein Metallatom pro vier Boratome enthält (LaB<sub>4</sub>-La). Dann folgen Zustandsdiagramme, in denen keramischer Komponente das Metall-zu-Boratome-Verhältnis geringer ist (1 : 2 für YB<sub>2</sub>-Y, UB<sub>2</sub>-U, ZrB<sub>2</sub>-Zr und 1 : 1 für TiB-Ti, HfB-Hf). Haben die keramischen Komponenten verschiedener Zustandsdiagramme gleiches Metall-zu-Bor-Verhältnis, so wird ihre Reihenfolge durch die Folge der Gruppen des

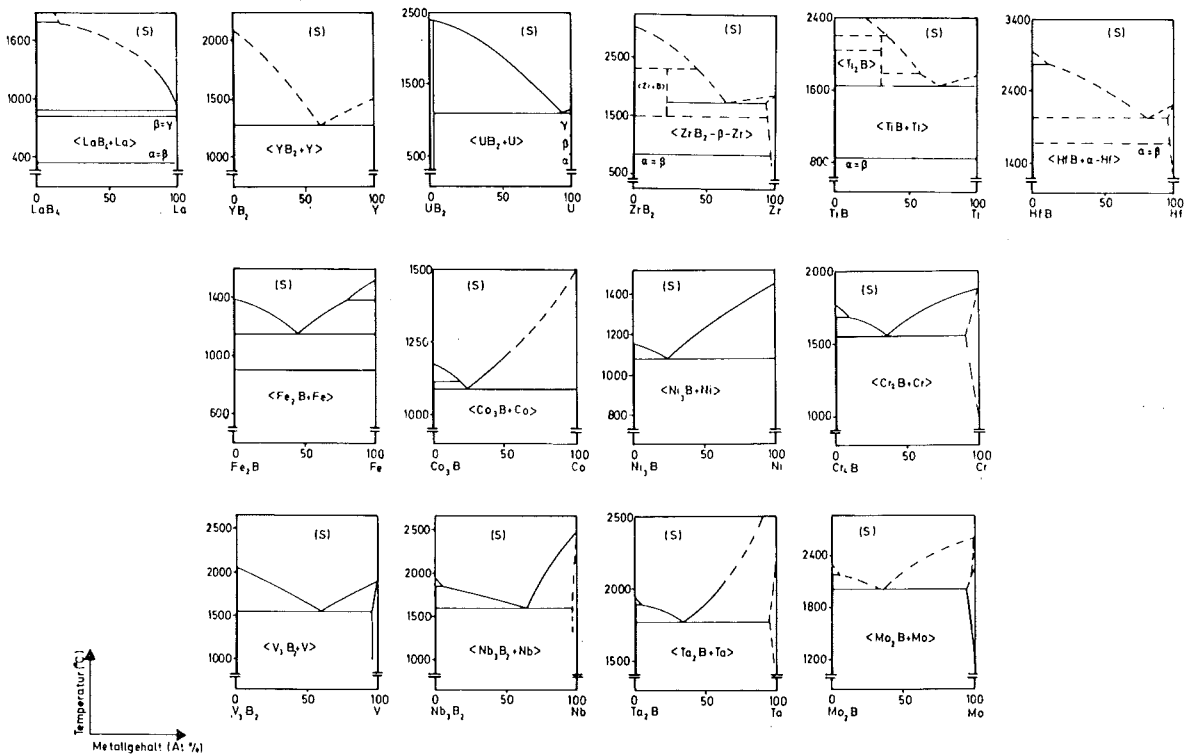


Bild 4. Zustandsdiagramme mit Boridcermets

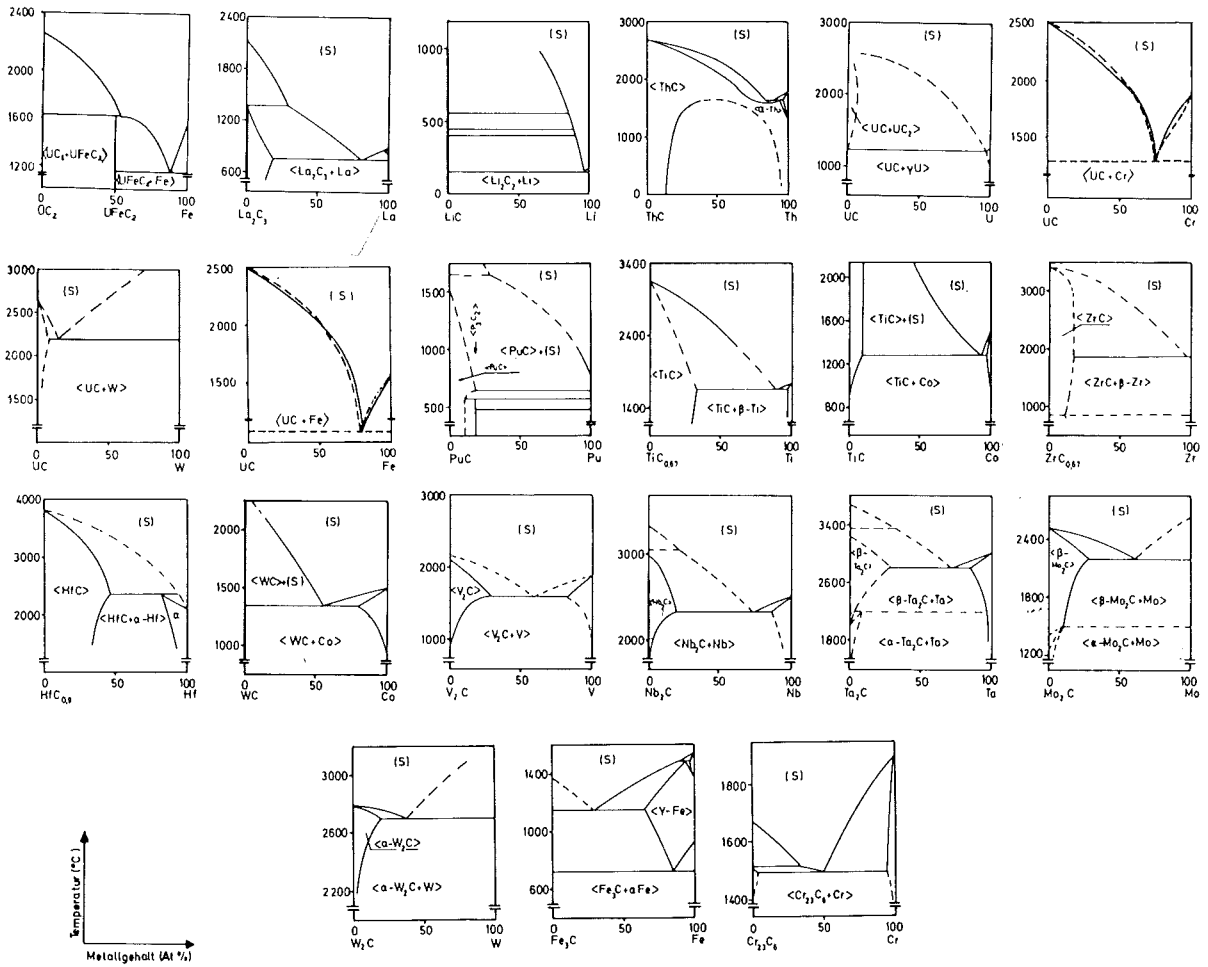


Bild 5. Zustandsdiagramme mit Carbidgecermets 22, 23-43, 68)

periodischen Systems bestimmt, zu denen die Metallatome der keramischen Verbindung gehören, also z. B. YB<sub>2</sub>-Y vor UB<sub>2</sub>-U und ZrB<sub>2</sub>-Zr, da Yttrium in der III. Gruppe vor Uran steht und Zirkon erst in der IV. Gruppe folgt. Sind schließlich mehrere Systeme für eine keramische Komponente mit verschiedenen metallischen Komponenten aufgeführt, so bestimmt die Gruppenzugehörigkeit der Metallkomponente im Periodensystem die Aufeinanderfolge, also z. B. in Bild 5 UC-U, UC-Cr,

UC-W, UC-Fe. So viel zur Anordnung der Zustandsdiagramme.

Bei welcher Temperatur die keramische Phase schmilzt oder zerfällt, ist an der Temperaturachse ablesbar. Sie ist bis zum Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt verstärkt gezeichnet. Besitzt die keramische Phase einen Homogenitätsbereich und einen kongruenten Schmelzpunkt bei nichtstöchiometrischer Zusammensetzung, so ist diese Konzentration als linke Begrenzung des Zustands-

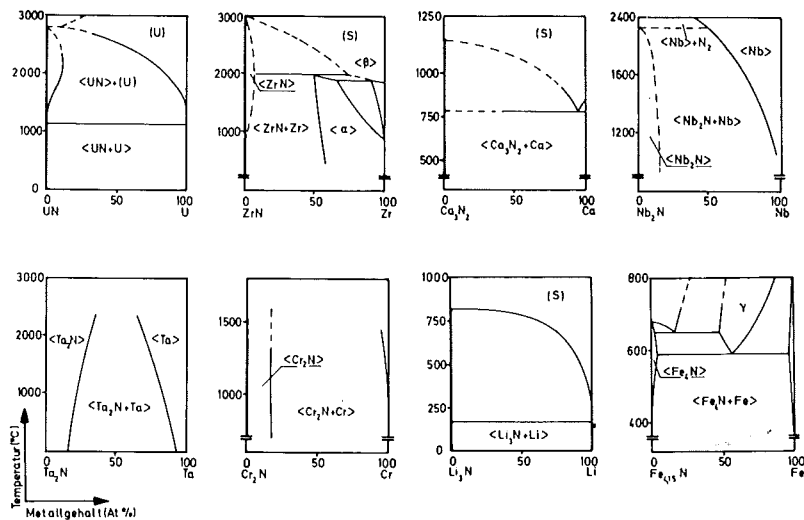


Bild 6. Zustandsdiagramme mit Nitridgecermets 22, 39, 44-48)

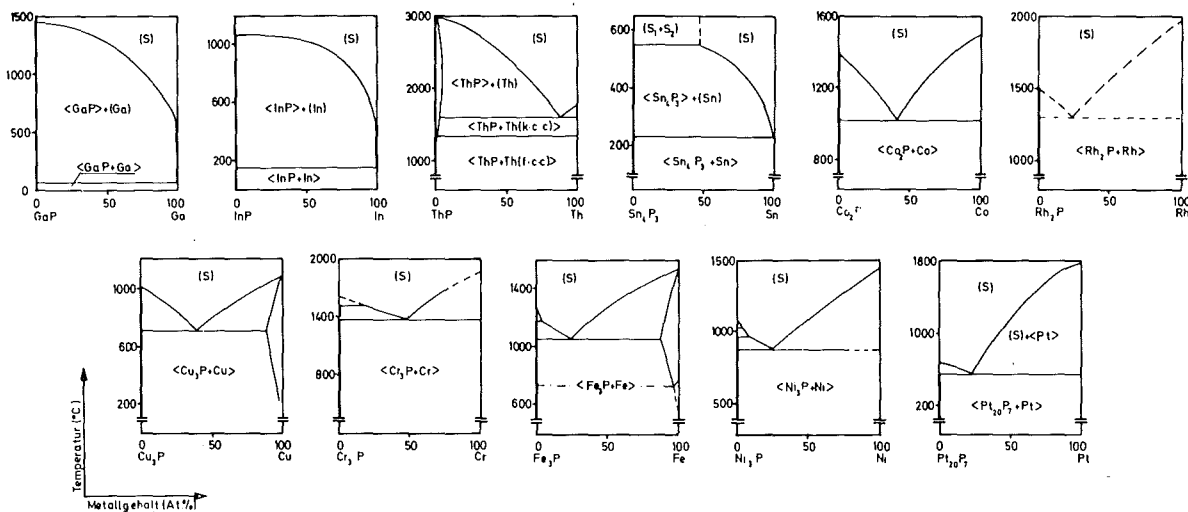


Bild 7. Zustandsdiagramme mit Phosphidcermets <sup>49-61, 101</sup>

diagramms gewählt worden (siehe z. B. Bild 5,  $ZrC_{0,67}$ -Zr oder  $HfC_{0,9}$ -Hf). Die zu den Symbolen gesetzten Klammern entsprechen thermochemischem Brauch [ $\langle \rangle$  fest,  $( )$  flüssig].

Bei der Betrachtung der so zusammengestellten Zustandsdiagramme fällt auf, daß bei solchen mit Oxid-, Sulfid- und Halogenidkomponenten (Bild 8 bis 10) verhältnismäßig häufig der monotektische Typ auftritt, während sonst der eutektische überwiegt. Im Fall der Oxidcermets tritt ein Monotektikum mit einer Ausnahme ( $PbO$ - $Pb$ ) nicht bei Monoxidkomponenten auf, dagegen immer bei Dioxiden als keramische Phase (Bild 8). In Zustandsdiagrammen mit Oxidkomponenten, deren Sauerstoffgehalt zwischen Monoxid und Dioxid liegt, findet sich ein Monotektikum dann, wenn Trimetallsesquioxid auftritt ( $Sn_3O_4$ - $Sn$ ,  $Cr_2O_3$ / $Cr_3O_4$ - $Cr$ ,  $Fe_3O_4$ - $Fe$ , Bild 8). In mehreren Fällen sind die Monotektika entartet, wie z. B. bei einigen Chlorid-

$MgCl_2$ - $Mg$ ,  $ZnCl_2$ - $Zn$ ,  $PbCl_2$ - $Pb$ ,  $AlCl_3$ - $Al$ ) und Oxid-systemen (Bild 8:  $UO_2$ - $Cu$ ,  $UO_2$ - $Mo$ ).

Die Ansätze zur Berechnung von Zustandsdiagrammen aus thermochemischen Daten sind bedeutend erweitert worden <sup>62, 102, 103</sup>. Sie wurden bisher allerdings vorwiegend auf Metall-Metall-Systeme bezogen. Als Beispiel für die Berechnung eines Zustandsdiagramms mit Cermets soll im folgenden der schon länger bekannte Fall des eutektischen Typs behandelt werden. Zum besseren Verständnis wird zunächst das Prinzip der Rechnung noch einmal ausführlich dargestellt. Es bezieht sich auf jenen eutektischen Typ von Zustandsdiagrammen, in dem die Löslichkeit der Komponenten ineinander vernachlässigbar klein ist, d. h. die Komponenten praktisch identisch sind mit den beiden Grenzphasen. Dies ist beispielsweise für die Systeme von Uranmonocarbide mit Chrom oder Eisen der Fall. Die Berechnung beruht auf folgenden Ansätzen:

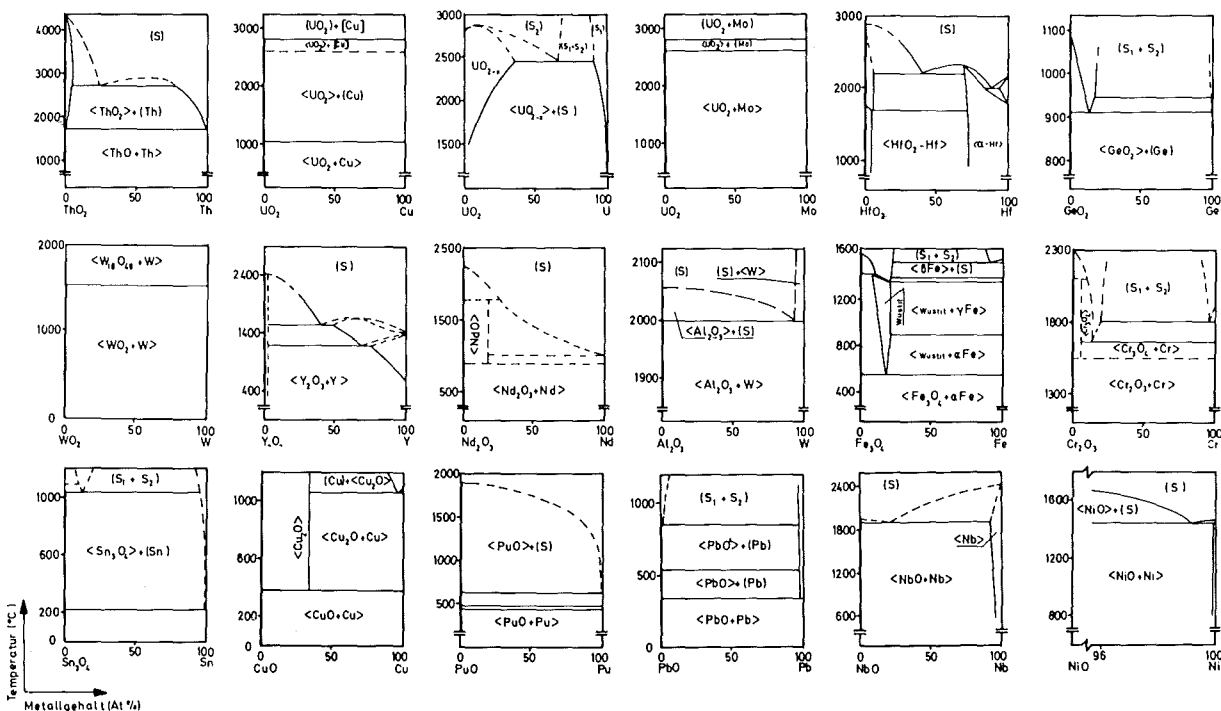


Bild 8. Zustandsdiagramme Oxidcermets <sup>22, 28, 39, 70-83, 101</sup>

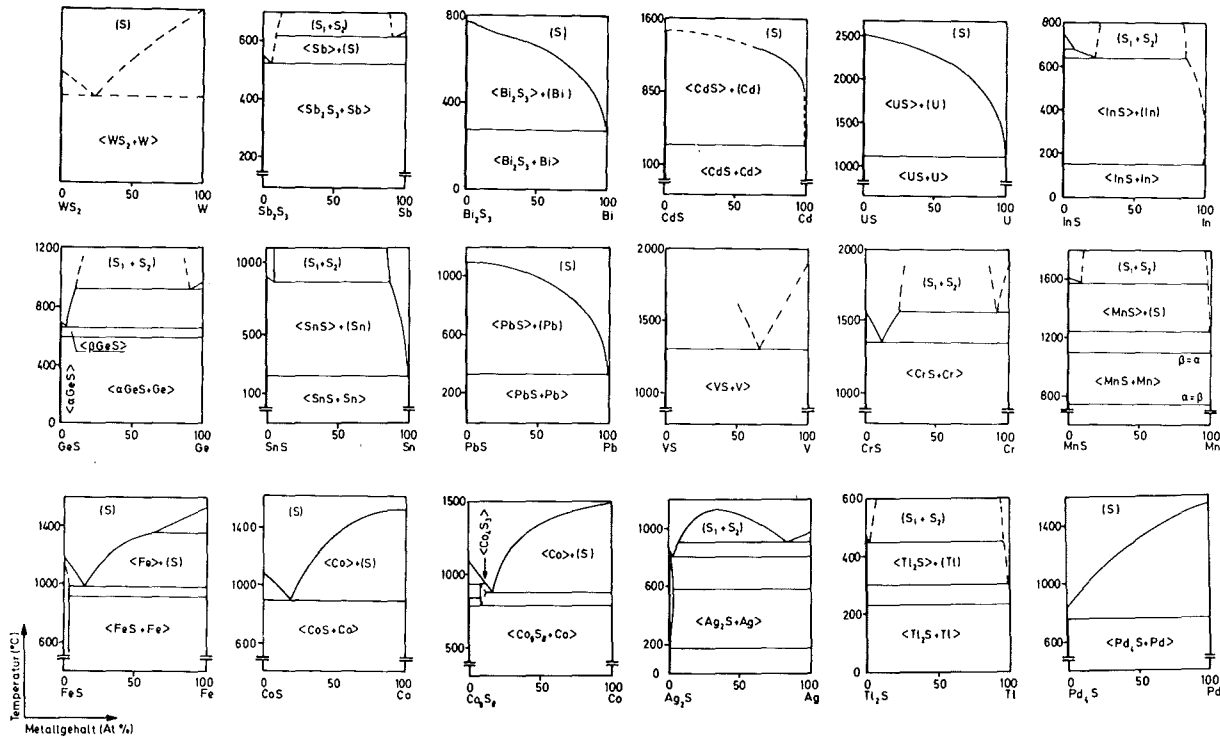


Bild 9. Zustandsdiagramme mit Sulfidcermets <sup>22, 39, 68, 84-97, 101</sup>

Das chemische Potential einer Komponente  $i$  in kondensierten realen Mischungen ist <sup>3-7</sup>)

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln a_i = \mu_{0i} + RT \ln x_i + RT \ln f_i \quad (5)$$

$[\mu_i$  chemisches Potential der Komponente  $i$  in Lösung,  $\mu_{0i}$  chemisches Potential der reinen Komponente  $i$  im selben Aggregatzustand und bei gleicher Temperatur und gleichem Druck wie die Lösung,  $R$  universelle Gaskonstante,  $T$  absolute Temperatur,  $a_i$  Aktivität der

Komponente  $i$  in der Lösung,  $f_i$  Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$  in der Lösung,  $x_i$  Konzentration der Komponente  $i$  in der Lösung.]

Der Index 0 bezieht sich immer auf die Komponenten in reinem Zustand, also z. B.  $\Delta G_0$  ist die freie „Reaktionsenthalpie“ bei Bildung aus den reinen Elementen, genannt freie Bildungsenthalpie.

An der Liquiduskurve sind Flüssigkeit (Phase ') und kristalliner Stoff (Phase '') im Gleichgewichtszustand

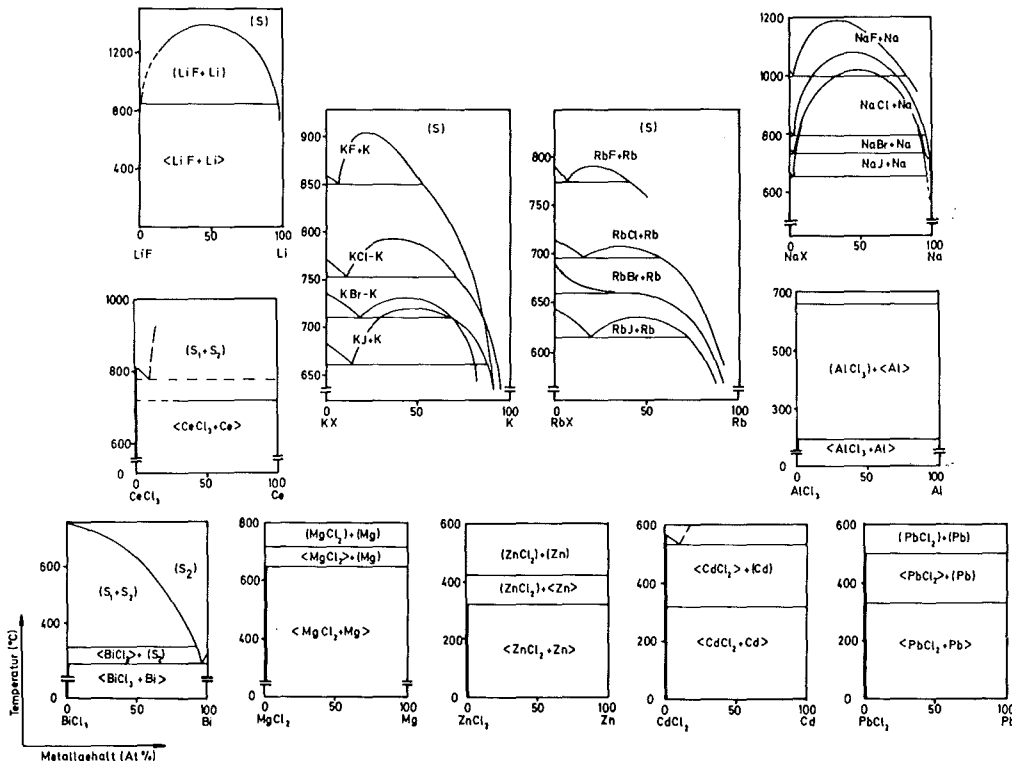


Bild 10. Zustandsdiagramme mit Alkalihalogenid-Cermets <sup>68-87</sup> und <sup>98-101</sup>

und es gilt

$$\mu'_i = \mu''_i$$

bzw. mit Gleichung (5)

$$\ln \frac{x'_i f'_i}{x''_i f''_i} = \frac{\mu''_i - \mu'_i}{RT} \quad (6)$$

Bei konstantem Druck gilt <sup>3, 4)</sup>

$$\left[ \frac{\partial (\mu_{0i}/T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{H_{0i}}{T^2} \quad (7)$$

woraus durch Integration zwischen dem Schmelzpunkt ( $T_{Si}$ ) des reinen Stoffes  $i$  und einer beliebigen

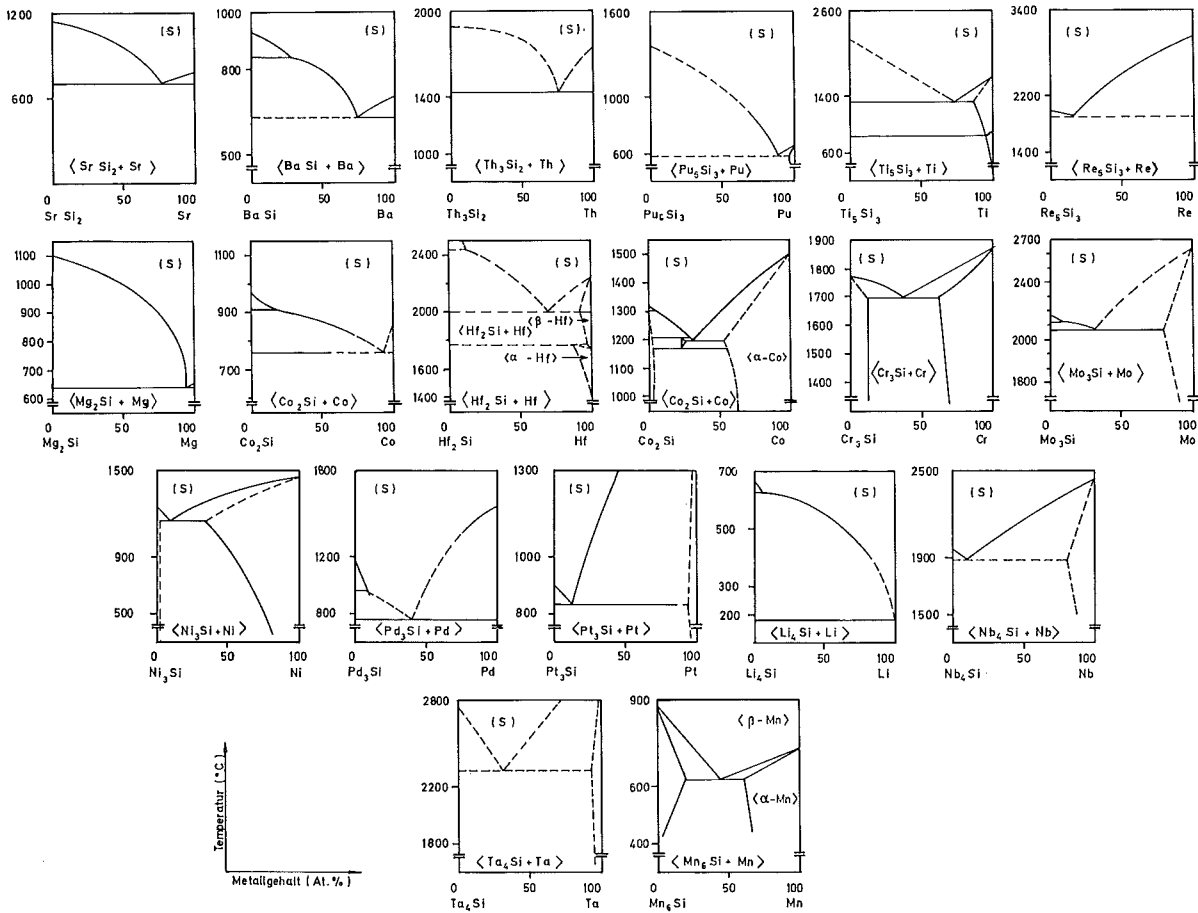


Bild 11. Zustandsdiagramme mit Silicidkombinationen <sup>22, 28, 30)</sup>

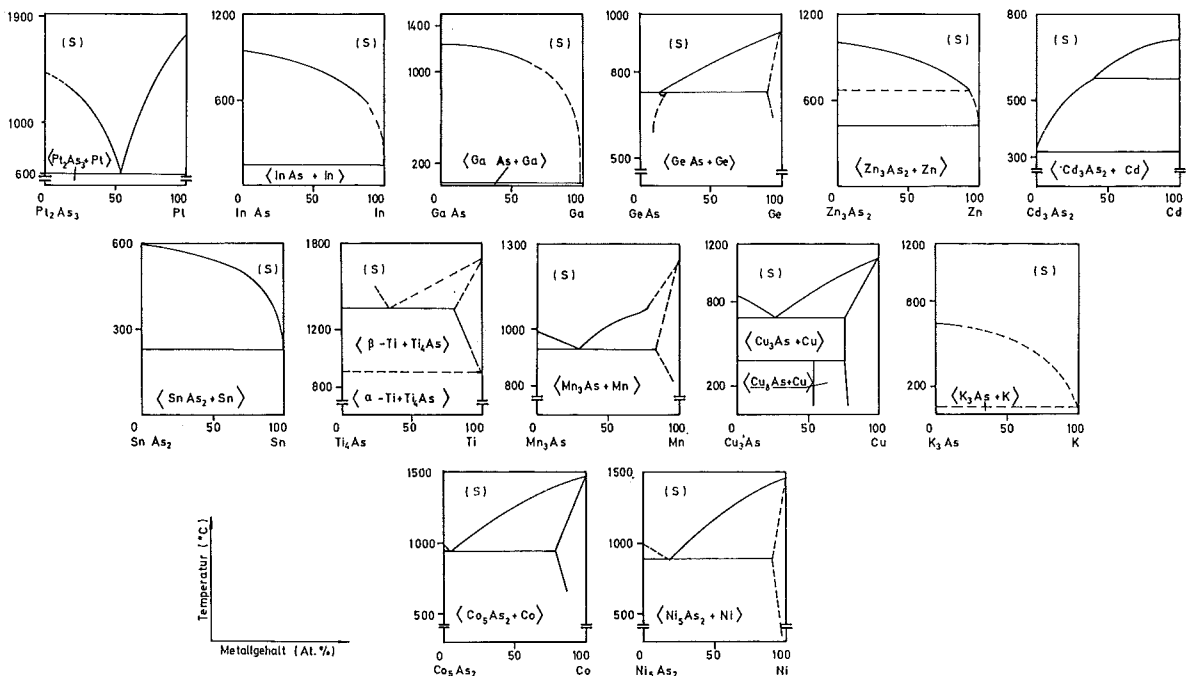


Bild 12. Zustandsdiagramme mit Arsenidkombinationen <sup>22, 28, 30)</sup>

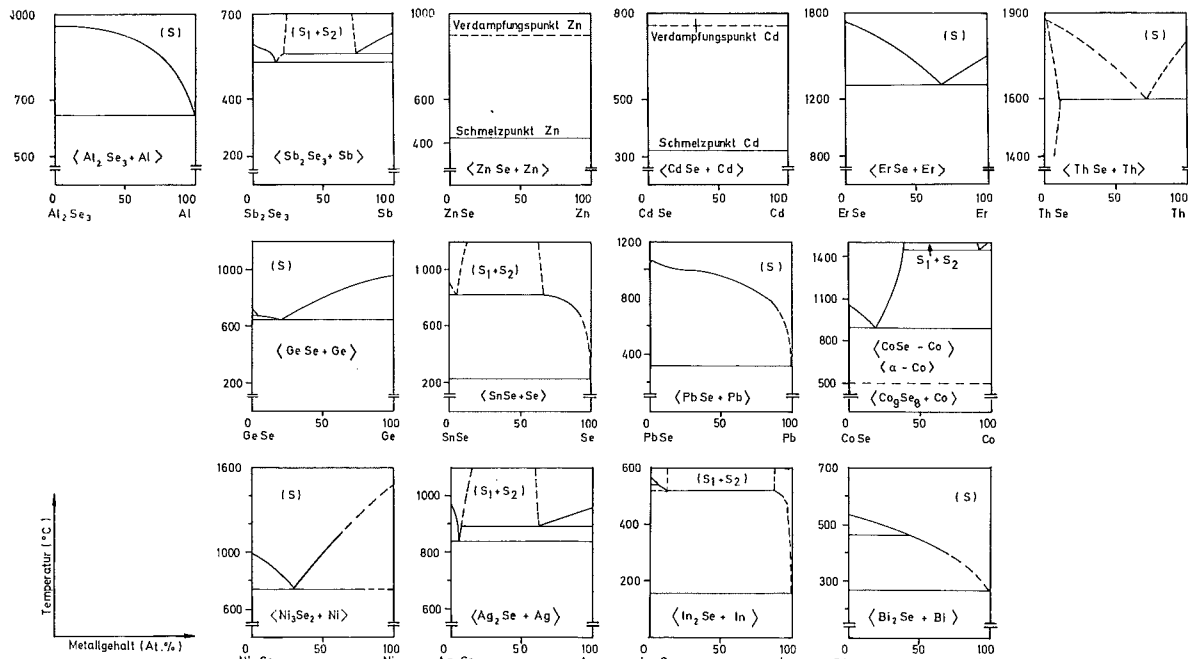


Bild 13. Zustandsdiagramme mit Selenidkombinationen <sup>22, 28, 30)</sup>

Temperatur ( $T$ ) folgt

$$\frac{\mu_{0i}(T)}{T} - \frac{\mu_{0i}(T_{Si})}{T_{Si}} = - \int_{T_{Si}}^T \frac{H_{0i}(T)}{T^2} dT \quad (8)$$

$[H_{0i}(T)]$  = Enthalpie der Komponente  $i$  bei der Temperatur  $T$

Am Schmelzpunkt besteht Gleichgewicht zwischen der reinen flüssigen Komponente  $i$  und ihren Kristallen

$$\mu'_{0i}(T_{Si}) = \mu''_{0i}(T_{Si}) \quad (9)$$

Setzt man Gl. (8) einmal für die flüssige Phase, dann für die feste Phase an, summiert und beachtet Gl. (9),

so erhält man

$$\frac{\mu'_{0i}(T)}{T} - \frac{\mu''_{0i}(T)}{T} = \int_{T_{Si}}^T \frac{H'_{0i} - H''_{0i}}{T^2} dT \quad (10)$$

Aus Gl. (10) mit  $\Delta H_{0i} = H'_{0i} - H''_{0i}$  und Gl. (6) folgt

$$\ln \frac{x'_i f'_i}{x''_i f''_i} = \int_{T_{Si}}^T \frac{\Delta H_{0i}}{R T^2} dT \quad (11)$$

Für ein eutektisches System mit völliger Unlöslichkeit der Komponenten im festen Zustand ist die feste Phase

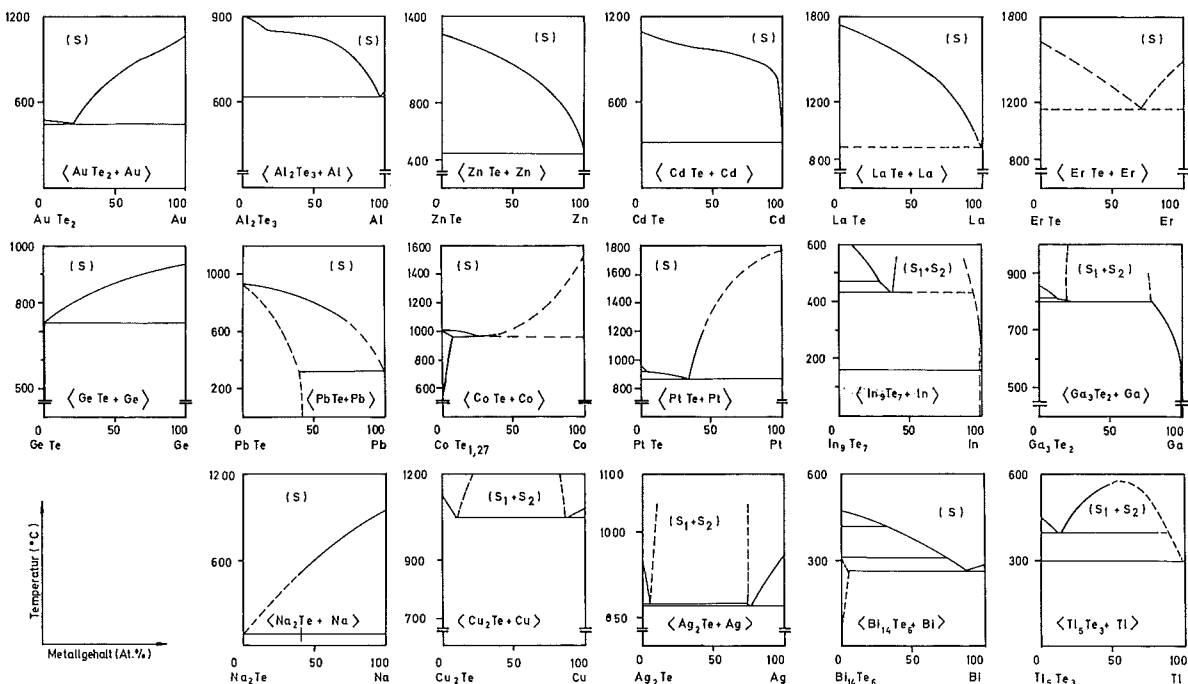


Bild 14. Zustandsdiagramme mit Telluridkombinationen <sup>22, 28, 30)</sup>

immer die reine Komponente, also  $x_i'' f_i'' = 1$  und folglich gilt an der Liquiduskurve

$$\ln(x_i f_i)_{\text{liq}} = \int_{T_{Si}}^T \frac{\Delta H_{0i}}{R T^2} dT \quad (12)$$

Für die Integration dieser Gleichung muß die Temperaturabhängigkeit der Enthalpiedifferenz ( $\Delta H_{0i}$ ) bekannt sein. Sie läßt sich nach der Kirchhoffschen Regel<sup>3, 6)</sup> schreiben

$$\Delta H_{0i}(T) = \Delta H_{0i}(T_{Si}) + \int_{T_{Si}}^T (C_{p \text{ flüssig}} - C_{p \text{ fest}})_i dT \quad (13)$$

[ $\Delta H_{0i}(T_S)$  = Schmelzwärme der reinen Komponente  $i$ ;  $C_p$  = Wärmekapazität der Komponente  $i$  im reinen flüssigen bzw. festen Zustand.]

Im allgemeinen darf der Ausdruck

$$\Delta C_p = C_{p \text{ flüssig}} - C_{p \text{ fest}} \quad (14)$$

für das Temperaturintervall zwischen eutektischer Temperatur und Schmelzpunkt der reinen Komponente als konstant angesehen werden. Ist diese Näherung in besonderen Fällen nicht hinreichend, so kann der Ausdruck (14) durch eine Reihenentwicklung als Temperaturfunktion dargestellt werden<sup>6)</sup>. Bei konstantem Ausdruck (14) folgt mit Gl. (13) aus Gl. (12)

$$-\ln(x_i f_i)_{\text{liq}} = \frac{\Delta H_{0i}(T_{Si})}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Si}} \right) + \frac{\Delta C_{p0i}}{R} \int \left( \ln \frac{T_S}{T} + 1 - \frac{T_S}{T} \right) \quad (15)$$

Dies ist die allgemeinste Beziehung zur Berechnung der Liquiduslinie in einem eutektischen System ohne Randlöslichkeit. Gleichung (15) vereinfacht sich zu

$$-\ln(x_i f_i)_{\text{liq}} = \frac{\Delta H_{0i}(T_{Si})}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Si}} \right) \quad (16)$$

mit der Annahme, die Schmelzwärme sei völlig temperaturunabhängig, s. Gl. (13), und zu

$$-\ln x_i_{\text{liq}} = \frac{\Delta H_{0i}(T_{Si})}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Si}} \right) \quad (17)$$

für ideale Mischung in der Schmelze (Schröder-van-Laar-Beziehung). Dann ist die Liquidustemperatur

$$T_{\text{liq}} = \frac{T_{Si} \Delta H_{0i}(T_{Si})}{\Delta H_{0i}(T_{Si}) - R T_{Si} \ln x_i_{\text{liq}}} \quad (18)$$

Nach Gl. (18) kann die Liquiduskurve errechnet werden, ausgehend einmal von der keramischen Komponente, dann von der metallischen Komponente. Dort, wo die so berechneten Liquiduskurven sich einander schneiden, also für  $T_{\text{liq Keramik}} = T_{\text{liq Metall}}$ , liegt der eutektische Punkt. In Bild 5 sind für die Systeme von Uranmonocarbide mit Chrom und Eisen so berechnete Liquiduskurven mit gemessenen verglichen<sup>15)</sup>. Die gute Übereinstimmung zeigt, daß die gemachten Voraussetzungen

- a) ideale Mischung in der Schmelze,
- b) Unlöslichkeit der Komponenten im festen Zustand und
- c) Temperaturunabhängigkeit der Schmelzwärme

in diesen Fällen offenbar weitgehend erfüllt sind. Sind die Annahmen a) und c) nicht erfüllt, so kann versucht werden, mit Gl. (15) zu rechnen, wofür allerdings Aktivitätskoeffizienten und Wärmekapazitäten bekannt sein müßten.

Die Entscheidung, ob eine Cermetkombination instabil ist, kann immer dann eindeutig getroffen werden, wenn das zugehörige Zustandsdiagramm vollständig be-

kannt ist. Das ist jedoch, insbesondere bei Mehrkomponentensystemen, häufig nicht der Fall. Beruht die Instabilität auf der chemischen Reaktion der Komponenten, so läßt sie sich thermochemisch mit Hilfe der vielfach bekannten freien Reaktionsenthalpien für die Ausgangskomponenten der instabilen Cermetkombination und die Phasen der möglichen stabilen Reaktionsprodukte abschätzen. Dies soll abschließend an dem Beispiel der Cermetkombination Zementit( $\text{Fe}_3\text{C}$ )-Uran erläutert werden.

Ein Vergleich der Temperaturfunktionen der freien Bildungsenthalpien aller möglichen Zweistoffverbindungen nach Bild 15 ergibt, daß  $\text{Fe}_3\text{C}$ -U-Cermets instabil sind. Alle möglichen Reaktionsprodukte ergeben sich aus den bekannten binären Randsystemen des Dreistoffsystems Uran-Kohlenstoff-Eisen. In Bild 15 sind die

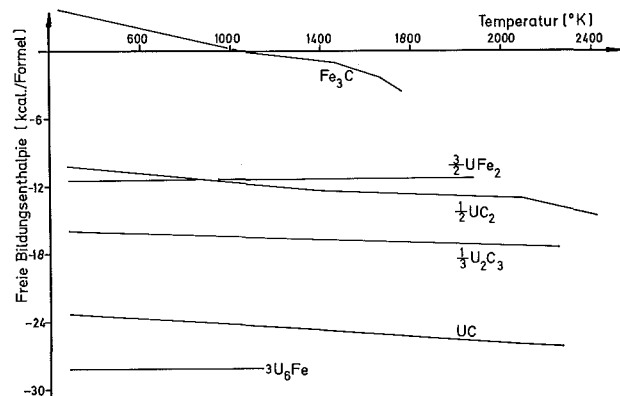


Bild 15. Freie Bildungsenthalpien der möglichen Reaktionsprodukte von  $\text{Fe}_3\text{C}$ -U-Cermets

Werte der freien Bildungsenthalpien auf stöchiometrischen Umsatz bezogen. Bei den freien Reaktionsenthalpien ist deren Konzentrationsabhängigkeit mit in Betracht zu ziehen. Schließt man Vierphasengleichgewichte und höhere als binäre Phasen zunächst aus, so lassen sich die aus der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -U-Reaktion resultierenden Kombinationen wie folgt abschätzen: Die 8 Randphasen ergeben nach Gl. (2) 56 dreiphasige Kombinationen:

C- $\text{Fe}_3\text{C}$ -U $\text{Fe}_2$	C- $\text{Fe}_3\text{C}$ -U $_6\text{Fe}$	C-Fe-U $\text{Fe}_2$
C-Fe-U $_6\text{Fe}$	<u>C-Fe-U</u>	C-Fe-UC
C-Fe-U $_2\text{C}_3$	C-U $\text{Fe}_2$ -U $_6\text{Fe}$	C-U $\text{Fe}_2$ -U
C-U $\text{Fe}_2$ -UC	C-U $\text{Fe}_2$ -U $_2\text{C}_3$	C-U $_6\text{Fe}$ -U
C-U $_6\text{Fe}$ -UC	C-U $_6\text{Fe}$ -U $_2\text{C}_3$	$\text{Fe}_3\text{C}$ -Fe-UC
$\text{Fe}_3\text{C}$ -Fe-U $_2\text{C}_3$	Fe-U $\text{Fe}_2$ -UC	Fe-U $\text{Fe}_2$ -U $_2\text{C}_3$
U $\text{Fe}_2$ -U $_6\text{Fe}$ -UC	U $\text{Fe}_2$ -U $_6\text{Fe}$ -U $_2\text{C}_3$	U $_6\text{Fe}$ -U-UC
U $_6\text{Fe}$ -U-U $_2\text{C}_3$	Fe $_3\text{C}$ -U $\text{Fe}_2$ -UC	Fe $_3\text{C}$ -U $\text{Fe}_2$ -U $_2\text{C}_3$
Fe-U $_6\text{Fe}$ -UC	Fe-U $_6\text{Fe}$ -U $_2\text{C}_3$	U $\text{Fe}_2$ -U-UC
U $\text{Fe}_2$ -U-U $_2\text{C}_3$	U $\text{Fe}_2$ -UC-U $_2\text{C}_3$	U $_6\text{Fe}$ -UC-U $_2\text{C}_3$
Fe $_3\text{C}$ -U $_6\text{Fe}$ -UC	Fe $_3\text{C}$ -U $_6\text{Fe}$ -U $_2\text{C}_3$	Fe-U-UC
Fe-U-U $_2\text{C}_3$	Fe-UC-U $_2\text{C}_3$	(C- $\text{Fe}_3\text{C}$ -U)
(C- $\text{Fe}_3\text{C}$ -UC)	(C- $\text{Fe}_3\text{C}$ -Fe)	(C- $\text{Fe}_3\text{C}$ -U $_2\text{C}_3$ )
(C-U-UC)	(C-U-U $_2\text{C}_3$ )	(C-UC-U $_2\text{C}_3$ )
( $\text{Fe}_3\text{C}$ -Fe-U $\text{Fe}_2$ )	( $\text{Fe}_3\text{C}$ -Fe-U $_6\text{Fe}$ )	( $\text{Fe}_3\text{C}$ -Fe-U)
( $\text{Fe}_3\text{C}$ -U $\text{Fe}_2$ -U $_6\text{Fe}$ )	(Fe-U $\text{Fe}_2$ -U)	(U $\text{Fe}_2$ -U $_6\text{Fe}$ -U)
(U-UC-U $_2\text{C}_3$ )	( $\text{Fe}_3\text{C}$ -U $\text{Fe}_2$ -U $_6\text{Fe}$ )	( $\text{Fe}_3\text{C}$ -U $\text{Fe}_2$ -U)
(Fe-U $_6\text{Fe}$ -U)	( $\text{Fe}_3\text{C}$ -U $_6\text{Fe}$ -U)	( $\text{Fe}_3\text{C}$ -U-UC)
( $\text{Fe}_3\text{C}$ -U-U $_2\text{C}_3$ )	( $\text{Fe}_3\text{C}$ -UC-U $_2\text{C}_3$ )	

Von diesen scheiden die eingeklammerten aus, da ihre möglichen Dreiphasenfelder nicht im  $\text{Fe}_3\text{C}$ -U-Schnitt liegen (siehe Bild 2). Die möglichen zweiphasigen Folgekombinationen aus der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -U-Reaktion liegen an den Schnittpunkten (1–8) in Bild 2. Bei der Konzentration des Schnittpunktes 1 kann die zweiphasige U $_6\text{Fe}$ -UC-Kombination entstehen oder eine jener dreiphasigen Kombinationen, in deren Feld der Punkt 1 gemäß

seiner Konzentration liegt. In Tabelle I sind für diesen und die sieben anderen Punkte die möglichen Reaktionsproduktkombinationen angegeben. Mit Hilfe der freien Bildungsenthalpien der beteiligten Carbide und intermetallischen Verbindungen und unter Berücksichti-

gung der durch die Reaktionsgleichungen gegebenen Konzentrationsverhältnisse lassen sich die freien Reaktionsenthalpien für alle Kombinationen errechnen. Die Berechnung wurde mit den entsprechenden Werten der freien Bildungsenthalpien (bei 1000 °K in kcal/mol:

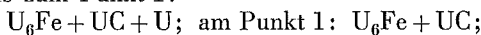
**Tabelle I**  
Freie Reaktionsenthalpien für die instabile Cermetkombination Zementit-Uran

Punkt Nr. in Bild 2	Ausgangsmischung	mögliche Reaktionsproduktkombinationen	freie Reaktionsenthalpie (kcal/Formelumsatz)	Punkt Nr. in Bild 2	Ausgangsmischung	mögliche Reaktionsproduktkombinationen	freie Reaktionsenthalpie (kcal/Formelumsatz)
1	Fe <sub>3</sub> C+19 U	3 U <sub>6</sub> Fe+UC	-51,7	5	Fe <sub>3</sub> C+13/6 U	101/36 Fe+7/36 U <sub>6</sub> Fe+UC	-25,4
		C+3/2 UFe <sub>2</sub> +17,5 U	-12,0			11/4 Fe+1/4 U <sub>6</sub> Fe	-19,1
		C+3 U <sub>6</sub> Fe+U	-28,6			+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	
		3 U <sub>6</sub> Fe+1/3 U+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-45,5			101/114 Fe <sub>3</sub> C+13/38 U <sub>6</sub> Fe	- 5,9
		3/2 UFe <sub>2</sub> +16,5 U+UC	-35,1			+13/114 UC	
		3/2 UFe <sub>2</sub> +101/6 U	-28,4			99/112 Fe <sub>3</sub> C+39/112 U <sub>6</sub> Fe	- 5,2
		+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>				+13/336 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	
3 Fe+18 U-UC	-23,5	3 Fe+7/6 U+UC	-23,6				
3 Fe+55/3 U+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-16,9	3 Fe+3/2 U+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-16,9			2/3 Fe+7/6 Fe <sub>2</sub> +UC	-32,5
2	Fe <sub>3</sub> C+56/3 U	1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> +3 U <sub>6</sub> Fe	-45,1	6	Fe <sub>3</sub> C+3/2 U	C+3/2 UFe <sub>2</sub>	-12,0
		C+3/2 UFe <sub>2</sub> +103/6 U	-12,0			1/12 C+11/12 Fe <sub>3</sub> C	- 2,4
		C+3 U <sub>6</sub> Fe+2/3 U	-28,6			+1/4 U <sub>6</sub> Fe	
		1/3 C+3 U <sub>6</sub> Fe+2/3 UC	-44,0			C+11/4 Fe+1/4 U <sub>6</sub> Fe	- 2,8
		1/33 UFe <sub>2</sub> +97/33 U <sub>6</sub> Fe+UC	-51,4			2 Fe+1/2 UFe <sub>2</sub> +UC	-27,4
		1/18 Fe+53/18 U <sub>6</sub> Fe+UC	-51,2			8/6 Fe+5/6 UFe <sub>2</sub> +1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-23,3
		3/2 UFe <sub>2</sub> +97/6 U+UC	-35,1			2/5 Fe <sub>3</sub> C+9/10 UFe <sub>2</sub>	-21,1
		3/2 UFe <sub>2</sub> +99/6 U+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-28,4			+3/5 UC	
		1/57 Fe <sub>3</sub> C+56/19 U <sub>6</sub> Fe	-50,8			4/13 Fe <sub>3</sub> C+27/26 UFe <sub>2</sub>	-19,7
		+56/57 UC				+3/13 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	
3 Fe+53/3 U+UC	-23,6	35/12 Fe+1/12 U <sub>6</sub> Fe+UC	-24,3				
3 Fe+54/3 U+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-16,9	103/36 Fe+5/36 U <sub>6</sub> Fe	-18,2				
3	Fe <sub>3</sub> C+18 U	C+3 U <sub>6</sub> Fe	-28,7	7	Fe <sub>3</sub> C+U	UC+3 Fe	-23,6
		C+3/2 UFe <sub>2</sub> +16,5 U	-12,0			2/3 C+1/3 Fe <sub>3</sub> C+UFe <sub>2</sub>	- 8,0
		1/11 UFe <sub>2</sub> +31/11 U <sub>6</sub> Fe+UC	-50,7			1/18 C+17/18 Fe <sub>3</sub> C	- 1,6
		1/6 Fe+17/6 U <sub>6</sub> Fe+UC	-50,2			+1/6 U <sub>6</sub> Fe	
		1/9 Fe+26/9 U <sub>6</sub> Fe	-44,0			C+Fe+UFe <sub>2</sub>	- 8,2
		+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>				C+17/6 Fe+1/6 U <sub>6</sub> Fe	- 2,1
		3/2 UFe <sub>2</sub> +15,5 U+UC	-35,1			7/3 Fe+1/3 UFe <sub>2</sub> +1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-19,4
		3/2 UFe <sub>2</sub> +95/5 U+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-28,4			3/5 Fe <sub>3</sub> C+3/5 UFe <sub>2</sub> +2/5 UC	-14,0
		1/19 Fe <sub>3</sub> C+54/19 U <sub>6</sub> Fe	-49,0			7/13 Fe <sub>3</sub> C+9/13 UFe <sub>2</sub>	-13,1
		+18/19 UC				+2/13 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	
1/28 Fe <sub>3</sub> C+81/28 U <sub>6</sub> Fe	-43,5	53/18 Fe+1/18 U <sub>6</sub> Fe	-17,4				
+9/28 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>		+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>					
3 Fe+17 U+UC	-23,6	18/19 Fe <sub>3</sub> C+3/19 U <sub>6</sub> Fe	- 2,7				
3 Fe+52/3 U+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-16,9	+1/19 UC					
4	Fe <sub>3</sub> C+5/2 U	UC+3/2 UFe <sub>2</sub>	-35,1	8	Fe <sub>3</sub> C+2/3 U	53/56 Fe <sub>3</sub> C+9/56 U <sub>6</sub> Fe	- 2,4
		5/36 C+31/36 Fe <sub>3</sub> C	- 4,0			+1/56 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	
		+5/12 U <sub>6</sub> Fe				3 Fe+1/3 U+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-16,9
		C+31/12 Fe+5/12 U <sub>6</sub> Fe	- 4,4			1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> +3 Fe	-16,9
		C+31/22 UFe <sub>2</sub> +2/11 U <sub>6</sub> Fe	-13,0			4/9 C+5/9 Fe <sub>3</sub> C+2/3 UFe <sub>2</sub>	- 5,3
		C+3/2 UFe <sub>2</sub> +U	-12,0			1/27 C+26/27 Fe <sub>3</sub> C	- 1,1
		97/66 UFe <sub>2</sub> +2/33 U <sub>6</sub> Fe	-28,8			+1/9 U <sub>6</sub> Fe	
		+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>				C+5/3 Fe+2/3 UFe <sub>2</sub>	- 5,6
		11/4 Fe+1/4 U <sub>6</sub> Fe+UC	-25,9			C+26/9 Fe+1/9 U <sub>6</sub> Fe	- 1,5
		97/6 Fe+11/36 U <sub>6</sub> Fe	-19,8			1/3 C+3 Fe+2/3 UC	-15,9
+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>		1/3 Fe <sub>3</sub> C+2 Fe+2/3 UC	-15,7				
3/2 UFe <sub>2</sub> +1/3 U+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-28,4	11/15 Fe <sub>3</sub> C+2/5 UFe <sub>2</sub>	- 9,4				
33/38 Fe <sub>3</sub> C+15/38 U <sub>6</sub> Fe	- 6,8	+4/15 UC					
+5/38 UC		9/13 Fe <sub>3</sub> C+6/13 UFe <sub>2</sub>	- 8,7				
97/112 Fe <sub>3</sub> C+45/112 U <sub>6</sub> Fe	- 6,0	+4/39 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>					
+5/112 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>		55/57 Fe <sub>3</sub> C+2/19 U <sub>6</sub> Fe	- 1,8				
3 Fe+3/2 U+UC	-23,6	+2/57 UC					
3 Fe+11/6 U+1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-16,9	27/28 Fe <sub>3</sub> C+3/28 U <sub>6</sub> Fe	- 1,6				
5	Fe <sub>3</sub> C+13/6 U	1/3 U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> +3/2 UFe <sub>2</sub>	-28,4				
		13/108 C+95/108 Fe <sub>3</sub> C	- 3,4				
		+13/36 U <sub>6</sub> Fe					
		C+95/36 Fe+13/36 U <sub>6</sub> Fe	- 3,8				
		C+95/66 UFe <sub>2</sub> +4/33 U <sub>6</sub> Fe	-12,7				
		C+3/2 UFe <sub>2</sub> +2/3 U	-12,0				
		1/3 C+3/2 UFe <sub>2</sub> +2/3 UC	-27,4				

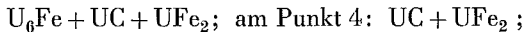


$\text{Fe}_3\text{C} = +0,46$ ;  $\text{UC} = -23,1$ ;  $\text{U}_2\text{C}_3 = -49,3$ ;  $\text{UFe}_2 = -7,7$ ;  $\text{U}_6\text{Fe} = 9,4$ <sup>16, 104</sup> durchgeführt. Ihre Resultate sind in der letzten Spalte von Tab. I wiedergegeben. Die instabile Cermetkombination führt danach im betrachteten Temperaturbereich (wegen  $\text{UC}_2$ -Bildung  $>1300^\circ\text{C}$ ) je nach Konzentration der  $\text{Fe}_3\text{C}$ - und U-Komponente zu den stabilen Folgekombinationen (siehe Bild 2 und 15):

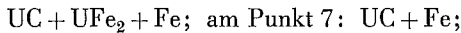
Bis zum Punkt 1:



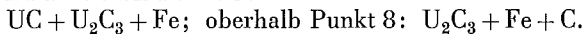
von Punkt 1 bis Punkt 4:



von Punkt 4 bis Punkt 7:



von Punkt 7 bis Punkt 8:



Auf die Unsicherheiten solcher Abschätzungen wegen der Streubereiche bei den freien Bildungsenthalpien wird in einer anderen Arbeit eingegangen<sup>16)</sup>.

Herrn G. Reiser sei für die Mitwirkung an dieser Arbeit gedankt.

#### Schrifttum

- 1) G. Petzow, N. Claussen und H. E. Exner: Z. Metallkde. **59** (1968)
- 2) K. Schröder und G. und R. Reissig: *Mathematik für die Praxis*. Kap. 6. Verlag H. Deutsch, Frankfurt-Zürich 1964
- 3) G. Kortüm: *Einführungen in die chemische Thermodynamik*. Verlag Chemie, Weinheim 1960
- 4) R. Haase: *Thermodynamik der Mischphasen*. Springer-Verlag, Berlin 1956
- 5) O. Knacke und H. Lydtin: *Rechenbeispiele zur physikalischen Chemie metallurgischer Reaktionen*. Verlag Mayer, Aachen 1963
- 6) J. Prigogine und R. Defay: *Chemische Thermodynamik*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962
- 7) O. Kubaschewsky, E. L. Evans und C. B. Alcock: *Metallurgical thermochemistry*, 4. Aufl. Pergamon Press, London 1967
- 8) F. Thümler: Ber. Dt. Keram. Ges. **46** (1969)
- 9) J. R. Tinklepaugh und W. B. Crandall: *Cermets*. Reinhold Publ. Corp., New York 1960
- 10) R. Kieffer, E. Eipeltauer und E. Gugel: Ber. Dt. Keram. Ges. **46** (1969)
- 11) Deutscher Normenausschuß, DIN-Entwurf 30 900, 1970
- 12) G. Ondracek, B. Leder und C. Politis: *Prakt. Metallogr.* **5** (1968)
- 13) A. Jesse und G. Ondracek: KFK 845, Kap. 6, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1969
- 14) F. N. Rhines: *Phase diagrams in metallurgy*. McGraw-Hill Book Co., New York 1956
- 15) G. Ondracek und K. Šplichal: Proc. III. Internat. Pulvermetallurgiekonferenz, Karlsbad 1970 (Bd. II, Teil 2)
- 16) G. Ondracek: Sprechsaal/mr+v, demnächst
- 17) G. Jangg und Mitarb.: Ber. Dt. Keram. Ges. **47** (1970)
- 18) L. Kaufmann, in: P. S. Rudman, J. Stringer und R. J. Joffe: *Phase stability in metals and alloys*. McGraw-Hill Book Co., New York 1967
- 19) F. H. Spedding und A. H. Daane: *The rare earths*. New York 1961
- 20) R. W. Johnson und A. H. Daane: J. Phys. Chem. **65** (1961)
- 21) B. W. Howlett: J. Inst. Metals **88** (1959/60)
- 22) R. P. Elliott: *Constitution of binary alloys*. London 1965
- 23) P. Ehrlich: Z. anorg. Chem. **259** (1945)
- 24) E. W. Glaser und B. Post: Trans. AIME **197** (1953)
- 25) H. Nowotny, E. Rudy und F. Benesovsky: Radex-Rundsch. **6** (1960)
- 26) H. Nowotny, F. Benesovsky und R. Kieffer: Z. Metallkde. **50** (1959)
- 27) H. Nowotny und Mitarb.: Monatsh. Chemie **89** (1958)
- 28) F. A. Shunk: *Constitution of binary alloys*. London 1969
- 29) G. Hannesen: Z. anorg. Chemie **88** (1914)
- 30) P. T. Kolomytsev: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **130** (1960)
- 31) P. T. Kolomytsev: Irv. Akad. Nauk. SSSR, Metri Toplivo **3** (1960)
- 32) F. H. Spedding, K. Gschneider und A. H. Daane: Trans. AIME **215** (1959)
- 33) P. J. Fedorov: J. Chinese Chem. Soc. **23** (1957)
- 34) F. A. Rough und A. A. Bauer: BMI-1300, 1958
- 35) G. Briggs und Mitarb.: Trans. Brit. Ceram. Soc. **62** (1963)
- 36) R. T. Dollhoff: NADD Techn. Report 60-143 Pt. I, 1960
- 37) R. N. R. Mulford und F. H. Ellinger: *Plutonium*. London 1961
- 38) A. J. Evstuyukkin: *High purity metals and alloys*. Transl. Consult. Bur., New York 1967
- 39) M. Hansen: *Constitution of binary alloys*. London 1958
- 40) E. K. Storms und R. J. McNeal: J. Phys. Chem. **66** (1962)
- 41) F. C. Kelley: Trans. ASST **19** (1932)
- 42) E. Rudy, S. Windisch und J. A. Chang: AFML-TR-65-2 (AD-463 558), 1965
- 43) R. V. Sari und R. T. Dollhoff: AD 277 794, 1962
- 44) R. F. Domagala, D. J. McPherson und M. Hansen: Trans. AIME **206** (1956)
- 45) J. Bugl und A. A. Bauer: J. Amer. Ceram. Soc. **47** (1964)
- 46) K. A. Bolskakov, P. J. Federov und L. Stepanina: Trv. Vysshikk. Uchebn. Zavedemié Trvetu., Met. **4** (1959)
- 47) R. P. Elliott und Komjathy: *Colombium metallurgy*. New York 1969
- 48) E. Gebhardt, H. D. Seghezzi und E. Fromm: Z. Metallkde. **52** (1961)
- 49) W. Biltz und Mitarb.: Z. anorg. Chem. **223** (1935)
- 50) L. Guillet: Rev. met. **2** (1906)
- 51) R. Vogel und G. W. Karsten: Arch. Eisenhüttenwes. **12** (1939)
- 52) J. E. Stead: J. Iron Steel Inst. **58** (1900)
- 53) J. Koenemann und A. G. Metcalfe: Trans. AIME **212** (1958)
- 54) D. Zembczuzny und J. Schepelow: Z. anorg. Chem. **64** (1909)
- 55) M. Zumbusch: Z. anorg. Chem. **243** (1940)
- 56) G. Wiehage, F. Weibke und W. Biltz: Z. anorg. Chem. **228** (1936)
- 57) A. C. Vivian: J. Inst. Metals **23** (1920)
- 58) C. A. Jarovsky und R. Benz: J. Nucl. Mat. **23** (1967)
- 59) A. G. Kelyznzhnaya, S. K. Polnshina und D. N. Tretyakov: Zhur. Neorg. Khim. **9** (1964)
- 60) A. J. Nashelskii, V. Z. Ostrovskaya und S. V. Jakobson: Zh. Fiz. Khim. **38** (1964)
- 61) B. Giessen und R. Vogel: Z. Metallkde. **50** (1959)
- 62) O. Kubaschewsky: Proc. IAEA-Symp., SM 98/101, Wien 1968
- 63) G. W. Melors und S. Senderoff: J. Phys. Chem. **63** (1959)
- 64) A. P. Palkin und V. T. Redchenko: Zhur. Neorg. Khim. **1** (1956)
- 65) A. P. Palkin und Belousov: Zhur. Neorg. Khim. **2** (1957)
- 66) E. J. Elagina und A. P. Palkin: Zhur. Neorg. Khim. **1** (1956)
- 67) S. J. Josin und Mitarb.: J. Phys. Chem. **63** (1959)
- 68) P. Asanti und E. J. Kohlmeyer: Z. anorg. Chem. **265** (1951)
- 69) M. H. Rand und O. Kubaschewsky: *The thermochemical properties of uranium compounds*. Oliver and Boyd, Edinburgh 1963
- 70) E. Rudy und P. Stecher: J. Less Common Metals **5** (1963)
- 71) B. Phillips und L. L. J. Chang: Trans. AIME **230** (1964)
- 72) G. Ondracek und B. Kanellakopoulos: J. Nucl. Mat. **29** (1969)
- 73) R. Benz: J. Nucl. Mat. **29** (1969)
- 74) R. B. Sosman: Trans. Brit. Ceram. Soc. **54** (1955)
- 75) E. S. Candidus und D. Tuomi: J. Chem. Phys. **23** (1955)
- 76) E. Gebhardt und G. Ondracek: J. Nucl. Mat. **13** (1964)

- 77) A. J. Kazuroff und L. N. Grossmann: IAEA-Proc. Thermodyn. of Nucl. Mat., SM-98-39, 1967
- 78) R. C. Tucker, E. D. Gibson und R. M. Carlson: Met. Soc. AIME, Spec. Report 13 (1964)
- 79) B. Love: WADD Techn. Rept., 1961
- 80) H. Spandau und E. J. Kohlmeyer: Z. Metallkde. **40** (1949)
- 81) T. D. Chikalla, C. E. McNeilly und R. E. Skavdahl: J. Nucl. Mat. **12** (1964)
- 82) R. P. Elliott: Trans. ASM **52** (1969)
- 83) Bogatskii: Zhur. Obshchii Khim. **21** (1951)
- 84) R. Vogel und W. V. Mässenhausen: Z. Metallkde. **41** (1950)
- 85) R. Vogel und H. H. Weizenkorn: Arch. Eisenhüttenwes. **32** (1961)
- 86) H. H. Woodbury: J. Phys. Chem. Solids **24** (1963)
- 87) F. M. Jaeger: Akad. Amsterdam Verlag **20** (1911/12)
- 88) E. D. Cater: ANL-6140, 1960
- 89) M. F. Stubbs und J. A. Schufle: J. Amer. Chem. Soc. **74** (1952)
- 90) C. H. Lin, A. S. Pashinkon und A. V. Novoselova: Dokl. Akad. Nauk SSSR **151** (1963)
- 91) R. Vogel und W. Hotop: Arch. Eisenhüttenwes. **11** (1937/38)
- 92) Kulleried und H. S. Joder: Econ Geol. **54** (1959)
- 93) K. Friedrich und A. Leronx: Metallurgie **2** (1905)
- 94) W. Biltz und A. Köcher: Z. anorg. Chem. **241** (1939)
- 95) R. Vogel und R. Reinbach: Arch. Eisenhüttenwes. **11** (1938)
- 96) K. Friedrich: Metallurgie **5** (1908)
- 97) H. Pilabon: C. R. **145** (1907)
- 98) M. A. Bredig und H. R. Bronstein: J. Phys. Chem. **64** (1960)
- 99) M. A. Bredig und J. W. Johnson: J. Phys. Chem. **64** (1960)
- 100) J. W. Johnson und M. A. Bredig: J. Phys. Chem. **62** (1958)
- 101) E. M. Levin, C. R. Robbins und H. F. McMurdie: *Phase diagrams for ceramists*. Amer. Ceram. Soc., Columbus 1964
- 102) L. Kaufmann und H. Bernstein: *Computer calculation of phase diagrams*. Academic Press, New York-London 1970
- 103) A. M. Alper: *Phase diagrams*, Vol. I und II. Academic Press, New York 1970
- 104) C. J. Smithells: *Metals reference book*, Vol. I. Butterworth, London 1967
- 105) G. Ondracek und B. Schulz: Ber. Dt. Keram. Ges., demnächst

Eingegangen am 3. 12. 1970

# TEIL II :

# Freie Bildungsenthalpien und Metall-Keramik- Wechselwirkungen\*

G. Ondracek und H. Wedemeyer,

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Kernforschungszentrum Karlsruhe

## Zusammenfassung

Die freien Bildungsenthalpien keramischer und intermetallischer Verbindungen tragen überall dort zur Lösung von Materialproblemen bei, wo zwischen Werkstoffgefügebestandteilen oder aneinandergrenzenden verschiedenartigen Werkstoffen Reaktionen stattfinden können. Dies ist auch beispielsweise in der nuklearen Sicherheitsforschung der Fall, wenn es um die näherungsweise Abschätzung der Zusammensetzung – und der Eigenschaften – eines ganz oder teilweise geschmolzenen Reaktorcores geht. Unter diesem Aspekt wurden die in der Literatur gegebenen Temperaturfunktionen der freien Bildungsenthalpien erneut zusammengestellt und dort ergänzt, wo experimentelle Literaturwerte die Angabe von Näherungsgleichungen zuließen. Die in der Arbeit wiedergegebenen Tabellen enthalten etwa 500 solcher Temperaturfunktionen der freien Bildungsenthalpien. Die generelle Aufgabe, nämlich die rechnerische Ermittlung von stabilen Reaktionsprodukten wird – wiederholend – aufgezeigt, die Einflüsse der Zustandsvariablen Druck, Temperatur und Konzentration der Komponenten werden erläutert.

## 1. Einleitung

Die freie Bildungsenthalpie einer keramischen oder intermetallischen Verbindung ist diejenige Energie, die bei ihrer Bildung aus Elementen freigesetzt oder verbraucht wird. Sie erlaubt – durch Zahl und Vorzeichen – diejenigen Verbindungen abzuschätzen, die aus Reaktionen als die stabilsten hervorgehen. Solche Reaktionen können vorkommen

- zwischen den Komponenten eines Werkstoffs
- zwischen verschiedenen Werkstoffen, die in einem Werkstück verbunden sind
- zwischen Werkstoffen (z. B. Tiegel) und Schmelzen
- zwischen Werkstoffen bzw. ihren Schmelzen und der umgebenden Gasatmosphäre.

Die Abschätzung der über solche Reaktionen entstehenden Reaktionsprodukte wird daher seit langem in der werkstoffzeugenden (z. B. Reaktionen zwischen metallurgischen Schmelzen und Tiegeln) sowie in der werkstoffverarbeitenden Industrie (z. B. Reaktionen zwischen Graphitmatrizen und Sauerstoff beim Drucksintern) durchgeführt. In der Werkstoff-Forschung werden freie Bildungsenthalpien beispielsweise im Rahmen der Verträglichkeit von Verbundwerkstoffen angewandt, wobei unter Verträglichkeit ganz allgemein die Wechselwirkung zwischen den Bestandteilen eines Materialsystems verstanden wird, soweit diese die Funktionsfähigkeit («Betriebsseignung») des Systems beeinflusst.

Ein neues Anwendungsgebiet für die freien Bildungsenthalpien bietet jetzt die nukleare Sicherheitsforschung.

## 2. Freie Bildungsenthalpien in nuklearen Sicherheitsbetrachtungen

Im Rahmen der Sicherheitsforschung nimmt die Behandlung von Stör- und Unfällen bei Kernreaktoren erheblichen Raum ein. Dabei wird über die Unfallverhütung hinaus davon ausgegangen, daß kein Schutzsystem vollkommen sein kann, daß aber die Aus-

wirkungen solcher – hypothetischer – Unfälle in für die Umgebung unschädlichem Maße beherrschbar sein müssen [29].

Der Größte Anzunehmende Unfall (GAU) in einem Leichtwasser-Reaktor ist der Kühlmittelverlustunfall, der hypothetisch so angenommen wird, daß der Primär-Kühlmittelkreislauf im kalten oder heißen Strang mit einem doppelseitigen Bruch versagt.

Um ihn zu beherrschen, wurden für jede einzelne Schleife des Primärkreislaufes Notkühlsysteme mit einer Redundanz installiert, daß beispielsweise von 4 Notkühlsystemen ohne weiteres 2 ausfallen können, ohne daß dadurch das sichere Abfangen des Kühlmittelverlustunfalles infrage gestellt wird.

In dem äußerst unwahrscheinlichen Fall, daß alle Notkühlsysteme gleichzeitig versagen, kommt es zur Aufheizung des Reaktorkerns durch »Nachzerfallswärme« mit – teilweisem oder völligem – Coreschmelzen. Der Aufbau der entstehenden Coreschmelze und ihre Eigenschaften entscheiden über die Beanspruchung des Reaktor-druckbehälters [30].

Nach den bisher vorliegenden Abschätzungen wird die Coreschmelze möglicherweise ein mehrphasiges System sein: sie kann geschmolzene und nichtgeschmolzene Bestandteile des Brennelementes enthalten und sie wird Ausgangsmaterialien sowie durch Wechselwirkungen während des Hochheiz- und Abschmelzvorganges entstandene neue Werkstoffphasen enthalten.

★ modifizierte Fassung  
aus 108. Jahrg. • Sprechsaal '75

Diese Werkstoffkombination wird als Corium X bezeichnet.

Der Aufbau mehrphasiger Systeme läßt sich einteilen in

- den materialbedingten Aufbau und
- den stereometrischen Aufbau.

Materialbedingt sind die Phasen- und Grenzflächengleichgewichte (Benetzung) und damit auch Dampfdrücke und Wechselwirkungen der Komponenten. Unter dem stereometrischen Aufbau dagegen versteht man die Geometrie und geometrische Anordnung der Bestandteile des Corium X. So können beispielsweise bestimmte Phasen oder Komponenten diskontinuierlich in die kontinuierliche Matrix eines anderen Bestandteils eingelagert sein (Einlagerungsstruktur) oder es können sämtliche Phasen in Netzwerkanordnung kontinuierlich vorliegen (Durchdringungsstruktur). Auch die völlige Segregation der flüssigen und festen Coriumbestandteile ist möglich.

Wie erwähnt bestimmen materialbedingter und stereometrischer Aufbau das Verhalten der Coreschmelze und entscheiden damit über die Beanspruchung des Reaktordruckbehälters. So wird beispielsweise die Temperatur, der dieser Behälter ausgesetzt sein wird, von der spezifischen Wärme, der Schmelzwärme, dem Emissionsgrad und der Wärmeleitfähigkeit des Coriums abhängen. Diese Eigenschaften ihrerseits ergeben sich aus den Stoffwerten der im Corium auftretenden Bestandteile - und deren stereometrischer Anordnung. Die Coriumbestandteile sind es auch, die über mögliche Wechselwirkungen mit dem Material des Reaktordruckbehälters entscheiden. Aus diesem Grunde ist primär die Frage zu beantworten, welche Bestandteile das Corium X enthält.

Je nach Ablauf des Abschmelzvorganges werden gewisse Anteile der Ausgangsmaterialien des Brennelementes im Corium erhalten bleiben. Außerdem aber treten neue Phasen auf, die aus Wechselwirkungen (chemische Reaktion, Lösungsbildung) der im Brennelement enthaltenen Komponenten hervorgehen. Geht man von den vorkommenden Elementen aus, so zeigt sich, daß allein ihre Vielzahl exakte Konstitutionsuntersuchungen über Phasengleichgewichte aufwendig und schwierig macht. Vom Brennstoff stammen die Elemente Uran und Sauerstoff und - in geringer Konzentration - die Elemente der Spaltprodukte. Das Hüll- und Strukturmaterial liefert Eisen und die Legierungselemente des Stahls wie Chrom und Nickel sowie im Falle von Zirkaloy-Hüllen, Zirkon und entsprechende Legierungselemente wie Zinn. Außerdem kommt über die Wasserdampfatosphäre Wasserstoff und nochmals Sauerstoff hinzu. Die zu erwartenden Zustandsdiagramme sind also polynär und im allgemeinen entsprechend

komplex, sogar dann, wenn Vereinfachungen wie beispielsweise quasibinäre Schnitte zwischen Verbindungen und Elementen auftreten [32].

Um mit möglichst geringem Aufwand dennoch zu einer hinreichend sicheren Aussage über den materialbedingten Aufbau des Corium X zu kommen, empfiehlt sich ein stufenweises Vorgehen:

- rechnerische Abschätzung der Zusammensetzung des Corium X
- qualitative Untersuchungen an Proben aus simulierten Abschmelzexperimenten
- Konstitutionsuntersuchungen an Proben im Phasengleichgewicht in speziellen Konzentrationsbereichen

Für rechnerische, d. h. thermochemische Abschätzungen sind vereinfachende Annahmen zu machen:

- die Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der Coreschmelze erfolgen ausschließlich über chemische Reaktionen; d. h. Lösungsbildung findet nicht statt
- es bilden sich keine bisher unbekannt Verbindungen.

Diese Voraussetzungen gestatten mittels der Temperaturfunktionen der freien Bildungsenthalpien eine näherungsweise Abschätzung darüber, welche - stabilen - Phasen aus chemischen Reaktionen während des Abschmelzvorganges hervorgehen können. Solche Abschätzungen müssen durch experimentelle Untersuchungen geprüft werden, die sinnvollerweise in die zwei erwähnten Gruppen zu gliedern sind. Abschmelzexperimente liefern in praxisnaher Simulation Proben, die nicht im Gleichgewicht sein müssen. Ihre Untersuchung läßt aber qualitativ erkennen, ob die theoretischen Abschätzungen experimentell bestätigt werden oder nicht. - Konstitutionsuntersuchungen dagegen bringen dort - quantitative - Klärung im Detail, wo die theoretischen Abschätzungen nicht mit den experimentellen Ergebnissen an Abschmelzproben hinreichend übereinstimmen und ermöglichen eine exakte Aussage zum Gleichgewichtszustand.

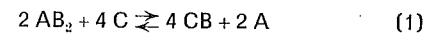
Die Verwendungsmöglichkeit der Temperaturfunktionen der freien Bildungsenthalpien im Rahmen von nuklearen Sicherheitsbetrachtungen war der Anlaß für die vorliegende Arbeit. Andererseits wurde einleitend bereits festgestellt, daß das Interesse an solchen Funktionen im werkstoffkundlichen Sinne weit über den nuklearen Sicherheitsrahmen hinausreicht. Aus diesem Grunde ist ihre Behandlung und tabellarische Erfassung im folgenden nicht nur auf jene Verbindungen beschränkt worden, die für den nuklearen Sicherheitsfall in Betracht kommen, sondern wurde in der Absicht durchgeführt, eine »temporäre Kurzfassung« - ohne Anspruch auf Vollständigkeit - für jene Zwecke zusammenzustellen,

deren Probleme nicht von der Thermodynamik bestimmt sind. Eine kritische Auswahl oder Wertung konnte dabei nur in begrenzten Umfange erfolgen.

### 3. Chemische Reaktionen und Temperaturfunktionen der freien Bildungsenthalpien

Zum besseren Verständnis wird im folgenden die Abschätzung stabiler Reaktionsphasen an einem einfachen Beispiel erläutert wiederholt. Da die freien Bildungsenthalpien stets Funktionen aller Zustandsgrößen (Druck, Konzentration der Komponenten und Temperatur) sind, werden auch diese Zusammenhänge noch einmal kurz dargestellt.

Gegeben sei eine Kombination aus drei Elementen (Metalle A, C; Metalloid B), die zu zwei Verbindungen ( $AB_2 + C$ ;  $CB + A$ ) führen kann:



Die Frage, welche der beiden Verbindungen die instabile ist, wird über die Bilanz ihrer freien Enthalpien entschieden.

$$\begin{aligned} 2 G_{AB_2} - 4 G_C - 4 G_{CB} - 2 G_A \\ = 2 \Delta G_{AB_2} - 4 \Delta G_{CB} \end{aligned} \quad (2)$$

Diese Gleichung ergibt sich, wenn man die freien Bildungsenthalpien der Verbindungen berücksichtigt. Die freien Bildungsenthalpien sind die freien Reaktionsenthalpien für die Bildung einer Verbindung aus ihren Elementen:

$$\Delta G_{AB_2} = G_{AB_2} - G_A - 2 G_B \quad (3)$$

$$\Delta G_{CB} = G_{CB} - G_C - G_B \quad (4)$$

Die rechte Seite der Gleichung (2) entscheidet darüber, welche der beiden Phasenkombinationen stabil ist. Ist die Bilanz der freien Bildungsenthalpien negativ

$$4 \Delta G_{CB} > 2 \Delta G_{AB_2}$$

so ist die eine ( $CB + A$ ), ist sie positiv

$$4 \Delta G_{CB} < 2 \Delta G_{AB_2}$$

so ist die andere Phasenkombination ( $AB_2 + C$ ) nach Gleichung 1 stabil. Welcher Fall eintritt, hängt vom Einfluß der Zustandsgrößen Druck und Temperatur auf die freien Bildungsenthalpien und von der Konzentration der Komponenten ab.

Die Druckabhängigkeit der freien Bildungsenthalpien ergibt sich thermodynamisch

aus der bei der Bildung einer Verbindung aus ihren Elementen eintretenden Volumenänderung [31]

$$\left( \frac{\partial (\Delta G)}{\partial p} \right)_{T, n} = \Delta V \quad (5)$$

Sie ist daher nur merklich bei Bildung von keramischen Phasen wie Oxiden oder Nitriden, bei denen das metalloide Element in der Verbindung vor deren Bildung gasförmig vorliegt und notwendiger Bestandteil der druckbestimmenden Atmosphäre ist. Erfasst man seine Volumenänderung ( $\Delta V$ ) näherungsweise über das ideale Gasgesetz und integriert zwischen zwei Partialdrücken ( $p_1, p_2$ ) der gasförmigen Komponente, so erhält man für die Druckabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie [31]

$$\Delta G(p_2) = \Delta G(p_1) + \Delta nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (6)$$

( $\Delta n$  = Differenz der Molzahlen vor und nach der Reaktion).

Der Einfluß der Konzentration der Komponenten auf die freien Bildungsenthalpien ist implizit bereits in der Druckabhängigkeit erhalten; denn bei dieser handelt es

sich nicht primär um den Gesamtdruck sondern um den Partialdruck des gasförmigen Elementes, daß als Partner an der Bildung der neuen Verbindung teilhat. Partialdruck und Konzentration dieser gasförmigen Komponente sind aber proportional. Daß die Konzentration der Komponenten darüber mitentscheidet, welche Verbindung stabiler ist, d. h. welche gebildet wird, geht auch aus den Betrachtungen zu Gleichung 1 und Gleichung 2 hervor, denn die Molzahlen der Verbindungen ( $AB_2, CB$ ) und damit die Molzahlen der an der Bildung beteiligten Elemente gehen in die freien Enthalpiedifferenzen ein.

Der für praktische Belange bedeutsamste Einfluß auf die freien Bildungsenthalpien ist derjenige der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpien ergibt sich aus den Gibbs-Helmholtz-Gleichungen der Thermodynamik über die Entropiedifferenz infolge Ablaufs der Bil-

dungsreaktion [31]. Durch Integration dieser Differentialgleichung läßt sich die Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien auf meßbare thermodynamische Größen – wie z. B. Molwärmern – zurückführen. Die daraus bestimmbaren Näherungsgleichungen sind in den Abb. 1 bis 9 tabellarisch für bekannte Verbindungen zusammengefaßt. Mit ihnen läßt sich gemäß Gleichung 2 die Stabilität möglicher Phasen bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Konzentration der Elemente bzw. Komponenten abschätzen. Einzelheiten einer solchen Abschätzung für ein spezielles Reaktorbrennstoffsystem (Uranmonocarbideisen) wurden bereits in einer anderen Arbeit dargestellt [32, 37].<sup>x</sup>

\* siehe auch C. Müller "databook 1975" Sprechsaal Verlag Coburg  
<sup>x</sup> siehe Teil I dieses Berichtes

Verbindung	$\Delta G^\circ$ (cal/mol)		Temperaturbereich (K)
	A	B	
(BeH)	+ 76 481	- 23,12	298-1417
	- 70 500	- 18,90	1417-2500
(BeH <sub>2</sub> )	+ 28 938	- 5,18	298-1400
LiH	- 21 500	- 16,6	298- 950
PH <sub>3</sub>	+ 4 100	- 27	139- 186
PuH <sub>1,9</sub>	- 37 200	+ 33	600-1100
PuH <sub>2,0</sub>	- 34 200	+ 33	600-1100
PuH <sub>2,2</sub>	- 29 500	+ 31,5	600-1100
PuH <sub>2,4</sub>	- 23 700	+ 31	400- 800
PuH <sub>2,6</sub>	- 16 000	+ 26	298- 600
(SbH <sub>3</sub> )	+ 34 600	- 2,1	182- 255
$\beta$ -UH <sub>3</sub>	- 30 700	- 43,6	298- 900
$\beta$ -UD <sub>3</sub>	- 31 500	+ 46,60	298- 900
ZrH <sub>2</sub>	- 38 900	- 32,1	298- 961
HfB <sub>2</sub>	- 70 800	+ 4,5	1400-2323
	- 80 100	+ 9	2323-3200
Mo <sub>3</sub> B	- 21 300	- 5,1	298-1900
NbB <sub>2</sub>	- 59 470	+ 1,9	1400-2323
	- 95 100	+ 15	2323-3200
Re <sub>3</sub> B	- 30 900	+ 7	298-1900
TaB <sub>2</sub>	- 57 450	+ 2,2	1400-2323
	- 68 450	+ 7	2323-3200
TiB <sub>2</sub>	- 70 100	+ 8,6	1400-2323
	- 83 600	+ 13,5	2323-3200
UB <sub>2</sub>	- 36 600	- 1,00	1723-1823
W <sub>2</sub> B	- 23 000	- 0,4	298-1900
ZrB <sub>2</sub>	- 72 500	+ 5,5	1400-2323
	- 87 300	+ 12	2323-3200

Abb. 1:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von hydrid- und boridkeramischen Verbindungen [Lit. 13, 15, 17, 19, 38]. Symbole: ( ) = gasförmig, ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G^\circ$ (cal/mol)		$\pm$ Fehler (kcal)	Temperaturbereich (K)
	A	B		
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	-51 600	+ 10	2	298- 932
	-63 700	+ 23	2	932-2000
Be <sub>3</sub> C	-28 111	+ 2,40	-	298- 789
	-28 695	+ 3,14	-	789-1500
	-34 780	+ 7,20	-	1500-2000
CaC <sub>2</sub>	-13 600	- 5,9	3	298- 720
	-11 620	- 8,6	3	720-1123
	-13 700	- 6,8	3	1123-1963
	-51 210	+ 12,3	5	1963-2200
Co <sub>2</sub> C	+ 3 950	- 2,1	5	298-1200
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	-20 375	- 2,7	3	298-1500
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	-43 674	- 0,4	3	298-1500
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	-98 280	- 9,24	3	298-1673
Cr <sub>4</sub> C	-16 326	- 1,6	3	298-1500
(FeU)C <sub>2</sub>	-33 230	+ 3,46	-	995-1051
	-35 050	+ 5,19	-	1051-1084
Fe <sub>3</sub> C	+ 3 112	- 4,7	1	298-1500
HfC	-49 671	+ 3,6	-	298-1800
Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	-26 750	- 0,5	3	298-1500
Mn <sub>3</sub> C	- 3 330	+ 0,3	3	298-1010
MoC	- 2 246	- 2,5	-	298-1800
Mo <sub>3</sub> C	-10 086	- 2,4	-	298-1800
NbC	-31 100	+ 0,4	-	1180-1370
Ni <sub>3</sub> C	+ 8 110	- 1,7	3	298-1000
PuC <sub>1-x</sub>	-11 600	- 0,3	-	600-1800
PuC <sub>0,87</sub>	-12 000	- 1,25	-	298-1450
Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	-11 487	- 0,74	-	1450-1848
	-26 301	- 5,1	-	298-1668
PuC <sub>2</sub>	-14 098	- 2,20	-	1668-1933
	- 7 117	- 5,84	-	1933-2170
SiC	-12 770	+ 1,66	3	298-1680
	-24 010	+ 8,33	4	1683-2000
TaC	-34 900	+ 0,5	-	1250-1400
ThC <sub>2</sub>	-29 246	- 2,5	-	298-1800
ThC	-31 000	+ 5,2	-	1000-1273
TiC	-43 750	+ 2,4	3	298-1155
	-44 600	+ 3,2	3	1155-2000
UWC <sub>2</sub>	-38 715	- 7,04	-	981-1048
	-39 700	- 6,15	-	1048-1094
UC	-20 900	+ 1,4	-	298-1405
	-21 700	+ 2,0	-	1405-2000
U <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	-49 200	+ 2,8	-	298-2000
UC <sub>1,9</sub>	-17 800	- 2,8	-	298-1405
	-20 300	- 0,7	-	1405-2000
VC	-24 100	+ 1,5	-	1180-1370
WC	- 9 000	+ 0,4	3	298-2000
ZrC	-44 100	+ 2,2	3	298-2200

Abb. 2 :

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von karbidkeramischen Verbindungen [Lit. 1, 4, 6, 7, 13, 16, 18, 19, 34, 36, 38].

Symbole: ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G^\circ$ (cal/mol)			$\pm$ Fehler (kcal)	Temperaturbereich (K)
	A	B	C		
AlN	- 77 000	+ 22,3	-	8	298- 923
Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	- 87 000	+ 57,4	-	9	298-1000
Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	- 140 937	+ 44,6	-	-	298-1000
Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	- 105 000	+ 50	-	11	298-1100
CeN	- 78 000	+ 25	-	8,5	298-1000
CrN	- 16 000	+ 20,8	- 2,9	1,3	298-1400
Cr <sub>2</sub> N	- 25 950	+ 33	- 5,7	2,5	298-1400
Fe <sub>4</sub> N	- 200	- 24,8	+ 11,6	-	298- 950
HfN	- 86 669	+ 21,5	-	-	473-1473
LaN	- 72 100	+ 25	-	9	298-1000
Li <sub>3</sub> N	- 47 000	+ 34	-	0,5	298- 500
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	- 109 600	+ 47,4	-	3	298- 823
	- 115 970	+ 54,3	-	3	823-1061
	- 115 750	+ 54,1	-	3	1061-1300
Mn <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	- 48 228	+ 36,4	-	1	298-1000
Mo <sub>2</sub> N	- 17 200	+ 28,9	- 4,6	4	298-1300
Nb <sub>2</sub> N	- 52 095	+ 15	-	-	298-1273
PuN	- 69 695	+ 21,0	-	-	298-2500
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	- 166 600	+ 60,00	-	6	298- 500
	- 166 500	+ 76,60	-	6	500-1500
	- 193 800	+ 89,20	-	6	1500-2000
Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	- 81 929	+ 15,4	-	8	298- 500
TaN	- 58 800	+ 39,8	- 6,9	3,5	298-2240
Ta <sub>2</sub> N	- 63 119	+ 18,7	-	-	298-1473
Th <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	- 310 400	+ 89,7	-	20	298-2000
TiN	- 80 250	+ 22,2	-	2	298-1155
	- 80 850	+ 22,7	-	2	1155-1500
UN	- 70 000	+ 20,5	-	-	298-1405
	- 71 200	+ 21,5	-	-	1405-2000
U <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	- 170 300	+ 71,7	- 3,9	-	298-2000
VN	- 52 709	+ 17,2	-	-	298-1473
ZrN	- 87 000	+ 22,3	-	1,5	298-1135
	- 87 925	+ 23,1	-	1,5	1135-1500
AgP <sub>3</sub>	- 16 500	+ 4,4	-	-	298- 684
AgP <sub>2</sub>	- 10 700	+ 0,2	-	-	298- 693
Au <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	- 23 300	- 17,4	-	-	298- 774
Fe <sub>3</sub> P	- 51 000	+ 11,3	-	8	298-1439
GeP	- 6 500	- 3,4	-	-	298- 800

Abb. 3 :

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von nitrid- und phosphidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 5, 6, 7, 13, 16, 19, 38].  
Symbole: ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G^\circ$ (cal/mol)			Temperaturbereich (K)
	A	B	C	
Ac <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 446 090	+ 109,89	- 16,12	298-1000
Ag <sub>2</sub> O	- 7 740	+ 27,84	- 4,14	298-1000
Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- 6 620	+ 52,17	- 3,22	298- 500
(Al <sub>2</sub> O)	- 31 660	- 72,74	+ 14,97	298- 932
	- 38 670	- 51,53	+ 10,36	932-2000
(AlO)	+ 10 740	- 37,61	+ 5,76	298- 932
	+ 8 170	- 34,85	+ 5,76	932-2000
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 404 080	+ 123,64	- 15,68	298- 932
	- 407 950	+ 102,37	- 6,19	932-2000
Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 422 090	+ 107,89	- 16,12	298-1000
AmO <sub>2</sub>	- 240 600	+ 55,91	- 4,61	298-1000
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (o)	- 154 870	- 8,83	+ 29,54	298- 542
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m)	- 150 760	- 16,95	+ 29,54	298- 586
{As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	- 156 260	+ 180,95	- 43,29	542- 730
(As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	- 271 860	+ 53,76	+ 0,92	730- 883
	- 308 900	+ 119,42	- 5,80	883-2000
As <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	- 173 690	+ 34,38	+ 21,52	298- 883
	- 192 210	+ 67,22	+ 18,15	883-1500
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 217 080	+ 80,50	+ 12,32	298- 883
	- 235 600	+ 113,33	+ 8,96	883-2000
Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 2 160	+ 95,14	- 10,36	298- 500
BaO	- 134 590	+ 45,76	- 7,60	298- 648
	- 134 140	+ 34,01	- 3,34	648- 977
	- 135 900	+ 32,37	- 2,19	977-1911
	- 176 400	+ 72,66	- 8,01	1911-2000
BaO <sub>2</sub>	- 154 830	+ 74,48	- 11,05	298- 648
	- 154 380	+ 62,73	- 6,79	648- 977
	- 156 140	+ 61,09	- 5,64	977-1500
BeO	- 144 220	+ 30,64	- 1,91	298-1556
	- 144 300	+ 7,25	+ 6,06	1556-2000
(BeO)	+ 27 950	- 20,30	-	298- 684
	+ 26 650	- 18,40	-	684-1500
	+ 20 933	- 14,60	-	1500-2500
(BeO) <sub>2</sub>	- 103 509	- 4,19	-	298- 750
	- 104 833	- 2,40	-	750-1250
	- 106 300	- 1,20	-	1250-1606
	- 116 900	+ 5,40	-	1606-2500
(BeO) <sub>3</sub>	- 261 016	+ 18,18	-	298- 845
	- 264 750	+ 22,60	-	845-1589
	- 280 000	+ 32,20	-	1589-2500
(BeO) <sub>4</sub>	- 391 890	+ 37,64	-	298- 840
	- 395 050	+ 41,40	-	840-1566
	- 412 900	+ 52,80	-	1566-2500
(BeO) <sub>5</sub>	- 520 268	+ 61,99	-	298-1500
	- 542 433	+ 76,90	-	1500-2500
(BeO) <sub>6</sub>	- 653 547	+ 85,16	-	298-1500
	- 678 800	+ 102,20	-	1500-2500
(Be <sub>2</sub> O)	- 20 478	- 22,33	-	298- 750
	- 22 170	- 20,16	-	750-1500
	- 32 467	- 13,30	-	1500-2500
BiO	- 50 450	+ 35,51	- 4,61	298- 544
	- 52 920	+ 40,05	- 4,61	544-1600
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 139 000	+ 96,52	- 11,56	298- 544
	- 142 270	+ 67,55	+ 2,30	544-1090
{ }	- 147 350	+ 174,59	- 32,84	1090-1600
CaO	- 151 850	+ 43,93	- 6,56	298- 673
	- 151 730	+ 37,63	- 4,14	673-1124
	- 153 480	+ 31,49	- 1,39	1124-1760
	- 194 670	+ 73,84	- 7,18	1760-2000
CaO <sub>2</sub>	- 158 230	+ 78,28	- 12,32	298- 500
CdO	- 62 330	+ 29,17	- 2,05	298- 594
	- 63 240	+ 20,14	+ 2,07	594-1038
	- 89 320	+ 60,05	- 2,83	1038-2000

Abb. 4a:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von oxidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 8, 13, 16, 19, 20, 23, 38]. Symbole: ( ) = gasförmig, { } = flüssig, ohne Symbol = fest.



Verbindung	$\Delta G^\circ$ (cal/mol)			Temperaturbereich (K)
	A	B	C	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 435 600	+ 92,84	- 4,60	298-1048
	- 440 400	+ 97,42	- 4,60	1048-1900
CeO <sub>2</sub>	- 245 490	+ 67,79	- 6,42	298-1048
	- 247 930	+ 51,73	+ 0,71	1048-2000
CoO	- 56 910	+ 16,03	+ 0,69	298-1400
	- 58 160	+ 22,71	- 1,15	1400-1763
	- 65 680	+ 43,43	- 6,22	1763-2000
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	- 207 300	+ 90,56	- 2,30	298-1500
$\beta$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 274 670	+ 105,65	- 14,07	298-1823
	- 278 030	+ 58,29	+ 2,33	1823-2000
CrO <sub>2</sub>	- 142 500	+ 42,00	-	298-1000
CrO <sub>3</sub>	- 141 590	+ 103,90	- 13,82	298- 471
	{ } - 141 580	+ 153,14	- 32,24	471- 600
Cs <sub>2</sub> O	- 75 900	+ 36,60	-	298- 302
	- 76 900	+ 39,92	-	302- 763
{ }	- 75 370	+ 64,47	- 9,21	763- 963
Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- 113 790	+ 145,60	- 23,03	963-1500
	- 96 500	+ 62,30	- 2,30	298- 302
{ }	- 97 800	+ 72,34	- 4,61	302- 870
	- 96 060	+ 110,94	- 18,42	870- 963
Cs <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 134 000	+ 188,11	- 31,08	963-1500
	- 112 690	+ 110,10	- 11,51	298- 302
{ }	- 113 840	+ 116,77	- 12,66	302- 775
	- 110 740	+ 152,70	- 26,48	775- 963
CsO <sub>2</sub>	- 148 680	+ 229,87	- 39,14	963-1500
	- 63 590	+ 72,29	- 11,51	298- 302
{ }	- 64 240	+ 77,30	- 12,66	302- 705
	- 61 770	+ 90,20	- 18,42	705- 963
Cu <sub>2</sub> O	- 80 500	+ 126,83	- 24,18	963-1500
	- 40 550	+ 21,92	- 1,15	298-1357
{ }	- 43 880	- 3,72	+ 8,47	1357-1502
	- 37 710	+ 54,44	- 12,48	1502-2000
CuO	- 37 740	+ 24,87	- 0,64	298-1357
	- 39 410	+ 12,05	+ 4,17	1357-1720
{ }	- 41 060	+ 59,09	- 11,35	1720-2000
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 445 750	+ 73,5	-	298- 500
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 453 600	+ 72,0	-	298- 500
Fe <sub>0,917</sub> O	- 65 320	+ 48,60	- 11,26	298-1033
	- 62 380	+ 3,00	+ 4,08	1033-1179
{ }	- 66 750	+ 42,28	- 8,04	1179-1650
	- 64 200	+ 73,45	- 18,72	1650-1674
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	- 59 650	+ 34,81	- 6,84	1674-1803
	- 63 660	+ 39,12	- 7,48	1803-2000
$\beta$ -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	- 268 310	+ 73,11	+ 5,87	298- 900
	- 272 300	+ 233,52	- 54,27	900-1033
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 262 990	+ 89,19	- 5,71	1033-1179
	- 276 990	+ 213,52	- 44,05	1179-1674
$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 262 560	+ 91,05	- 6,40	1674-1803
	- 275 280	+ 104,84	- 8,74	1803-1874
{ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> }	- 257 240	+ 155,46	- 26,89	1874-2000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 200 000	+ 108,26	- 13,84	298- 950
	- 202 960	+ 188,48	- 42,64	950-1033
$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 196 740	+ 92,26	- 10,27	1033-1050
	- 193 200	+ 59,96	- 0,39	1050-1179
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 202 540	+ 142,85	- 25,95	1179-1674
	- 192 920	+ 61,21	- 0,85	1674-1800
Ga <sub>2</sub> O	- 81 110	- 3,66	+ 10,32	298- 303
	- 83 360	- 4,08	+ 13,49	303-1000
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 256 240	+ 32,23	- 14,64	298- 303
	- 258 490	+ 31,79	+ 17,82	303-2000
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 441 500	+ 94,0	-	298- 500

Abb. 4b:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von oxidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 8, 13, 16, 19, 20, 23, 38]. Symbole: ( ) = gasförmig, { } = flüssig, ohne Symbol = fest.

Verbindung	A	$\Delta G^\circ$ (cal/mol)	C	Temperaturbereich (K)
		B		
GeO	- 60 900	+ 17,19	+ 1,27	298-1200
{ }	- 21 870	- 41,25	+ 6,72	298-1200
{ [GeO <sub>2</sub> ] }	- 127 830	+ 30,54	+ 4,28	298-1200
Hg <sub>2</sub> O	- 22 400	+ 43,29	- 4,61	298- 630
	- 53 800	+ 125,36	- 16,12	630-1000
HgO (rot)	- 21 760	+ 24,81	+ 0,85	298- 630
	- 36 920	+ 59,42	- 2,92	630- 1500
HfO <sub>2</sub> (m)	- 268 380	+ 78,16	- 9,74	298-2000
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 449 700	+ 72,0	-	298- 500
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 220 410	+ 59,49	+ 5,43	298- 430
	- 220 970	+ 41,36	+ 13,22	430-2000
IrO <sub>2</sub>	- 57 553	+ 52,4	- 3,56	298-1397
K <sub>2</sub> O	- 86 400	+ 33,90	-	298- 336
	- 87 380	+ 33,90	+ 1,15	336-1049
	- 133 090	+ 129,64	- 16,12	1049-1500
K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- 118 300	+ 59,60	- 2,30	298- 336
	- 119 780	+ 69,85	- 4,61	336- 763
{ }	- 118 250	+ 107,66	- 18,42	763-1049
	- 161 870	+ 187,49	- 31,08	1049-1500
K <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 126 640	+ 111,75	- 12,66	298- 336
	- 127 790	+ 115,16	- 12,66	336- 703
{ }	- 125 330	+ 154,28	- 27,63	703-1000
KO <sub>2</sub>	- 68 940	+ 66,45	- 10,36	298- 336
	- 69 510	+ 68,15	- 10,36	336- 653
{ }	- 67 880	+ 88,34	- 18,42	653-1000
KO <sub>3</sub>	- 63 340	+ 85,85	- 10,36	298- 336
	- 63 910	+ 87,55	- 10,36	336- 500
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 431 120	+ 112,36	- 13,31	298-1153
	- 434 330	+ 91,17	- 4,88	1153-2000
Li <sub>2</sub> O	- 142 220	+ 34,19	- 3,06	298- 452
	- 141 380	- 17,05	+ 16,97	452-1600
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- 151 880	+ 54,83	- 1,38	298- 452
	- 153 260	+ 57,88	- 1,38	452- 500
MgO	- 144 090	+ 29,16	- 1,06	298- 923
	- 145 810	+ 23,07	+ 1,84	923-1393
	- 180 700	+ 65,69	- 3,75	1393-2000
MgO <sub>2</sub>	- 150 230	+ 70,84	- 9,12	298- 500
MnO	- 92 600	+ 29,66	- 4,21	298-1000
	- 91 900	+ 12,15	+ 1,84	1000-1374
	- 89 810	- 6,05	+ 7,30	1374-1410
	- 89 390	- 10,70	+ 8,68	1410-1517
	- 93 350	- 5,90	+ 7,99	1517-2000
$\alpha$ -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	- 322 400	+ 106,62	- 7,41	298-1000
	- 330 310	+ 54,07	+ 10,75	1000-1374
	- 324 050	- 0,50	+ 27,12	1374-1410
	- 322 800	- 14,46	+ 31,27	1410-1445
$\beta$ -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	- 328 870	+ 95,20	- 4,56	1445-1517
	- 340 730	+ 109,60	- 6,63	1517-1800
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 230 610	+ 80,74	- 5,96	298-1000
	- 229 210	+ 45,70	+ 6,15	1000-1374
	- 225 030	+ 9,33	+ 17,06	1374-1410
	- 224 200	+ 0,05	+ 19,82	1410-1517
	- 232 110	+ 9,65	+ 18,44	1517-1700
MnO <sub>2</sub>	- 126 400	+ 70,14	- 8,61	298-1000
MoO <sub>2</sub>	- 142 480	+ 74,49	- 9,72	298-2000
MoO <sub>3</sub>	- 182 650	+ 90,07	- 8,86	298-1068
{ }	- 179 770	+ 167,61	- 36,34	1068-1500
Na <sub>2</sub> O	- 99 820	+ 50,43	- 7,51	298- 371
	- 100 150	+ 22,19	+ 4,97	371-1187
	- 156 200	+ 145,48	- 20,72	1187-1190
{ }	- 150 250	+ 147,58	- 23,03	1190-2000

Abb. 4c:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von oxidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 8, 13, 16, 19, 20, 23, 24, 25, 26, 28]. Symbole: ( ) = gasförmig, { } = flüssig, ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G^\circ$ (cal/mol)			Temperaturbereich (K)
	A	B	C	
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . .	- 122 500	+ 57,51	- 2,30	298- 371
	- 124 320	+ 71,30	- 5,76	371- 733
{ } . . . .	- 123 220	+ 112,66	- 20,72	733-1187
	- 174 800	+ 187,97	- 31,08	1187-1500
NaO <sub>2</sub> . . . .	- 63 040	+ 56,98	- 8,06	298- 371
	- 64 220	+ 69,04	- 11,51	371-1000
NbO . . . .	- 97 900	+ 19,2	-	298-1000
Nb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . .	- 382 050	+ 116,23	- 9,67	298-2000
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . .	- 458 640	+ 157,66	- 16,14	298-1785
{ } . . . .	- 463 630	+ 317,84	- 66,04	1785-2000
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (h) . . . .	- 435 150	+ 125,68	- 16,19	298-1113
	- 437 090	+ 71,77	+ 4,03	1113-1500
NiO . . . .	- 57 640	+ 34,41	- 4,61	298- 633
	- 57 460	+ 23,27	- 0,14	633-1725
	- 58 830	+ 1,76	+ 7,23	1725-2000
NpO <sub>2</sub> . . . .	- 246 450	+ 52,44	- 3,45	298- 913
	- 249 010	+ 58,68	- 4,61	913-1500
OsO <sub>2</sub> . . . .	- 69 800	+ 42,5	-	298-1200
OsO <sub>4</sub> (gelb) . . . .	- 92 260	+ 32,45	+ 14,97	298- 329
OsO <sub>4</sub> (weiß) . . . .	- 90 560	+ 27,60	+ 14,97	298- 315
{OSO <sub>3</sub> } . . . .	- 88 970	+ 35,78	+ 9,67	315- 403
{OSO <sub>3</sub> } . . . .	- 81 200	+ 20,34	+ 8,17	298-1000
PbO (rot) . . . .	- 52 800	+ 32,49	- 2,76	298- 600
	- 53 780	+ 28,44	- 0,51	600- 762
PbO (gelb) . . . .	- 52 040	+ 22,13	+ 0,81	298- 600
	- 53 020	+ 18,02	+ 3,06	600-1159
{PbO} . . . .	- 53 980	+ 64,22	- 12,94	1159-1745
{ } . . . .	+ 10 270	- 23,21	+ 1,91	298- 600
	+ 9 300	- 27,29	+ 4,17	600-2000
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . .	- 174 920	+ 72,78	+ 8,82	298- 600
	- 177 860	+ 60,57	+ 15,59	600-1000
PbO <sub>2</sub> . . . .	- 66 120	+ 45,58	+ 0,64	298- 600
	- 67 100	+ 41,50	+ 2,90	600-1100
PdO . . . .	- 29 660	+ 45	- 6,25	298-1146
PoO <sub>2</sub> . . . .	- 61 510	+ 72,80	- 9,21	298- 900
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C-Typ) . . . .	- 440 600	+ 78,38	- 4,60	298-1205
	- 446 100	+ 82,94	- 4,60	1205-2000
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> . . . .	- 1 374 000	+ 241,04	-	298-1205
	- 1 390 500	+ 254,73	-	1205-1500
PrO <sub>2</sub> . . . .	- 230 990	+ 61,07	- 6,42	298-1200
(PtO <sub>2</sub> ) . . . .	+ 39 270	- 0,93	-	1373-1823
PuO . . . .	- 22 360	- 16,6	-	1573-1973
Pu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	- 406 700	+ 62,71	-	298-2000
PuO <sub>1,61</sub> . . . .	- 210 000	+ 30,6	-	1600-2100
PuO <sub>1,65</sub> . . . .	- 213 600	+ 31,0	-	1600-2100
PuO <sub>1,70</sub> . . . .	- 218 000	+ 31,5	-	1600-2100
PuO <sub>1,75</sub> . . . .	- 222 500	+ 32,1	-	1600-2100
PuO <sub>1,80</sub> . . . .	- 227 100	+ 32,9	-	1600-2100
PuO <sub>1,85</sub> . . . .	- 232 100	+ 34,1	-	1600-2100
PuO <sub>1,90</sub> . . . .	- 237 500	+ 35,7	-	1600-2100
PuO <sub>1,92</sub> . . . .	- 239 700	+ 36,4	-	1600-2100
PuO <sub>1,95</sub> . . . .	- 243 100	+ 37,6	-	1600-2100
PuO <sub>1,98</sub> . . . .	- 246 700	+ 39,0	-	1600-2100
PuO <sub>2,00</sub> . . . .	- 253 480	+ 52,48	- 3,45	298-1500
	- 121 000	+ 10,7	-	1500-2100
RaO . . . .	- 130 000	+ 23,50	-	298-1000
Rb <sub>2</sub> O . . . .	- 78 900	+ 32,20	-	298- 312
	- 79 950	+ 35,56	-	312- 750
{ } . . . .	- 78 830	+ 63,85	- 10,36	750- 952
	- 120 290	+ 145,14	- 23,03	952-1500

Abb. 4d:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von oxidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 8, 13, 16, 19, 20, 23, 26, 27].

Symbole: { } = flüssig, ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G^\circ$ (cal/mol)			Temperaturbereich (K)
	A	B	C	
ReO <sub>2</sub>	- 107 570	+ 61,40	- 5,16	298-1300
ReO <sub>3</sub>	- 149 090	+ 110,49	- 16,12	298- 433
{ }	- 146 750	+ 145,16	- 31,32	433-1000
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	- 301 470	+ 250,57	- 34,54	298- 569
{ }	- 295 810	+ 348,45	- 73,68	569- 635
{ }	- 256 460	+ 70,33	+ 3,45	635-1500
Re <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	- 313 870	+ 293,57	- 41,45	298- 420
{ }	- 318 470	+ 425,32	- 87,50	420- 600
Rh <sub>2</sub> O	- 23 740	+ 35,64	- 8,06	298-2000
RhO	- 22 650	+ 40,54	-	298-1500
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 106 000	+ 76,5	-	298-1400
(RhO <sub>2</sub> )	+ 45 140	- 4,94	-	1473-1773
RuO <sub>2</sub>	- 74 220	+ 70,94	- 9,46	298-1853
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (k)	- 169 450	+ 52,21	+ 6,12	298- 842
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (o)	- 168 060	+ 50,56	+ 6,12	298- 903
{ }	- 175 370	+ 33,12	+ 15,29	903- 928
{Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	- 173 940	+ 166,52	- 32,84	928-1698
(Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	- 132 760	+ 0,96	+ 10,91	1698-1713
{ }	- 234 760	+ 98,17	- 0,74	1713-2000
Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	- 208 310	+ 73,02	+ 6,31	298- 903
{ }	- 215 610	+ 55,61	+ 15,47	903-1500
Sb <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	- 649 160	+ 192,54	+ 38,46	298- 903
{ }	- 691 370	+ 315,93	+ 14,13	903-1500
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 226 060	+ 18,61	+ 37,12	298- 903
{ }	- 240 130	+ 59,71	+ 29,01	903-1500
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 409 960	+ 52,73	+ 7,78	298-1673
{ }	- 412 950	+ 21,88	+ 18,47	1673-2000
(SeO)	+ 9 280	- 14,78	- 3,04	298- 490
{ }	+ 9 420	- 44,50	+ 8,70	490-1027
{ }	- 7 400	- 0,80	- 0,37	1027-2000
(SeO <sub>2</sub> )	- 53 770	+ 6,94	+ 14,94	298- 490
{ }	- 53 640	- 25,05	+ 27,59	490- 595
{ }	- 32 840	- 10,80	+ 6,79	595-1027
{ }	- 49 000	+ 27,61	- 0,74	1027-2000
(SiO)	- 21 090	- 33,14	+ 3,84	298-1683
{ }	- 30 170	- 40,01	- 7,78	1683-2000
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> (Quarz)	- 210 070	+ 34,59	+ 3,98	298- 848
$\beta$ -SiO <sub>2</sub> (Quarz)	- 209 920	+ 53,44	+ 3,36	848-1683
{ }	- 219 000	+ 46,58	+ 0,58	1683-1883
{SiO <sub>2</sub> }	- 228 590	+ 103,97	- 15,66	1883-2000
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> (Crist.)	- 207 330	- 9,78	+ 19,96	298- 523
$\beta$ -SiO <sub>2</sub> (Crist.)	- 209 820	+ 53,35	- 3,34	523-1683
{ }	- 218 900	+ 46,49	+ 0,60	1683-2000
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> (Trid.)	- 207 030	- 15,64	+ 22,29	298- 390
$\beta$ -SiO <sub>2</sub> (Trid.)	- 209 350	+ 47,86	- 1,59	390-1683
{ }	- 218 430	+ 41,00	+ 2,35	1683-1953
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 430 600	+ 78,38	- 4,60	298-1623
{ }	- 438 000	+ 82,94	- 4,60	1623-2000
SnO	- 68 600	+ 32,59	- 3,57	298- 505
{ }	- 69 670	+ 18,39	+ 3,06	505-1300
(SnO)	- 1 000	- 17,41	- 0,97	298- 505
{ }	- 2 070	- 31,62	+ 5,66	505-2000
SnO <sub>2</sub>	- 142 010	+ 90,74	- 14,00	298- 505
{ }	- 143 080	+ 76,53	- 7,37	505-1898
{ }	- 139 130	+ 120,11	- 21,97	1898-2000
SrO	- 142 410	+ 44,33	- 6,79	298-1043
{ }	- 143 370	+ 32,77	- 2,42	1043-1657
{ }	- 181 180	+ 74,32	- 8,24	1657-2000
SrO <sub>2</sub>	- 155 510	+ 75,44	- 11,40	298-1000
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 492 790	+ 161,68	- 17,18	298-2000
TcO <sub>2</sub>	- 103 400	+ 41,00	-	298- 500

Abb. 4e:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von oxidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 8, 13, 16, 20, 26, 27, 36]. Symbole: ( ) = gasförmig, { } = flüssig, ohne Symbol = fest.

Verbindung	A	$\Delta G$ (cal/mol)	C	Temperaturbereich (K)
		B		
TcO <sub>3</sub>	-129 000	+ 64,50	-	298- 500
Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-266 000	+ 147,00	-	298- 393
{ }	-258 930	+ 129,00	-	393- 500
(TeO)	+ 43 110	- 27,22	+ 1,91	298- 723
	+ 39 750	- 33,94	+ 6,08	723-1360
	+ 23 730	- 0,29	- 0,90	1360-2000
TeO <sub>2</sub>	- 78 090	+ 51,27	- 2,10	298- 723
	- 81 530	+ 45,30	+ 1,84	723-1006
(ThO)	- 82 090	+ 113,04	- 21,74	1006-1300
ThO <sub>2</sub>	-294 350	+ 62,81	- 5,25	298-2000
{ }	-138 600	+ 11,4	-	2000-3000
ThO	- 10 300	- 14,4	-	2000-3000
$\alpha$ -TiO	-125 010	+ 36,28	- 4,01	298-1150
	-125 040	+ 21,90	+ 1,17	1150-1264
$\beta$ -TiO	-125 210	+ 30,83	- 1,77	1264-2000
(TiO)	+ 11 710	- 35,50	+ 3,71	298-1150
	+ 11 680	- 49,88	+ 8,89	1150-2000
$\alpha$ -Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-360 660	- 10,66	+ 32,08	298- 473
$\beta$ -Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-369 710	+ 162,79	- 30,95	473-1150
	-369 760	+ 134,03	- 20,59	1150-2000
$\alpha$ -Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	-587 980	+ 131,05	- 4,19	298- 450
$\beta$ -Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	-586 330	+ 159,98	- 18,31	450-1150
	-586 420	+ 116,81	- 2,76	1150-2000
TiO <sub>2</sub> (Rutil)	-228 360	+ 82,81	- 12,80	298-1150
	-228 380	+ 68,34	- 7,62	1150-2000
Ti <sub>2</sub> O	- 44 110	+ 42,30	- 6,91	298- 505
	- 44 260	+ 42,60	- 6,91	505- 573
{ }	- 40 880	+ 55,76	- 13,82	573- 576
( )	- 42 320	+ 51,89	- 11,51	576- 773
	- 18 400	- 45,55	+ 11,51	773-1730
	- 104 670	+ 41,59	-	1730-2000
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 99 410	+ 119,09	- 16,12	298- 505
	- 99 560	+ 119,39	- 16,12	505- 576
	- 101 010	+ 115,55	- 13,82	576- 990
{ }	- 94 550	+ 150,39	- 27,63	990-1500
Tl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	- 117 680	+ 161,19	- 23,03	298- 505
	- 117 830	+ 161,49	- 23,03	505- 576
	- 119 270	+ 157,63	- 20,72	576-1000
UO <sub>2</sub>	- 262 880	+ 100,54	- 19,92	298- 935
	- 260 660	+ 55,50	- 4,28	935-1045
	- 262 830	+ 64,41	- 6,54	1045-1405
	- 264 790	+ 63,50	- 5,92	1405-1500
	- 269 700	+ 97,0	- 15,4	1405-2000
U <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	-1 032 000	+ 160,0	-	298-1395
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	- 863 370	+ 330,19	- 56,57	298- 935
	- 856 720	+ 195,12	- 9,67	935-1045
	- 863 230	+ 221,79	- 16,44	1045-1405
	- 869 460	+ 208,82	- 10,91	1405-1500
UO <sub>3</sub>	- 294 090	+ 114,94	- 18,33	298- 935
	- 291 870	+ 69,90	- 2,69	935-1045
	- 294 040	+ 78,80	- 4,95	1045-1400
( )	- 200 400	+ 20,7	-	1405-2000
VO	- 101 090	+ 38,69	- 5,39	298-2000
(VO)	+ 52 090	- 28,42	+ 1,80	298-2000
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 299 910	+ 118,83	- 17,98	298-2000
$\alpha$ -V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	- 342 890	+ 117,38	- 11,03	298- 345
$\beta$ -V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	- 345 330	+ 155,55	- 24,36	345-1818
{ V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> }	- 339 880	+ 264,42	- 59,59	1818-2000
V <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	-1 076 340	+ 557,61	- 95,33	298-1000
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 381 960	+ 228,50	- 41,08	298- 943
{ }	- 365 840	+ 207,54	- 38,91	943-2000
WO <sub>3</sub>	- 142 330	+ 70,32	- 8,45	298-2000
W <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	- 745 730	+ 321,84	- 32,70	298-1700
WO <sub>3</sub>	- 201 180	+ 70,89	- 2,92	298-1743
{ }	- 203 140	+ 173,27	- 35,74	1743-2000
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 419 600	+ 66,36	+ 2,76	298-1773
	- 422 850	+ 35,56	+ 13,36	1773-2000
ZnO	- 84 760	+ 43,25	- 6,40	298- 693
	- 85 520	+ 31,25	- 1,45	693-1180
	- 115 940	+ 74,94	- 7,28	1180-2000
$\alpha$ -ZrO <sub>2</sub>	- 262 980	+ 65,00	- 6,10	298-1135
	- 264 190	+ 63,58	- 5,09	1135-1478
$\beta$ -ZrO <sub>2</sub>	- 262 290	+ 69,50	- 7,76	1478-2000

Abb. 4f:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von oxidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 8, 13, 16, 19, 20, 25, 36]. Symbole: ( ) = gasförmig, { } = flüssig, ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G^\circ$ (cal/mol)			$\pm$ Fehler (kcal)	Temperaturbereich (K)
	A	B	C		
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> S	- 22 400	+ 11	-	0,5	298- 452
$\beta$ -Ag <sub>2</sub> S	- 20 990	+ 8,3	-	0,5	452-1115
{	- 25 900	+ 12,1	-	0,8	1234-1500
BaS	- 121 528	+ 21,4	-	5	298-1000
BeS	- 54 944	- 0,12	-	-	298- 750
	- 70 790	+ 20,68	-	-	750-1500
CaS	- 129 435	+ 22,8	-	1	298- 673
	- 129 550	+ 22,9	-	1	673-1124
	- 131 780	+ 24,9	-	1,5	1124-1760
	- 168 350	+ 45,7	-	2,5	1760-2000
CeS	- 133 500	+ 20	-	5	298-2200
CoS <sub>2</sub>	- 81 010	+ 5,1	-	1	600- 900
Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	- 140 080	+ 75,1	-	2	600- 750
Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	- 316 960	+ 159,2	-	8	298-1048
$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> S	- 35 655	+ 27,3	- 4,3	1	298- 376
$\beta$ -Cu <sub>2</sub> S	- 36 145	+ 50,8	- 13	1	376- 623
$\gamma$ -Cu <sub>2</sub> S	- 34 150	+ 28,7	- 6,2	1	623-1360
{ Cu <sub>2</sub> S }	- 37 320	+ 25,90	- 4,60	2	1400-1600
$\alpha$ -FeS	- 37 160	+ 15,5	-	0,5	298- 412
$\beta$ -FeS	- 35 910	+ 14,5	-	0,5	412-1179
	- 36 070	+ 12,7	-	1	1179-1261
FeS <sub>2</sub>	- 43 350	+ 45,0	-	1,5	600-1100
GeS	- 44 450	+ 21,5	-	8	298- 500
Ir <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	- 96 750	+ 67	-	7,5	1000-1600
MgS	- 99 650	+ 22,8	-	5	298- 923
	- 101 800	+ 25,6	-	5	923-1380
	- 134 350	+ 48,7	-	5	1380-2000
MnS	- 64 000	+ 15,3	-	1,5	298-1000
	- 64 540	+ 15,9	-	1,5	1000-1374
	- 65 510	+ 16,6	-	1,5	1410-1517
	- 69 010	+ 18,9	-	2	1517-1803
{ }	- 62 770	+ 15,4	-	2	1803-2000
Mo <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	- 128 550	+ 54,6	-	3	1123-1473
MoS <sub>2</sub>	- 85 700	+ 37,2	-	5	1000-1500
Na <sub>2</sub> S	- 105 250	+ 31,4	-	5	371-1187
NiS	- 34 980	+ 17,2	-	1,5	670- 850
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	- 79 240	+ 39	-	2	650- 800
OsS <sub>2</sub>	- 54 775	+ 37,9	-	4	298-1500
PbS	- 36 350	+ 17,1	-	1,5	298- 600
	- 37 580	+ 19,1	-	1,5	600-1380
PtS	- 33 050	+ 21,8	-	2,5	1000-1700
PtS <sub>2</sub>	- 21 875	+ 21,9	-	2,5	700-1100
PuS	- 107 000	+ 22,0	-	-	298-2000
ReS <sub>2</sub>	- 64 200	+ 68,6	- 9,2	5	298-1500
RuS <sub>2</sub>	- 69 700	+ 39	-	5	298-1500
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	- 87 500	+ 65,00	-	7	298- 500
SrS	- 123 841	+ 23,85	-	10	298-1000
SrS <sub>2</sub>	- 120 875	+ 13,9	-	10	298-1500
Th <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	- 11 778	+ 1,56	-	-	298-1173
ThS	- 8 900	+ 1,97	-	-	298-1173
US	- 109 000	+ 23	-	-	298-1405
	- 114 400	+ 26,8	-	-	1405-2000
WS <sub>2</sub>	- 62 360	+ 23	-	10	298-1400
ZnS	- 63 650	+ 36,7	-	4	298- 693
	- 94 970	+ 74,9	-	5	1120-2000

Abb. 5 :

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von sulfidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 13, 16, 19, 36, 38]. Symbole: { } = flüssig, ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G$ (cal/mol)			$\pm$ Fehler (kcal)	Temperaturbereich (K)
	A	B	C		
AgF <sub>2</sub>	- 83 000	+ 34	-	4	298- 963
AgF	- 48 500	+ 14	-	3	298- 708
{ AgCl }	- 45 500	+ 7	-	3	708-1500
{ AgBr }	- 29 850	+ 12,5	-	0,2	298- 728
{ AgI }	- 24 200	+ 5	-	0,2	728-1500
AgBr	- 26 950	+ 12,5	-	0,2	298- 707
{ AgJ }	- 18 400	+ 1,8	-	0,2	707-1500
AgJ	- 22 150	+ 12,5	-	0,2	298- 825
{ Ag <sub>2</sub> J <sub>2</sub> }	- 13 000	+ 2,00	-	0,2	825-1500
AlF <sub>3</sub>	- 348 250	+ 48,5	-	2	298- 500
AlBr <sub>3</sub>	- 125 800	+ 12	-	4	298- 370
AsJ <sub>3</sub>	- 34 450	+ 39,5	-	2,5	298- 419
AuCl <sub>3</sub>	- 27 500	+ 46	-	2	298- 500
AuCl	- 8 550	+ 14,5	-	1	298- 443
AuBr <sub>3</sub>	- 24 750	+ 47,5	-	5	298- 433
AuBr	- 8 100	+ 14	-	1	298- 388
AuJ	- 7 500	+ 15	-	1	298- 393
BaF <sub>2</sub>	- 285 375	+ 38,6	-	5	298-1500
BaBr <sub>2</sub>	- 187 320	+ 38,7	-	5	298-1120
BaJ <sub>2</sub>	- 159 350	+ 39,5	-	5	298- 985
{ Ba <sub>2</sub> J <sub>2</sub> }	- 150 300	+ 29	-	5	985-1500
BeF <sub>2</sub>	- 243 200	+ 81,9	- 15,4	5	298- 818
{ BeCl <sub>2</sub> }	- 237 280	+ 87	- 19,6	5	818-1455
{ BeBr <sub>2</sub> }	- 118 170	+ 36,14	-	-	298- 500
{ BeI <sub>2</sub> }	- 116 900	+ 33,60	-	-	500- 750
BeBr <sub>2</sub>	- 90 107	+ 31,67	-	-	298- 750
BeJ <sub>2</sub>	- 48 994	+ 11,39	-	-	298- 500
{ BeLiF <sub>3</sub> }	- 59 300	+ 32,00	-	-	500- 750
{ BeLi <sub>3</sub> F <sub>4</sub> }	- 394 399	+ 60,40	-	-	298- 500
{ BeLi <sub>3</sub> F <sub>4</sub> }	- 544 318	+ 83,63	-	-	298- 750
{ BeLi <sub>3</sub> F <sub>4</sub> }	- 528 833	+ 63,20	-	-	750-1250
{ BeLi <sub>3</sub> F <sub>4</sub> }	- 520 264	+ 56,31	-	-	1250-2000
BIF <sub>3</sub>	- 212 500	+ 55	-	10	298- 500
BiCl <sub>3</sub>	- 93 600	+ 99,9	- 18,1	4,5	298- 503
{ BiI <sub>3</sub> }	- 95 355	+ 125	- 26,3	6	544- 714
BiJ <sub>3</sub>	- 47 000	+ 52	-	6	298- 500
CaF <sub>2</sub>	- 293 300	+ 64,4	- 7,7	5	298-1123
{ CaCl <sub>2</sub> }	- 297 600	+ 98,4	- 16,9	6	1123-1424
{ CaBr <sub>2</sub> }	- 285 000	+ 35	-	7	1424-1691
{ CaI <sub>2</sub> }	- 189 900	+ 34	-	3	298-1055
{ CaJ <sub>2</sub> }	- 195 400	+ 112,6	- 24,4	5	1120-1900
CaBr <sub>2</sub>	- 168 655	+ 34,4	-	2,5	298-1038
CaJ <sub>2</sub>	- 143 100	+ 38	-	5	298- 848
CdF <sub>2</sub>	- 165 630	+ 37,3	-	3	298-1000
CdBr <sub>2</sub>	- 82 500	+ 35	-	2	298- 840
CeCl <sub>3</sub>	- 255 200	+ 114,9	- 18,4	4	298- 900
CeJ <sub>3</sub>	- 178 120	+ 53,9	-	5	298-1025
CoF <sub>3</sub>	- 185 975	+ 48,8	-	8	298-1000
CoF <sub>2</sub>	- 158 000	+ 33,7	-	6	298-1450
CoCl <sub>2</sub>	- 78 700	+ 54,1	- 6,9	3	298-1000
{ CoBr <sub>2</sub> }	- 72 200	+ 54,5	- 9,2	4	1000-1323
{ CoI <sub>2</sub> }	- 58 300	+ 32	-	5	298- 951
{ CoJ <sub>2</sub> }	- 46 300	+ 17	-	5	951-1500
CoJ <sub>2</sub>	- 40 550	+ 40,5	-	5	298- 788
{ Co <sub>2</sub> J <sub>2</sub> }	- 24 300	+ 17	-	5	788-1500

Abb. 6a:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von halidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 13, 16, 38]. Symbole: { } = flüssig, ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G$ (cal/mol)			$\pm$ Fehler (kcal)	Temperaturbereich (K)
	A	B	C		
CrF <sub>3</sub>	-285 750	+ 62,5	--	6	298- 500
CrF <sub>3</sub>	-265 795	+ 55,8	--	5	298-1000
CrCl <sub>3</sub>	-131 100	+ 87,6	-11,1	7,5	298-1200
CrCl <sub>2</sub>	- 93 900	+ 55	- 8,7	3	298-1088
{ }	- 86 900	+ 47,5	- 8,4	3	1088-1577
CrJ <sub>2</sub>	- 51 920	+ 30,9	--	3,5	298-1129
CsF	-127 650	+ 24,5	--	6	298- 957
	-123 020	+ 19,40	--	6	957-1500
CsCl	-103 800	+ 24	--	2	298- 919
	- 98 220	+ 17,9	--	2	919-1500
CsBr	- 98 650	+ 24,5	--	3	298- 909
	- 90 270	+ 14,8	--	3	909-1500
CsJ	- 89 100	+ 26	--	2,5	298- 894
	- 75 375	+ 10,4	--	2,5	894-1500
CuF <sub>2</sub>	-126 820	+ 31,9	--	4	298-1000
CuCl <sub>2</sub>	- 49 950	+ 36,5	--	3	298- 500
CuCl	- 32 050	+ 13,5	--	2	298- 673
	- 26 195	+ 4,3	--	2	673-1500
CuBr <sub>2</sub>	- 40 500	+ 34	--	4,5	298- 500
CuBr	- 28 400	+ 14	--	1	298- 765
	- 22 675	+ 6,2	--	1	765-1500
CuJ	- 23 950	+ 16,5	--	1	298- 878
	- 15 445	+ 6,4	--	1	878-1500
FeF <sub>3</sub>	-234 025	+ 51,2	--	13	298-1000
FeF <sub>2</sub>	-167 000	+ 31,8	--	6	298-1350
FeCl <sub>3</sub>	- 95 720	+ 70,2	- 7,0	1	400- 500
FeCl <sub>2</sub>	- 82 770	+ 50,8	- 7,0	1	298- 950
{ }	- 68 450	+ 15,2	--	1	950-1300
FeBr <sub>3</sub>	- 73 000	+ 44	--	4	298- 500
FeBr <sub>2</sub>	- 66 400	+ 31	--	1	298- 957
{ }	- 50 705	+ 13,5	--	1	957-1500
FeJ <sub>2</sub>	- 45 770	+ 51,2	- 6,9	5	298- 867
{ }	- 40 600	+ 58,6	-11,5	6	867-1208
HgCl <sub>2</sub>	- 54 600	+ 36	--	1	298- 500
HgCl	- 31 900	+ 23	--	0,3	298- 500
HgBr <sub>2</sub>	- 47 400	+ 37	--	0,3	298- 500
HgBr	- 28 900	+ 23	--	0,3	298- 500
HgJ <sub>2</sub>	- 39 900	+ 38	--	0,4	298- 500
HgJ	- 22 100	+ 21	--	0,2	298- 500
InCl <sub>3</sub>	-125 250	+ 47,5	--	4	298- 859
InBr <sub>3</sub>	-100 500	+ 55	--	3	298- 500
IrCl <sub>3</sub>	- 47 640	+ 45,8	--	3	298-1000
IrCl <sub>2</sub>	- 32 720	+ 30,8	--	3	298-1000
IrCl	- 16 770	+ 14,6	--	3	298-1000
KF	-135 000	+ 26,1	--	--	298-1000
KCl	-104 900	+ 24	--	1	298-1043
{ }	-116 600	+ 35,2	--	1,5	1043-1680
KBr	- 97 480	+ 22,6	--	0,5	298-1000
KJ	- 86 200	+ 23	--	0,3	298- 996
{ }	- 80 635	+ 17,4	--	0,3	996-1500
LaCl <sub>3</sub>	-255 000	+ 54,1	--	2	298-1145
LaJ <sub>3</sub>	-178 820	+ 54,9	--	4,5	298-1034

Abb. 6b:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von halidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 13, 16]. Symbole: { } = flüssig, ohne Symbol = fest.



Verbindung	$\Delta G$ (cal/mol)			$\pm$ Fehler (kcal)	Temperaturbereich (K)
	A	B	C		
LiF	-145 895	+ 22,8	-	2	298-1143
LiCl	- 97 250	+ 20,5	-	2	298- 886
{	- 93 895	+ 16,7	-	2	886-1500
LiBr	- 87 400	+ 20	-	2	298- 820
LiJ	- 72 050	+ 17,5	-	2	298- 719
MgF <sub>2</sub>	-267 200	+ 40,2	-	3	298- 923
{	-269 300	+ 42,5	-	3	923-1276
MgCl <sub>2</sub>	-154 440	+ 68,2	- 9,9	1	298- 987
{	-147 850	+ 72,8	-13,6	1,5	987-1376
{	-184 100	+121,5	-20,7	1,5	1376-1691
MgBr <sub>2</sub>	-130 750	+ 35,5	-	3	298- 970
{	-116 370	+ 20,2	-	3	970-1500
MgJ <sub>2</sub>	-101 000	+ 36	-	3	298- 682
{	- 92 000	+ 22,80	-	3	682-1500
MnF <sub>2</sub>	-189 615	+ 32,7	-	6	298-1129
MnCl <sub>2</sub>	-116 300	+ 56	- 8,4	1	298- 923
{	-107 970	+ 49,2	- 9,1	1	993-1373
{	-105 930	+ 31,8	- 4,1	1,5	1400-1504
MnBr <sub>2</sub>	- 97 300	+ 34	-	2	298- 857
{	- 85 300	+ 20	-	2	857-1500
MnJ <sub>2</sub>	- 73 300	+ 35	-	3	298- 911
{	- 58 625	+ 18,1	-	3	911-1500
MoCl <sub>5</sub>	- 87 250	+ 62,5	-	2,5	298- 467
NaF	-137 000	+ 24,9	-	3	271-1156
NaCl	- 99 000	+ 23,6	-	1,5	298-1073
{	-114 300	+ 35,8	-	2	1183-1738
NaBr	- 90 420	+ 22,3	-	0,4	298-1028
NaJ	- 77 250	+ 22,5	-	0,5	298- 924
{	- 69 800	+ 14,3	-	0,5	924-1500
NdCl <sub>3</sub>	-243 820	+ 50,9	-	2	298-1057
NdJ <sub>3</sub>	-172 025	+ 55,2	-	3	298-1048
NiF <sub>2</sub>	-156 820	+ 32,9	-	1,5	298-1000
NiCl <sub>2</sub>	- 71 735	+ 32,6	-	0,5	298-1274
NiBr <sub>2</sub>	- 58 790	+ 34,7	-	4	298-1236
NiJ <sub>2</sub>	- 38 890	+ 36,5	-	4	298-1070
PbF <sub>4</sub>	-221 250	+ 64,5	-	4,5	298- 500
PbF <sub>2</sub>	-157 040	+ 33,7	-	0,8	298-1128
PbCl <sub>2</sub>	- 85 000	+ 34,3	-	2	298- 771
{	- 83 600	+ 73,3	-14,1	3	771-1224
PbBr <sub>2</sub>	- 73 350	+ 34,5	-	1	298- 646
PbJ <sub>2</sub>	- 56 950	+ 34,5	-	0,8	298- 675
PdCl <sub>2</sub>	- 45 000	+ 40	-	3	298- 773
PdBr <sub>2</sub>	- 32 750	+ 34,5	-	5	298- 500
PrCl <sub>3</sub>	-250 615	+ 51,6	-	1,2	298-1059
PrJ <sub>3</sub>	-174 320	+ 53,9	-	4,5	298-1010
PtCl <sub>4</sub>	- 52 750	+ 62,5	-	4	298- 643
PtCl <sub>2</sub>	- 28 950	+ 34,5	-	3	298- 854
PtBr <sub>4</sub>	- 47 500	+ 65	-	4	298- 453
PtJ <sub>4</sub>	- 39 750	+ 67,5	-	4	298- 643
(PuF <sub>6</sub> )	-418 000	+ 71,4	-	-	298-1500
PuF <sub>4</sub>	-424 000	+ 70	-	-	298-1300
PuF <sub>3</sub>	-371 300	+ 56,0	-	-	298- 913
{	-370 000	+ 54,6	-	-	913-1700
{	-350 200	+ 43,1	-	-	1700-2230
PuCl <sub>3</sub>	-229 400	+ 82,8	-	-	298-1040
{	-215 400	+ 39,4	-	-	1040-2000
PuBr <sub>3</sub>	-197 900	+ 53,4	-	-	298- 954
{	-182 500	+ 37,2	-	-	954-1736
RbF	-131 900	+ 23	-	2	298-1033
{	-128 300	+ 18	-	2	1033-1500
RbCl	-103 200	+ 23	-	2	298- 988
{	- 98 095	+ 17,9	-	2	988-1500
RbBr	- 96 700	+ 21	-	2	298- 955
{	- 93 910	+ 18,1	-	2	955-1500
RbJ	- 86 050	+ 20,5	-	2	298- 915
{	- 84 105	+ 18,6	-	2	915-1500

Abb. 6c:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von halidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 13, 16]. Symbole: { } = flüssig, ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G$ (cal/mol)			$\pm$ Fehler (kcal)	Temperaturbereich (K)
	A	B	C		
ReCl <sub>3</sub>	- 63 100	+ 51	-	3	298- 500
ReBr <sub>3</sub>	- 50 550	+ 52,5	-	3	298- 773
RhCl <sub>3</sub>	- 52 640	+ 43,8	-	3	298-1073
RhCl <sub>2</sub>	- 38 720	+ 31,8	-	3	298-1000
RhCl	- 20 870	+ 15,7	-	3	298-1000
RuCl <sub>3</sub>	- 59 235	+ 53	-	3	298-1000
SbF <sub>3</sub>	- 219 000	+ 50	-	6	298- 565
{SbCl <sub>5</sub> }	- 103 300	+ 60	-	3	298- 413
ScCl <sub>3</sub>	- 214 105	+ 54,1	-	12	298-1212
ScBr <sub>3</sub>	- 179 230	+ 52,4	-	12	298-1000
{SiCl <sub>4</sub> }	- 152 350	+ 31,50	-	4	298- 500
[SiBr <sub>4</sub> ]	- 120 500	+ 55,00	-	7	298- 500
SnCl <sub>2</sub>	- 83 600	+ 32,00	-	1,5	298- 500
{ }	- 79 600	+ 28,3	-	4	520- 925
SnBr <sub>4</sub>	- 104 950	+ 47,5	-	2	304- 475
SnBr <sub>2</sub>	- 70 900	+ 32	-	4	298- 489
SnJ <sub>2</sub>	- 49 700	+ 34	-	5	298- 593
SrCl <sub>2</sub>	- 196 385	+ 32,3	-	3	298-1146
SrBr <sub>2</sub>	- 178 250	+ 37,5	-	7	298- 916
	- 168 395	+ 26,3	-	7	916-1500
SrJ <sub>2</sub>	- 149 850	+ 37,5	-	6	298- 675
	- 143 000	+ 27	-	6	675-1500
ThF <sub>4</sub>	- 505 600	+ 99,6	- 7,92	-	298-1380
ThCl <sub>4</sub>	- 283 615	+ 73,69	-	1	298-1000
ThBr <sub>4</sub>	- 241 600	+ 75	-	2,5	298- 883
TiF	- 74 750	+ 19,5	-	1,5	298- 500
	- 71 000	+ 11,0	-	1,5	1000-1500
TiCl	- 49 450	+ 17,5	-	0,4	298- 703
TiBr	- 45 050	+ 15,5	-	0,7	298- 753
TiJ	- 37 750	+ 16,5	-	0,6	298- 713
UF <sub>6</sub>	- 521 500	+ 97,8	-	-	298- 337
	- 510 800	+ 64,60	-	-	337-1309
UF <sub>5</sub>	- 489 700	+ 82,2	-	-	298- 565
UF <sub>4</sub>	- 448 500	+ 67,4	-	-	298-1309
{ }	- 433 100	+ 55,6	-	-	1309-1730
UF <sub>3</sub>	- 343 000	+ 52,7	-	-	298-1405
UCl <sub>4</sub>	- 272 300	+ 144,1	- 14,3	-	298- 450
UCl <sub>3</sub>	- 263 200	+ 128,1	- 14,3	-	298- 600
UCl <sub>2</sub>	- 253 100	+ 112,8	- 14,3	-	298- 861
{ }	- 236 700	+ 52,0	-	-	861-1060
UCl <sub>3</sub>	- 213 000	+ 51	-	-	298-1110
{ }	- 200 700	+ 40	-	-	1110-1405
UBr <sub>4</sub>	- 211 000	+ 70,9	-	-	298- 792
{ }	- 194 000	+ 49,2	-	-	792-1050
UBr <sub>3</sub>	- 182 050	+ 53,1	-	-	298-1000
{ }	- 190 500	+ 60,9	-	-	1000-1405
UJ <sub>4</sub>	- 153 500	+ 62	-	-	298- 779
{ }	- 134 000	+ 37	-	-	779-1030
WCl <sub>6</sub>	- 109 100	+ 117	-	4	298- 548
YCl <sub>3</sub>	- 232 700	+ 53	-	3	298- 953
	- 218 370	+ 36,3	-	3	953-1500
YJ <sub>3</sub>	- 156 950	+ 54,2	-	10	298-1000
ZnF <sub>2</sub>	- 183 240	+ 34,2	-	3	298-1145
ZnCl <sub>2</sub>	- 101 385	+ 75,5	- 12,9	3	298- 586
{ }	- 93 950	+ 27,4	-	5	586-1005
ZnBr <sub>2</sub>	- 85 250	+ 34,5	-	0,5	298- 667
ZnJ <sub>2</sub>	- 65 850	+ 35,5	-	0,4	298- 719
ZrCl <sub>4</sub>	- 234 000	+ 69	-	1	298- 710

Abb. 6d:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von halidkeramischen Verbindungen [Lit. 4, 13, 16, 19]. Symbole: ( ) = gasförmig, { } = flüssig, ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G$ (cal/mol)		$\pm$ Fehler (kcal)	Temperaturbereich (K)
	A	B		
BeO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 3 600	+ 0,40	0,8	1000-2000
3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 3 000	- 5,90	1	800-1800
CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 4 300	- 4,50	0,5	800-1800
CaO · 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 4 000	- 6,10	0,75	800-1800
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 19 000	- 5,00	2,5	1400-1800
CoO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 9 000	+ 1,40	0,5	1000-1600
FeO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 9 500	- 1,70	2,5	298-1500
Li <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 25 600	- 2,53	1	800-1600
MgO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 8 500	- 0,50	0,75	298-1700
MnO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 11 500	+ 1,75	1,5	800-1500
Na <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 44 150	- 0,70	3	800-1193
NiO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 1 000	- 3,00	1,5	1000-1500
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 19 300	+ 40	3	298- 491
BaCO <sub>3</sub>	- 62 285	+ 40,3	4	298-1079
CaCO <sub>3</sub>	- 42 820	+ 38,4	2	298-1167
CdCO <sub>3</sub>	- 23 500	+ 40	3	298- 500
FeCO <sub>3</sub>	- 21 400	+ 43	3	298- 500
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 93 905	+ 40,2	-	298-1171
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 77 950	+ 69	-	999-1125
MgCO <sub>3</sub>	- 28 100	+ 40,6	4	298-1000
MnCO <sub>3</sub>	- 27 900	+ 45	2	298- 500
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	- 76 820	+ 32,4	4	298-1131
PbCO <sub>3</sub>	- 20 900	+ 36	3	298- 588
SrCO <sub>3</sub>	- 56 040	+ 40,8	4	298-1197
ZnCO <sub>3</sub>	- 17 000	+ 42	1	298- 500
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 20 900	- 5,30	2	1400-1800
CoO · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 14 200	+ 2,00	0,9	1000-1650
CuO · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 6 900	+ 1,85	1,5	1000-1500
Cu <sub>2</sub> O · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 10 500	+ 1,75	0,8	1000-1350
FeO · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 10 800	+ 2,00	1,8	1000-1700
MgO · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 10 250	+ 1,70	1,2	298-1800
NiO · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 12 800	+ 2,00	-	1000-1500
CaO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 7 100	- 1,15	1	1000-1489
2 CaO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 12 700	- 0,60	1	1000-1600
CaO · FeO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 3 500	- 6,50	1	973-1318
CoO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 5 900	- 1,55	1,2	800-1500
FeO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 5 000	- 1,25	2	298-1460
Li <sub>2</sub> O · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 9 500	- 6,05	1,2	298-
MgO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 4 600	- 0,50	0,8	1000-1700
NiO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 4 750	- 0,90	1	855-1700
CaO · Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 32 800	- 2,00	2,5	800-1400
2 CaO · Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 53 700	- 3,00	3	1050-1350
BaO · MoO <sub>2</sub>	- 14 400	- 5,60	1,5	1480-1540
BaO · MoO <sub>3</sub>	- 50 500	- 2,25	2	298-1068
CaO · MoO <sub>2</sub>	- 5 800	- 5,80	1,5	1173-1573
CaO · MoO <sub>3</sub>	- 40 000	- 1,00	1	298-1068
MgO · MoO <sub>2</sub>	+ 3 300	- 5,40	1,5	1200-1450
MgO · MoO <sub>3</sub>	- 12 900	- 3,25	1	298-1068
MnO · MoO <sub>3</sub>	- 14 500	+ 0,20	2,5	298-1068
SrO · MoO <sub>2</sub>	- 12 600	- 6,40	1,5	1220-1660
SrO · MoO <sub>3</sub>	- 50 500	+ 0,40	1,5	298-1068
Ag <sub>2</sub> O · Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 18 500	+ 4,40	0,5	973-1173
CuO · Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 10 800	+ 4,50	0,4	1173-1323
Cu <sub>2</sub> O · Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 16 100	+ 6,50	0,5	1250-1322

Abb. 7a:

$\Delta G = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Reaktionsenthalpien von Aluminaten, Karbonaten aus der Reaktion von Metalloxid mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub>, von Chromaten, Ferraten, Niobaten, Molybdaten und Rhodanaten aus der Reaktion von Metalloxid mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> und Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Lit. 13, 16, 39].

Symbole: ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G$ (cal/mol)		$\pm$ Fehler (kcal)	Temperaturbereich (K)
	A	B		
BaSiO <sub>3</sub>	-26 800	+ 0,1	3	298-1600
Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-64 350	- 0,5	3	298- 500
$\alpha$ -CaSiO <sub>3</sub>	-21 300	+ 0,1	1	298-1483
$\beta$ -CaSiO <sub>3</sub>	-19 900	- 0,8	2	1483-1813
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-30 200	- 1,2	2,5	298-1700
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	-27 460	- 1,8	2	298-1000
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-11 200	+ 4,5	3	298-1478
K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-62 420	+ 0,4	10	298-1249
MgSiO <sub>3</sub>	- 8 900	+ 1,1	1	298-1600
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-15 120	0	2	298-1700
MnSiO <sub>3</sub>	- 5 920	+ 3,0	4	298-1600
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-55 550	- 1,40	8	298-1361
	-43 080	-10,55	10	1361-1600
Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	-74 860	- 2,8	5	298-1291
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-60 600	- 2	3,5	298- 500
PbSiO <sub>3</sub>	- 5 200	- 0,6	2	500-1039
	- 2 100	- 3,6	2	1039-1500
Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	- 5 235	- 3,9	2	500-1500
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	- 7 130	+ 0,23	2	298-1300
<hr/>				
BaO · TiO <sub>2</sub>	-37 400	+ 3,75	3	298-1300
2 BaO · TiO <sub>2</sub>	-46 500	- 1,20	4	298-1800
CaO · TiO <sub>2</sub>	-19 100	-0,80	0,8	298-1700
3 CaO · 2 TiO <sub>2</sub>	-49 500	-2,75	2,5	298-1700
4 CaO · 3 TiO <sub>2</sub>	-70 000	-4,20	2	298-1700
FeO · TiO <sub>2</sub>	- 8 000	+2,90	1	298-1600
2 FeO · TiO <sub>2</sub>	- 8 100	+1,40	2	298-1400
CoO · TiO <sub>2</sub>	- 5 900	+1,50	0,8	750-1700
Li <sub>2</sub> O · TiO <sub>2</sub>	-31 000	-0,80	3,5	298-1200
MgO · TiO <sub>2</sub>	- 6 300	+0,75	0,7	298-1800
MgO · 2 TiO <sub>2</sub>	- 6 600	+0,15	0,8	298-1800
2 MgO · TiO <sub>2</sub>	- 6 100	+0,30	0,5	298-1800
NiO · TiO <sub>2</sub>	- 4 300	+2,00	0,8	750-1700
SrO · TiO <sub>2</sub>	-32 800	+0,50	2,5	298-1200
2 SrO · TiO <sub>2</sub>	-39 500	+2,75	2,5	298-1500
4 SrO · 3 TiO <sub>2</sub>	-109 000	+3,75	3,5	298-1500
2 ZnO · TiO <sub>2</sub>	- 750	-1,05	0,5	500-1500
<hr/>				
CaO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 34 900	-	1,2	298- 943
2 CaO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 63 300	-	1,2	298- 943
3 CaO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 79 400	-	1,5	298- 943
CoO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 4 500	-	-	1200-1400
FeO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 20 000	-	1,4	298- 943
FeO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 5 300	-	-	1000-1400
MgO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 12 750	+2,00	1,5	298- 943
2 MgO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 20 900	-	1,5	298- 943
MnO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 15 750	-	1,4	298- 943
Na <sub>2</sub> O · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 77 800	-3,60	4	298- 800
2 Na <sub>2</sub> O · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-128 100	-7,00	5	298- 900
3 Na <sub>2</sub> O · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-172 500	-	5	298- 943
2 PbO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 35 600	-	2	298- 943
3 PbO · V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	- 42 500	-	2,5	298- 943
<hr/>				
(BaO · WO <sub>3</sub> )	- 67 500	+ 1,00	-	1200-1400
(3 BaO · WO <sub>3</sub> )	-114 000	-	-	1300
CaO · WO <sub>3</sub>	- 35 500	+ 0,15	-	298-1500
3 CaO · WO <sub>3</sub>	- 44 900	+ 0,90	-	298-1400
CdO · WO <sub>3</sub>	- 19 000	-4,00	4	298-1400
CoO · WO <sub>3</sub>	- 14 500	+ 0,50	0,6	1000-1500
CuO · WO <sub>3</sub>	- 6 600	-0,50	1,5	800-1400
FeO · WO <sub>3</sub>	- 13 100	-2,40	1,2	1000-1425
MgO · WO <sub>3</sub>	- 17 700	+2,60	0,75	298-1500
MnO · WO <sub>3</sub>	- 18 400	+ 0,20	1,5	298-1400
NiO · WO <sub>3</sub>	- 11 000	-	1,5	800-1400
PbO · WO <sub>3</sub>	- 14 300	-5,45	1,2	298-1400
(SrO · WO <sub>3</sub> )	- 47 850	+ 2,00	-	1000-1400
ZnO · WO <sub>3</sub>	- 10 200	-4,00	1,5	298-1400

Abb. 7b:

$\Delta G = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Reaktionsenthalpien von Silikaten und Titanaten aus der Reaktion von Metalloxid mit SiO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub>. (Rutil) von Vanadaten und Wolframaten aus der Reaktion von Metalloxid mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und WO<sub>3</sub> [Lit. 13, 16, 39]. Symbole: ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G$ (cal/mol)		$\pm$ Fehler (kcal)	Temperaturbereich (K)
	A	B		
CaSi . . . . .	-36 000	-0,5	4	298-1123
{ . . . . .	-25 750	-6,58	5	1520-1717
Ca <sub>2</sub> Si . . . . .	-42 600	-4,65	5	1200-1717
FeSi . . . . .	-19 200	-1,0	-	298-1693
Mo <sub>3</sub> Si . . . . .	-21 600	-0,5	-	298-2273
Re <sub>3</sub> Si . . . . .	-24 600	-5,0	-	1750-1970
ReSi . . . . .	-30 000	-0,5	-	1750-1970
ReSi <sub>2</sub> . . . . .	-62 100	+1,7	-	1750-1970
U <sub>3</sub> Si . . . . .	-40 800	-2,2	-	298-1940
U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> . . . . .	-43 050	+1,05	-	1673-1833
USi . . . . .	-20 200	+0,6	-	298-1873
U <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> . . . . .	-84 700	+3,2	-	298-1773
USi <sub>2</sub> . . . . .	-31 000	+1,7	-	298-1979
USi <sub>3</sub> . . . . .	-32 360	+1,0	-	298-1783
Co <sub>2</sub> As . . . . .	-26 600	-8,9	-	298-1200
Co <sub>2</sub> As . . . . .	-13 500	-0,2	-	298-1200
Co <sub>3</sub> As <sub>2</sub> . . . . .	-27 200	+0,1	-	298-1300
CoAs . . . . .	-13 600	+0,2	-	298-1450
Co <sub>2</sub> As <sub>3</sub> . . . . .	-34 400	+0,4	-	298-1050
CoAs <sub>2</sub> . . . . .	-22 000	+1,8	-	298-1050
InAs . . . . .	-14 800	+4,2	-	198-1200
NiAs . . . . .	-1 300	+0,2	-	198-1240
Ag <sub>2</sub> Se . . . . .	-10 300	-5,3	-	298-306
CdSe . . . . .	-33 200	+1,5	-	298-1620
CuSe . . . . .	-9 450	-4,0	-	298-973
GeSe . . . . .	-19 700	-1,2	-	198-1350
PbSe . . . . .	-23 800	+0,8	-	298-1350
SnSe . . . . .	-21 500	+1,9	-	298-1100
Ag <sub>2</sub> Te . . . . .	-7 000	-3,2	-	298-1230
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . . . .	-18 700	-2,0	-	298-850
CdTe . . . . .	-24 500	+1,8	-	298-1123
Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> . . . . .	-65 000	+1,8	-	298-1063
GeTe . . . . .	-8 000	-0,5	-	298-1000
PbTe . . . . .	-16 600	+1,1	-	298-1200
SnTe . . . . .	-14 600	0,0	-	298-1080
ZnTe . . . . .	-28 800	+2,8	-	298-1510

Abb. 8 :

$\Delta G^{\circ} = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von Siliziden, Arseniden, Seleniden und Telluriden (Übergangsverbindungen) [Lit. 2, 3, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Symbole: ohne Symbol = fest, { } = flüssig.

Verbindung	$\Delta G^\circ$ (cal/mol)			Temperaturbereich (K)
	A	B	C	
AgCd	- 2 200	- 1	-	298- 584
Ag <sub>3</sub> Sb	- 5 500	+ 0,9	-	298- 832
Al <sub>3</sub> Pu	- 39 100	+ 12,5	-	950-1850
Al <sub>3</sub> Pu	- 50 900	+ 17,6	-	950-1500
Al <sub>3</sub> Pu	- 53 500	+ 22,7	-	950-1200
Al <sub>3</sub> Th	- 56 300	+ 18,7	-	950-1400
Al <sub>3</sub> U	- 22 790	+ 18,37	- 1,01	298-1113
Al <sub>3</sub> U	- 26 290	+ 10,6	- 0,57	298-1113
Al <sub>3</sub> U	- 32 040	+ 59,07	- 3,26	298-1000
AuCu <sub>3</sub>	- 6 500	- 0,7	-	298- 608
AuCu	- 3 620	- 1,6	-	298- 689
AuSb <sub>2</sub>	- 4 650	+ 4,6	-	298- 733
AuSn <sub>2</sub>	- 1 500	- 6,0	-	298- 527
AuSn	- 6 800	+ 0,2	-	298- 691
Be <sub>13</sub> Pu	- 53 700	+ 58,6	-	298-1950
Be <sub>13</sub> U	- 39 300	+ 0,06	-	298-2273
BiTh	- 35 400	+ 4,6	-	750-1350
Bi <sub>4</sub> Th <sub>3</sub>	-129 400	+ 15,7	-	750-1350
Bi <sub>2</sub> Th	- 46 140	+ 7,9	-	750-1350
BiU	- 24 600	+ 8,8	-	298-1673
Bi <sub>4</sub> U <sub>3</sub>	- 90 900	+ 35,7	-	298-1423
Bi <sub>2</sub> U	- 34 300	+ 14,7	-	298-1283
CaMg <sub>2</sub>	- 9 700	+ 17,8	-	298- 987
Cd <sub>10</sub> Pu	- 40 020	+ 27,33	-	676- 843
Cd <sub>11</sub> Pu	- 48 440	+ 39,76	-	623- 876
CdSb	- 3 600	+ 1,2	-	298- 729
Cd <sub>11</sub> U	- 27 200	+ 36,2	-	673- 765
Co <sub>17</sub> Th <sub>2</sub>	- 74 800	+ 15,1	-	917-1233
Co <sub>3</sub> Th <sub>7</sub>	- 67 100	+ 7,93	-	917-1233
CoTh	- 22 400	+ 6,83	-	917-1233
Co <sub>7</sub> Th <sub>2</sub>	- 89 800	+ 30,7	-	917-1233
Co <sub>5</sub> Th	- 42 800	+ 12,7	-	917-1233
Co <sub>11</sub> U <sub>2</sub>	- 49 500	- 3,42	-	993-1053
	- 51 940	- 1,10	-	1053-1153
Cu <sub>3</sub> Sb	- 3 000	+ 2,4	-	298- 858
Cu <sub>6</sub> Th	- 14 600	- 7,4	-	850- 950
Cu <sub>5</sub> U	- 2 470	- 2,49	-	993-1053
	- 4 310	- 0,74	-	1053-1153
Fe <sub>3</sub> Pu	- 6 500	+ 9,5	-	298-1513
Fe <sub>3</sub> Th <sub>7</sub>	- 12 100	- 4,0	-	928-1164
Fe <sub>3</sub> Th	- 23 700	+ 12	-	928-1164
Fe <sub>3</sub> Th <sub>2</sub>	- 49 200	+ 24,1	-	928-1164
Fe <sub>5</sub> Th	- 27 600	+ 12,2	-	928-1164
Fe <sub>7</sub> Th <sub>2</sub>	- 56 600	+ 22,7	-	928-1164
FeU <sub>3</sub>	- 9 400	-	-	928-1083
Fe <sub>2</sub> U	- 16 880	+ 2 54	-	993-1043
	- 17 580	+ 3,23	-	1043-1153
GaSb	- 10 000	+ 2,5	-	298- 943
Ga <sub>3</sub> U	- 41 420	+ 14,5	-	298-1573
Ge <sub>3</sub> U <sub>5</sub>	- 56 300	+ 0,68	-	298-1943
GeU	- 14 700	+ 0,52	-	1343-1473
Ge <sub>3</sub> U <sub>3</sub>	- 57 600	+ 2,32	-	1343-1473
Ge <sub>2</sub> U	- 21 000	+ 0,93	-	298-1723
Ge <sub>3</sub> U	- 25 600	+ 1,38	-	298-1743
HgNa <sub>3</sub>	- 11 800	+ 1,3	-	298- 307
Hg <sub>2</sub> Na <sub>3</sub>	- 23 000	+ 6	-	298- 396
HgNa	- 10 200	+ 1,3	-	298- 492
Hg <sub>2</sub> Na	- 18 300	+ 4,9	-	298- 623
Hg <sub>1</sub> Na	- 20 000	+ 5,6	-	298- 431
HgTh	- 63 000	+ 61	-	813- 893
Hg <sub>2</sub> Th	- 98 000	+ 96	-	713- 773
Hg <sub>3</sub> Th	-118 000	+117	-	623- 743
Hg <sub>2</sub> U	- 92	- 4,99	-	448- 648
Hg <sub>3</sub> U	- 555	- 6,31	-	448- 648
Hg <sub>4</sub> U	- 1 594	- 6,11	-	448- 573
	- 3 777	- 2,35	-	573- 648

Abb. 9a:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von intermetallischen Verbindungen [Lit. 2, 3, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 22, 33].  
Symbole: ohne Symbol = fest.

Verbindung	$\Delta G$ (cal/mol)		$\pm$ Fehler (kcal)	Temperaturbereich (K)
	A	B		
InSb	- 6 900	+ 4,2	-	298- 898
In <sub>3</sub> U	- 24 280	+ 7,44	-	623- 948
Mg <sub>2</sub> Th	- 14 300	+ 15,2	-	965-1085
NiMg <sub>2</sub>	- 12 400	+ 11,8	-	298-1033
Ni <sub>3</sub> Mg	- 13 500	+ 6,7	-	298-1418
Ni <sub>3</sub> Th <sub>7</sub>	- 65 900	+ 3,4	-	841-1141
NiTh	- 21 600	+ 1,14	-	841-1141
Ni <sub>2</sub> Th	- 32 000	+ 2,31	-	841-1141
Ni <sub>5</sub> Th	- 62 100	+ 10,1	-	841-1141
Ni <sub>17</sub> Th <sub>2</sub>	- 111 270	+ 8,36	-	841-1141
Ni <sub>5</sub> U	- 41 600	+ 5,1	-	298-1573
PbMg <sub>2</sub>	- 12 500	+ 18,4	-	298- 823
Pb <sub>3</sub> Na <sub>5</sub>	- 34 300	+ 10,7	-	298- 673
PbNa	- 11 000	+ 4,1	-	298- 641
Pb <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	- 23 000	+ 3,4	-	298- 593
Pb <sub>2</sub> Pu	- 32 200	+ 9,5	-	600-1200
PbTh	- 19 339	+ 5,9	-	873-1273
Pb <sub>2</sub> Th	- 33 142	+ 14,3	-	873-1273
Pb <sub>3</sub> Th	- 45 116	+ 24,5	-	873-1273
Pb <sub>4</sub> Th	- 54 229	+ 33,3	-	873-1273
PbU	- 10 200	+ 2,5	-	298-1553
Pb <sub>3</sub> U	- 20 900	+ 9,4	-	298-1473
PuZn <sub>12</sub>	- 66 360	+ 25,35	-	973-1223
Ru <sub>3</sub> U	- 53 800	+ 8,4	-	1000-1140
Ru <sub>3</sub> Th <sub>7</sub>	- 13 080	+ 3,23	-	1020-1170
Ru <sub>4</sub> Th <sub>3</sub>	- 13 450	+ 2,45	-	1020-1170
RuTh	- 15 300	+ 3,65	-	1020-1170
Ru <sub>2</sub> Th	- 11 870	+ 3,24	-	1020-1170
Sb <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub>	- 7 300	- 1,9	-	298- 838
SbZn	- 3 600	- 0,2	-	298- 818
Sn <sub>2</sub> U <sub>3</sub>	- 74 400	+ 19,2	-	298-1573
Sn <sub>5</sub> U <sub>3</sub>	- 99 410	+ 30,12	-	298-1648
Sn <sub>3</sub> U	- 41 030	+ 14,3	-	298-1623
Tl <sub>3</sub> U	- 10 300	+ 6,7	-	298- 623
	- 13 300	+ 1,2	-	653- 943
Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	- 92 378	- 59,17	+ 14,875	298- 693
	- 106 879	- 263,79	+ 99,04	693-1181
ThZn <sub>4</sub>	- 32 869	- 12,58	+ 3,5	298- 693
	- 36 281	- 60,62	+ 23,3	693-1181
ThZn <sub>2</sub>	- 22 047	- 5,16	+ 1,75	298- 693
	- 23 753	- 29,18	+ 11,65	693-1181
Th <sub>2</sub> Zn	- 13 164	- 2,38	+ 0,875	298- 693
	- 14 017	- 14,39	+ 5,83	693-1181
UZn <sub>12</sub>	- 54 100	+ 38,2	-	693- 973
U <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	- 81 400	+ 47,3	-	298-1173
ZrZn <sub>4</sub>	- 70 200	+ 50	-	773-1023
ZrZn <sub>3</sub>	- 53 300	+ 33,7	-	773-1173
ZrZn <sub>2</sub>	- 31 500	+ 25,5	-	773-1173
ZrZn	- 30 860	+ 20	-	773-1173

Abb. 9b:

$\Delta G^\circ = A + BT + CT \lg T$ ; Gleichungen zur Temperaturfunktion der freien Bildungsenthalpien von intermetallischen Verbindungen [Lit. 2, 3, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 22, 33].  
Symbole: ohne Symbol = fest.

## Literatur

- [1] Knacke, O., Krahe, J., Müller, F., Z. Metallkde., **58** (1967), 814.
- [2] Kaufmann, L., IMD Special Rep. Nr. 13, (1964), 203.
- [3] Johnson, L., IMD Special Rep. Nr. 13, (1964), 171.
- [4] Rand, M. H., Kubaschewski, O., The Thermochemical Properties of Uranium Compounds, Oliver and Boyd, Edinburgh (1963).
- [5] Holleck, H., Kleykamp, H., J. Nucl. Mat., **35** (1970), 158.
- [6] Eberle, L., Nixdorf, J., Rochow, H., Ber. DKG, **43** (1966).
- [7] Allbutt, M., Junkison, A. R., AERE-R-5466 (1967).
- [8] Weast, R. C., Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland (1968). – Siehe auch JANAF Thermochemical Tables, Clearinghouse (periodically).
- [9] Westbrook, J. H., Intermetallic Compounds, John Wiley and Sons, New York (1967).
- [10] Götzmann, O., Dissertation Universität Karlsruhe (1968).
- [11] Pässeford, S., Anselin, T., Calais, U., Sci. Ceram., **4** (1968), 421.
- [12] Chiotti, P., Kateley, J., J. Nucl. Mat., **32** (1969).
- [13] Kubaschewski, O., Evans, E. L., Alcock, C. B., Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press (1967).
- [14] Kubaschewski, O., in Thermodynamics of Nuclear Materials, IAEA-Symp. Vienna, Paper SM 98/101 (1967/68).
- [15] Flotow, H. E., Osborne, D. W., O'Hare P. A. G., Settle, J. L., Mrazek F. C., Hubbard, W. N., J. Chem. Physics, **51**, Nr. 2 (1969), 583.
- [16] Smithells, C. J., Metals Ref. Book, Butterworths, London (1967).
- [17] Baehren, F. D., Vollrath, D., Planseeberichte für Pulvermetallurgie, **17** (1969).
- [18] Holleck, H., Kleykamp, H., J. Nucl. Mat., **32** (1969), 1.
- [19] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 4, Transurane, Teil C, System Nr. 73, Ergänzung zur 8. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1972).
- [20] Franco, J. I., Kleykamp, H., Ber. Bunsengesellschaft f. phys. Chemie, **75** (1971), 934.
- [21] Tanaka, H., Kishida, J., Moriyama, J., J. Jap. Inst. Met., **37** (1973), 564 (translated to English by Corssen, Kernforschungszentrum, D-75 Karlsruhe, Postfach 3640/LA).
- [22] Kleykamp, H., Murabayashi, M., J. Less Common Metals, **35** (1974), 227.
- [23] Kleykamp, H., Paneth, L. J., J. Inorg. und Chem., **15** (1973), 477.
- [24] Franco, J. I., Kleykamp, H., Ber. Bunsengesellschaft, **76** (1972), 691.
- [25] King, E. G., Weller, W. W., Christensen, BMRI-5664 (1960).
- [26] Kleykamp, H., Z. phys. Chemie, **71** (1970), 142.
- [27] Friedrichson, H., Chasanov, M. G., J. chem. Eng. Data, **17** (1972), 21.
- [28] Rapp, R. A., Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 371.
- [29] Mayinger, F., Vortrag auf der Reaktortagung des Deutschen Atomforums, Berlin (1974).
- [30] Körber, H., Barth, K. L., Unger, H., IKE-Bericht Nr. K-33 (1973).
- [31] Kortüm, G., Einführung in die chemische Thermodynamik, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1960).
- [32] Ondracek, G., Splichal, K., Berichte Deutsche Keram. Ges., **48** (1971), 343.
- [33] Kanno, M., J. Nucl. Mat., **51** (1974), 24.
- [34] Holley, C. E., J. Nucl. Mat., **51** (1974), 136.
- [35] Tagawa, H., J. Nucl. Mat., **51** (1974), 78.
- [36] Smith, J. F., J. Nucl. Mat., **51** (1974), 136.
- [37] Ondracek, G., Splichal, K., Wedemeyer, H., KFK 2011 (1974).
- [38] Spencer, P. J., in O. Kubaschewski (Ed.), Atomic Energy Review Special Issue No. 4 (Beryllium), International Atomic Energy, Vienna (1973).
- [39] High Temperatures – High Pressures, Int. J. of Research, Vol. 4 (1972), 1.

## Danksagung

Die Verfasser danken den Herren Dr. M. Fischer, Dr. O. Götzmann, Dr. P. Hofmann und Dr. H. Kleykamp für wertvolle Hinweise. Herr Prof. O. Kubaschewsky hat das Manuskript gelesen und wertvolle Ergänzungen angeregt, wofür sich die Verfasser ebenfalls sehr bedanken.