

TIEGELKONSTRUKTIONEN FÜR
DIE DIFFERENZTHERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNG
TERNÄRER INTERMETALLISCHER VERBINDUNGEN MIT
LEICHTFLÜCHTIGEN KOMPONENTEN*

H.-O. CULLMANN und H.-U. SCHUSTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, B. R. D.

(Eingegangen am 2. Dezember, 1981)

For DTA measurements on ternary intermetallic compounds such as Li_2ZnGe , Li_2ZnSi , LiMgAs , TlZnSb and TlCdSb , gastight screwable crucibles were constructed from tantalum, molybdenum and titanium. They had to be suited to the special properties of these compounds, particularly the high volatility of lithium, magnesium, zinc and cadmium and the corroding characteristic of their melts. Besides these "metallic autoclaves", closed quartz glass ampules were used, which were supported in a metallic hull. The calorimetric properties of these crucibles were investigated in different regions of temperature and compared with one another.

Die Differenzthermoanalytische Untersuchung ternärer intermetallischer Verbindungen wie beispielsweise Li_2ZnGe , Li_2ZnSi , LiMgAs , TlZnSb , TlCdSb usw. führt zu zwei grundlegenden Forderungen, die an die Art der Tiegelkonstruktion bzw. an das Tiegelmateriale gestellt werden müssen: 1. Die DTA-Tiegel müssen wegen der Flüchtigkeit, vor allem bei höherer Temperatur, von verschiedenen Elementen wie Lithium, Magnesium, Zink oder Cadmium gasdicht verschließbar und druckfest sein. 2. Die Tiegelmateriale müssen hohe chemische Beständigkeit und geringe Korrosivität gegenüber Metallschmelzen besitzen. Diesen Anforderungen an die Materialeigenschaften werden die Metalle Titan, Molybdän und Tantal gerecht, deren chemische Beständigkeit in der angegebenen Reihenfolge steigt. Ebenfalls verwendbar sind die keramischen Werkstoffe Quarzglas und Sinterkorund. Allerdings dürfen die zu untersuchenden Verbindungen keine Elemente enthalten, die diese beiden Materialien angreifen, was z.B. für die intermetallischen Verbindungen TlZnSb und TlCdSb zutrifft.

DTA-Tiegel sollten auch mehrfach verwendbar sein, was bedingt, daß sie einfach zu reinigen sind, z. B. durch Auskochen mit Königswasser oder mit konzentrierter Salzsäure. Die erreichbare Einsatztemperatur soll bei 1450 Kelvin liegen.

Diese Forderungen führten zur Konstruktion von verschraubbaren DTA-Tiegeln aus Molybdän und Tantal, sowie bei nicht zu großen Anforderungen an chemische Beständigkeit, Korrosionsverhalten und einer Einsatztemperatur unterhalb 1100 Kelvin zu solchen aus Titan.

Als weitere Möglichkeit bietet sich die Verwendung von geschlossenen Quarzampullen an, die in einer Metallhülse gelagert sind.

* Teilweise vorgetragen auf dem TA-Symposium der GEFTA, Aachen, Deutschland, Oktober 1981.

Tiegelmaterialien

Das ideale Tiegelmaterial sollte eine geringe Wärmekapazität und eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen, da beide Faktoren einen Einfluß auf die Größe des registrierten DTA-Effektes ausüben. Bei einem Tiegel aus Metall mit großer Wärmeleitfähigkeit spielen die Wärmeleitfähigkeit der Probe selber und deren Packungsdichte keine Rolle mehr für die quantitative Auswertung der DTA-Kurve [1].

In Tabelle 1 sind einige physikalische Eigenschaften der eingangs erwähnten Tiegelmaterialien zusammengefaßt. Es handelt sich, mit Ausnahme der Dichten,

Tabelle 1
Physikalische Eigenschaften verschiedener Tiegelmaterialien [2, 3]

Material	α , K^{-1}	ρ $g \cdot cm^{-3}$	c_p , $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	$\rho \cdot c_p$, $J \cdot K^{-1} \cdot cm^{-3}$	λ , $J \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$	a , $cm^2 \cdot s^{-1}$
Al_2O_3	$9,0 \cdot 10^{-6}$	3.97	1.16	4.61	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$
SiO_2	$0,5 \cdot 10^{-6}$	2.21	0.96	2.12	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$
Ti	$8,7 \cdot 10^{-6}$	4.51	0.52	2.35	$15,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$
Mo	$5,1 \cdot 10^{-6}$	10.20	0.29	2.96	$133,9 \cdot 10^{-2}$	$45,2 \cdot 10^{-2}$
Ta	$6,5 \cdot 10^{-6}$	16.60	0.14	2.32	$54,4 \cdot 10^{-2}$	$23,5 \cdot 10^{-2}$

α : Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient; ρ : Dichte; c_p : Spez. Wärme pro Masseneinheit; $\rho \cdot c_p$: Spez. Wärme pro Volumeneinheit; λ : Wärmeleitkoeffizient; $a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$: Temperaturleitkoeffizient.

um Mittelwerte zwischen 300 und 1250 Kev. Diese Daten sowie die in den folgenden zwei Diagrammen stammen von verschiedenen Autoren [2, 3].

Betrachtet man zunächst die spezifischen Wärmen pro Masseneinheit c_p , so stellt man eine Variation um fast eine Zehnerpotenz fest. Dagegen differieren die spezifischen Wärmen pro Volumeneinheit, die man als Produkt aus der Dichte ρ und der spezifischen Wärme pro Masseneinheit erhält, mit Ausnahme des Sinterkorunds nicht mehr wesentlich, denn mit steigender Ordnungszahl nimmt die spezifische Wärme pro Masseneinheit nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz ab, gleichzeitig aber die Dichte zu; das Produkt der beiden Größen bleibt also annähernd konstant. Für die Konstruktion von DTA-Tiegeln hat dies den Vorteil, daß die Wärmekapazität des Tiegels hauptsächlich vom Konstruktionsvolumen und weniger vom Material abhängt.

Bei den Wärmeleitfähigkeiten fällt der besonders hohe Wert des Molybdäns auf, der etwa halb so groß ist wie der des Kupfers. Anschaulicher als die Wärmeleitfähigkeit ist jedoch der Temperaturleitkoeffizient a . Er bestimmt die Zeit, die für einen Temperatursausgleich über eine bestimmte Strecke erforderlich ist. Diese sogenannte Relaxationszeit ist umgekehrt proportional dem Temperaturleitkoeffi-

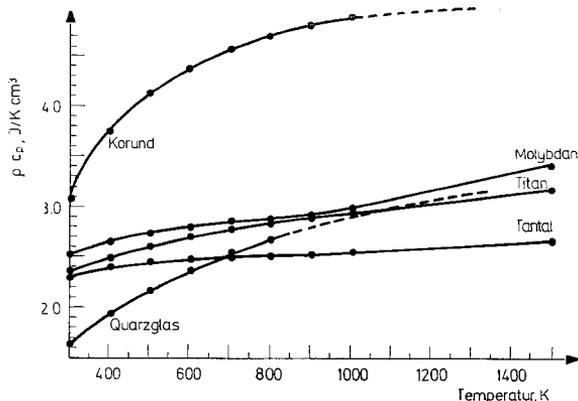


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen pro Volumeneinheit für verschiedene Materialien [2, 3]

zienten. Auch hier besitzt demgemäß unter den genannten Materialien das Molybdän den größten, also günstigsten Wert.

Die Wärmeausdehnungskoeffizienten α müssen bei Verbundkonstruktionen, z. B. bei der Kombination von metallischen und keramischen Werkstoffen, oder bei Verwendung verschiedener Metalle in einer Konstruktion berücksichtigt werden.

Die beiden Abbildungen 1 und 2 zeigen den Verlauf der spezifischen Wärme pro Volumeneinheit und den Verlauf der Temperaturleitkoeffizienten der verschiedenen Materialien als Funktion der Temperatur. Die spezifische Wärme der Metalle ändert sich im gesamten Temperaturintervall nur wenig; Sinterkorund und Quarz-

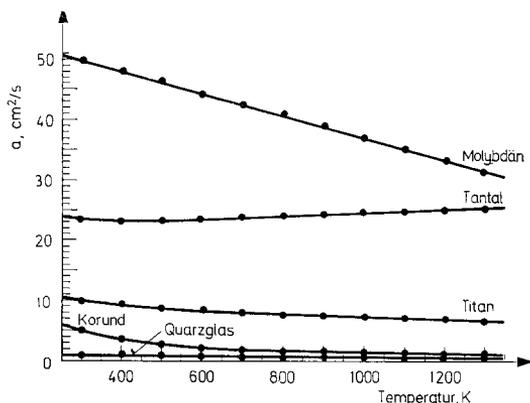


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Temperaturleitkoeffizienten für verschiedene Materialien [3]

glas weisen jedoch eine beträchtliche Steigerung auf. Dies empfiehlt die bevorzugte Verwendung von metallischen Werkstoffen. Auch die Temperaturleitkoeffizienten ändern sich, sieht man vom Molybdän ab, im betrachteten Temperaturbereich nur in geringem Maße. Bei Molybdän-Tiegeln muß bei höherer Temperatur mit einem etwas schlechterem Verhalten gerechnet werden.

Abschließend sei jedoch vermerkt, daß die Wärmeleitfähigkeit und somit auch der Temperaturleitkoeffizient von der Reinheit, von der Art der Herstellung und

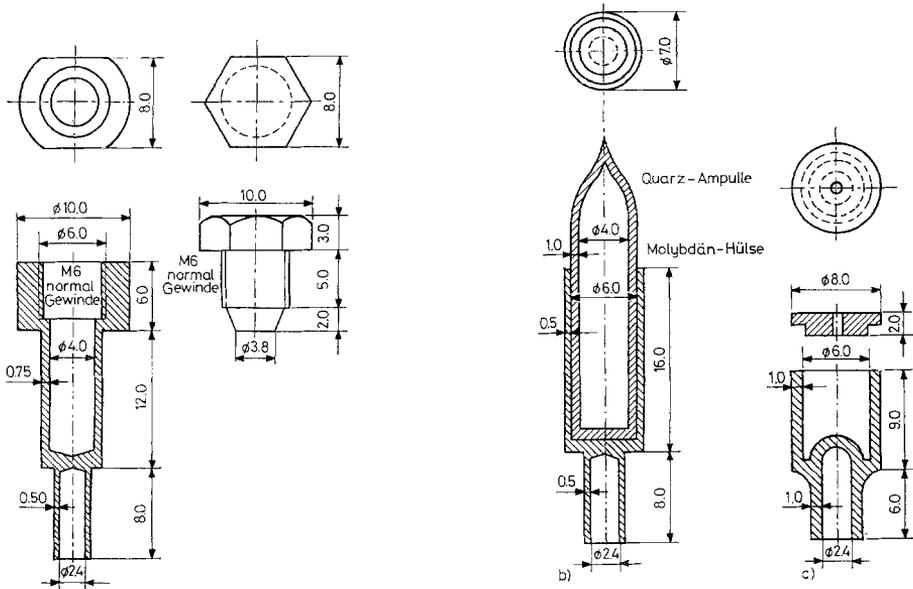


Abb. 3. DTA-Tiegel für die Untersuchung von ternären intermetallischen Verbindungen: a) Verschraubbarer DTA-Tiegel. Tiegel, Material: Titan, Molybdän, Tantal. Schraube, Material: Titan, Eisen; b) Ampullen-Meßkopf [4]; c) Korund Tiegel mit Deckel; Maße in Millimeter

von der Vorbehandlung der Materialien abhängig ist. So ergeben sich z. B. etwas verschiedene Wärmeleitfähigkeiten bei Metallen, wenn man die Formkörper durch Sintern, Gießen oder Ziehen bzw. Walzen herstellt.

Tiegelkonstruktionen

Die anfangs durchgeführten Überlegungen führten zur Konstruktion von verschraubbaren DTA-Tiegeln aus Metall und zu einem sogenannten Ampullenmeßkopf [4] mit verschlossenen Quarzampullen. Die Konstruktionen mit Maßangaben sind aus Abb. 3 ersichtlich. Zum Größenvergleich ist ein Tiegel aus Sinterkorund in offener Bauweise abgebildet. Solche Tiegel sind käuflich im Handel zu erwerben (Degussa, Hanau). Sie dienen uns als Vergleichs- bzw. Standardtiegel zur Abschätzung der kalorimetrischen Empfindlichkeit der verschließbaren Tiegel.

Die verschraubbaren Tiegel bestehen aus dem Tiegelkorpus, der mit dem Tiegelfuß auf den Tiegelträger gesteckt wird, und einer Deckelschraube. Für den Korpus sind Titan, Molybdän und auch Tantal geeignet, für die Schraube Titan aber auch teilweise Eisen. Titan-Tiegel haben den Nachteil, daß oberhalb 1150 Kelvin eine Modifikationsänderung erfolgt, die sich als störender DTA-Effekt bemerkbar macht; diese Tiegel können also nur bis maximal 1100 Kelvin verwendet werden. Der DTA-Effekt durch die Titan-Schrauben bei Molybdän- und Tantal-Tiegeln läßt sich aber fast vollständig eliminieren, wenn die Schrauben von Probe- und Referenztiegel die gleiche Masse besitzen. Die Verwendung von Eisen-Schrauben ist möglich, wirft aber häufig Reinigungsprobleme auf, da sie anschließend in

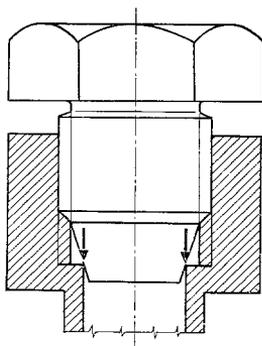


Abb. 4. Prinzip der Konusdichtung

Königswasser oder konzentrierter Salzsäure gereinigt werden müssen. Eisen ist zwar auch einigen Phasenumwandlungen unterworfen; sie sind aber wegen ihrer geringen Wärmetönung mit der später beschriebenen Meßanordnung nicht mehr nachweisbar.

Der Tiegelkorpus hat im oberen Teil eine acht Millimeter breite Anfräsung, die Deckelschraube einen acht Millimeter Sechskantkopf. Beim Verschrauben ist es so möglich, den Tiegel mit der Deckelschraube fest zu verschließen. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Tiegel, je nachdem ob Titan, Molybdän oder Tantal als Material für den Tiegelkorpus verwendet wird, nicht immer mit der gleichen Breite angefräst werden können. Titan läßt sich sehr gut fräsen, Molybdän und Tantal weniger gut, wobei die letzteren beiden Metalle auch eine starke Neigung zum Ausreißen der angefrästen Fläche besitzen, und zwar um so mehr, je größer die angefräste Fläche ist. Deshalb wird die Breite der Anfräsung bei Verwendung von Titan, Molybdän und Tantal in der angegebenen Reihenfolge kleiner.

Der gasdichte Verschluss erfolgt also dichtungslos, und zwar nach dem Prinzip der Konusdichtung (Abb. 4), wie sie auch bei kleineren Laboratoriumsautoklaven üblich ist.

Diesem Dichtungsprinzip kommt die Plastizität des Titans bzw. Eisens entgegen. Der Konus der Deckelschraube wird dabei schwach deformiert und preßt sich auf den Vorsprung an der mit Pfeilen gekennzeichneten schmalen ringförmigen Zone völlig gasdicht auf. Auch bei hohen Temperaturen ist noch ein dichter Verschuß gewährleistet, da Titan bzw. Eisen einen etwas größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten haben als Molybdän und Tantal. Molybdän oder Tantal haben sich als Material für Deckelschrauben nicht bewährt, da sich infolge ihrer geringeren Duktilität kein sicherer Verschuß erzielen ließ.

Der Ampullenmeßkopf lehnt sich an eine Veröffentlichung von Gäumann [4] an. Als Ampullenhalterung für die Quarzampullen dient eine Molybdän-Hülse, die auf den Tigelträger gesteckt wird. Molybdän wird wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit bevorzugt. Die am Tigelboden plangefrästen Ampullen werden durch Schleifen exakt dem Innendurchmesser der Molybdän-Hülse angepaßt.

Tiegelreinigung

Ein Problem bereitet nach jedem DTA-Versuch die Reinigung der Tiegel. Zusammengesinterte oder aufgeschmolzene Substanzen können zunächst durch Ausbohren grob entfernt werden, an den Tiegelwandungen anhaftende Reste aber nur durch Auskochen mit Königswasser oder zumindest konzentrierter Salzsäure. In Tabelle 2 ist der Materialverlust an den Tiegeln nach der Behandlung mit den jeweiligen Säuren zusammengestellt.

Tabelle 2

Verhalten der Tigelmaterialien gegenüber Königswasser bzw. konzentrierter Salzsäure
Dauer der Behandlung: 15 Minuten

Säure	Tiegelmaterial	Tiegelmasse, g	Massenverlust, mg			
Königswasser	Ti	2.19148	0.3	0.4	0.3	0.2
	Ta	11.50850	0.0	0.2	0.1	0.1
konz. HCl	Mo	5.13065	0.8	0.8	0.9	0.1

Titan und Tantal können also mit Königswasser gereinigt werden, Molybdän übersteht lediglich die Reinigung mit konzentrierter Salzsäure. Die angegebenen Massenverluste lassen demnach eine mindestens zwanzigmalige Benutzung der Tiegel zu, ohne daß Verwendungsmängel auftreten.

Bei den Quarzampullen erübrigt sich eine Reinigung.

Kalorimetrische Eigenschaften

Als unerläßliche Eigenschaften von DTA-Tiegeln für die Untersuchung von ternären intermetallischen Verbindungen wurden bisher die chemische Beständigkeit, gasdichter Verschuß und hohe Temperaturbeständigkeit angegeben. Nicht

zu vernachlässigen ist jedoch die kalorimetrische Empfindlichkeit der DTA-Tiegel, dh. die Änderung der Wärmemenge, die minimal mit dem gesamten Meßsystem feststellbar ist.

Als Meßgerät stand eine Mettler-Thermowaage TA1 [5] zur Verfügung. Die Meßanordnung für DTA-Messungen zeigt Abbildung 5. Probe- und Referenz-

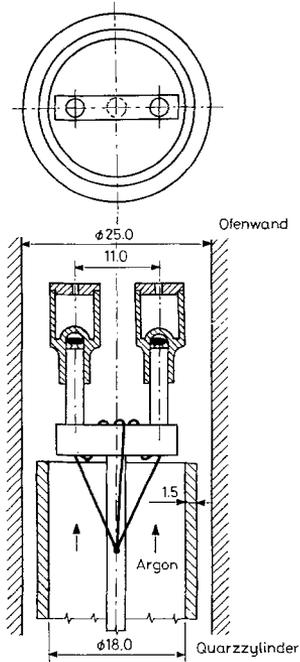


Abb. 5. Anordnung zur DTA

tiegel befinden sich auf einem Tiegelträger, der wahlweise mit Ni–Cr/Ni- oder Pt–Rh10%/Pt-Thermoelementpaaren bestückt werden kann. Der Meßkopf wird kontinuierlich von Argon umströmt (5 Liter/Stunde).

Maßgeblich für die Empfindlichkeit des gesamten Meßkopfes ist die Proportionalitätskonstante K aus der Grundgleichung (1) der quantitativen DTA [6].

$$\Delta H = K \cdot F \quad (1)$$

ΔH = Enthalpieänderung, J

K = Proportionalitätskonstante, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

F = Fläche unter der DTA-Kurve, $\text{K} \cdot \text{s}$

Ein kleiner Wert von K entspricht einer großen Empfindlichkeit. Der Proportionalitätsfaktor K ist eine Funktion der Temperatur und außerdem nach Gleichung

chung (2) [6, 7] von der Wärmekapazität des Systems Tiegel + Probe abhängig.

$$K = A \cdot C \quad (2)$$

A = Zeitkonstante, s^{-1}

C = Wärmekapazität von Tiegel + Probe, $J \cdot K^{-1}$

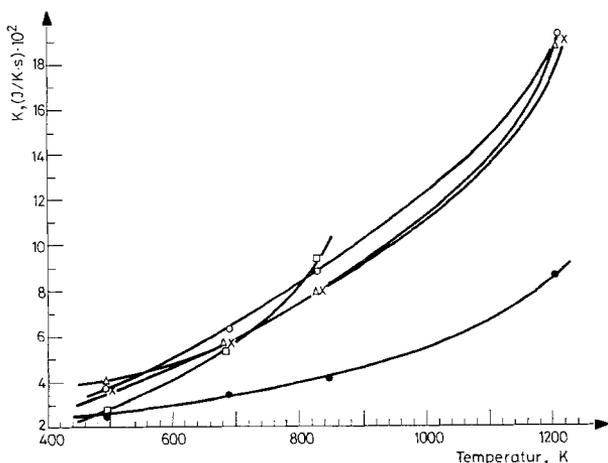


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Proportionalitätsfaktors K für verschiedene DTA-Tiegel:
 • Korund-Tiegel; □ Ti-Tiegel; × Mo-Tiegel; △ Ta-Tiegel; ○ Ampullen-Meßkopf

Abb. 6 stellt die Abhängigkeit des Proportionalitätsfaktors K von der Temperatur für verschiedene DTA-Tiegel dar. Als Bezugswerte dienten die Enthalpieänderungen beim Schmelzen von Silber und Zinn und die Enthalpieänderungen der α/β -Umwandlungen von Ag_2SO_4 und Li_2SO_4 , die sehr genau bekannt sind. Die Umwandlungstemperaturen und -enthalpien sind in Tabelle 3 zusammengestellt [2, 8].

Zum Vergleich wurden die offenen Korund-Tiegel herangezogen, die aufgrund ihrer geringeren Wärmekapazität entsprechend Gleichung (2) einen deutlich klei-

Tabelle 3

Thermodynamische Daten der verwendeten Eichsubstanzen [2, 8]

Substanz	Umwandlungsart	T_U , Kelvin	ΔH_U , kJ/Mol	ΔH_U , J/g
Sn	Schmelzen	505.1	7.07	59.58
Ag_2SO_4	α/β -Umwandlung	701.7	15.65	50.19
Li_2SO_4	α/β -Umwandlung	848.2	28.45	258.79
Ag	Schmelzen	1234.1	11.95	110.79

neren, besseren K -Wert aufweisen. Bei hohen Temperaturen wird der Unterschied zwischen den Korund-Tiegeln und den metallischen Tiegeln größer, und die metallischen Tiegel gleichen sich in ihrem Verhalten untereinander immer mehr an. Der Wärmetransport durch Strahlung steigt mit T^4 an und überwiegt deshalb bei hohen Temperaturen. Die Metalle zeigen zwar untereinander ein ähnliches Strahlungsverhalten, aber ein grundverschiedenes gegenüber dem porösen Sinterkorund.

Der Zusammenhang zwischen Wärmekapazität und Proportionalitätsfaktor K ist in Abb. 7 dargestellt. Zur Messung wurden, da prinzipiell auch eine Abhängigkeit von der Tiegelgeometrie besteht, nur die verschraubbaren DTA-Tiegel heran-

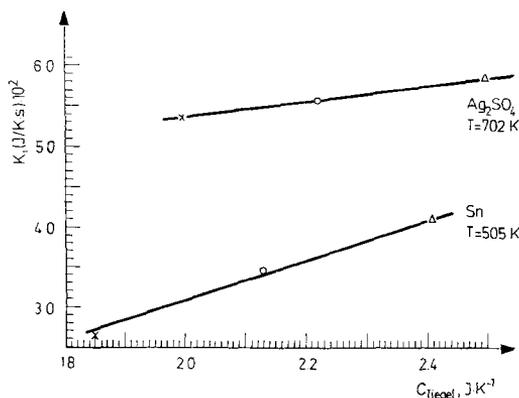


Abb. 7. Zusammenhang zwischen dem Proportionalitätsfaktor K und der Wärmekapazität der verschraubbaren DTA-Tiegel: \times Titan-Tiegel; \circ Molybdän-Tiegel; Δ Tantal-Tiegel

gezogen. Die Wärmekapazität der Probe beträgt nur etwa 10% der Wärmekapazität des Systems Tiegel + Probe. Daher sollte der Proportionalitätsfaktor K also hauptsächlich von der Wärmekapazität des DTA-Tiegels abhängen. Nach Abbildung 7 besteht entsprechend Gleichung (2) tatsächlich ein linearer Zusammenhang zwischen Wärmekapazität und K , wenn man gleiche Tiegelgeometrie und Temperaturen voraussetzt, bei denen Wärmeübertragung durch Strahlung zu vernachlässigen sind. Die in Vergleich zur Probe größere Wärmekapazität des Tiegels ergibt ferner den Vorteil, daß nach Umwandlungen durch sprunghafte Änderung der Wärmekapazität der Probe kein Versatz der Grundlinie der DTA-Kurve auftritt. Allerdings kann man aus den gleichen Gründen Umwandlungen 2. oder höherer Ordnung nur schwach erkennen.

In Abb. 8 sind zum Vergleich die aus Literaturdaten [2, 3] berechneten Wärmekapazitäten verschiedener DTA-Tiegel als Funktion der Temperatur dargestellt. Die relativ hohen Wärmekapazitäten setzen natürlich für quantitative Auswertungen eine niedrige Aufheizgeschwindigkeit von maximal 4 Kelvin/Minute voraus. Für Übersichtsversuche sind jedoch auch höhere Aufheizgeschwindigkeiten

möglich. Die Differenz in den Wärmekapazitäten der verschraubbaren DTA-Tiegel entsteht dadurch, daß aus materialspezifischen und verarbeitungstechnischen Gründen, wie bereits bei der Besprechung der Tiegelkonstruktionen erwähnt, die Tiegel in Abhängigkeit vom Material nicht immer gleichartig hergestellt werden können.

Trotz der im Vergleich zu käuflichen Tiegeln geringeren kalorimetrischen Empfindlichkeit haben sich die vorgestellten Tiegelkonstruktionen in der Praxis gut bewährt. Da sie infolge ihrer Größe Substanzmengen von 200–300 mg aufnehmen können, ist noch eine Steigerung der Empfindlichkeit möglich. So kann man bei 850 Kelvin unter Verwendung von Ni–Cr/Ni-Thermoelementpaaren

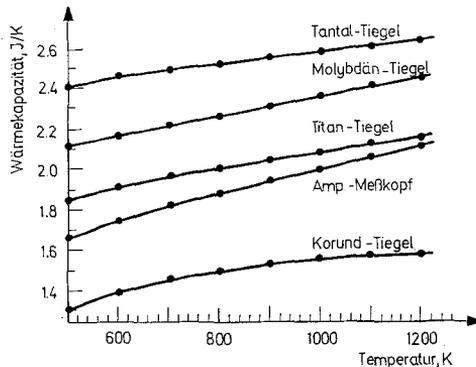


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität verschiedener DTA-Tiegel

und einer Verstärkung der Differenzthermospannung auf 0.8 Mikrovolt/Zentimeter (Papierbreite: 25.4 Zentimeter) noch Enthalpieänderungen unter 1 Joule/Gramm feststellen; das entspricht bei einer Einwaage von 200 mg einer Peakfläche von 1 Quadratzentimeter. So erzeugt die α/β -Umwandlung von Quarz bei 200 mg Einwaage und der oben angegebenen Verstärkung Peakflächen von etwa 12 Quadratzentimetern.

Anwendung

Die verschraubbaren DTA-Tiegel wurden für DTA-Untersuchungen in den ternären Systemen Li–Zn–Ge [9], Li–Zn–Si und Li–Mg–As verwendet. Der Ampullenmeßkopf diente zur Untersuchung der ternären Systeme Tl–Zn–Sb und Tl–Cd–Sb.

Es wurden Umwandlungstemperaturen und -enthalpien von zersetzlichen, insbesondere in Schmelze aggressiven, ternären intermetallischen Verbindungen bestimmt, sowie phasenanalytische und präparative Untersuchungen angestellt. Die relative Ungenauigkeit von Enthalpiebestimmungen war nach entsprechender Eichung kleiner als $\pm 5\%$. Die Temperaturen konnten mit einem absolutem Fehler von ± 4 Kelvin bestimmt werden.

Die verschraubbaren DTA-Tiegel und der Ampullen-Meßkopf haben sich für die differenzthermoanalytischen Untersuchungen an ternären intermetallischen Verbindungen als geeignet erwiesen. Sie dürften auch für DTA-Studien an anderen Systemen (insbesondere bei höheren Temperaturen zersetzlichen Verbindungen) geeignet sein.

*

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

1. H. E. SCHWIETE und G. ZIEGLER, Ber. Deut. Keram. Ges., 35 (1958) 193.
2. Nach Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie.
3. Nach Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik; 6. Aufl.
4. A. GÄUMANN, Chimia, 20 (1966) 82.
5. H. G. WIEDEMANN, Chemie Ing. Tech., 36 (1964) 1105.
6. M. J. VOLD, Anal. Chem., 21 (1949) 683.
7. R. L. BOHON, Anal. Chem., 35 (1963) 1845.
8. American Inst. of Physics Handbook (1963).
9. H.-O. CULLMANN, H.-W. HINTERKEUSER und H.-U. SCHUSTER, Z. Naturforsch., 36b (1981) 917.

ZUSAMMENFASSUNG — Zur differenzthermoanalytischen Untersuchung von ternären intermetallischen Verbindungen wie Li_2ZnGe , Li_2ZnSi , LiMgAs , TlZnSb und TlCdSb wurden gasdicht verschraubbare Tiegel aus Tantal, Molybdän und Titan konstruiert, die den besonderen Eigenschaften dieser Verbindungen, insbesondere der leichten Flüchtigkeit von Lithium, Magnesium, Zink und Cadmium sowie der großen Korrosivität der Schmelzen Rechnung tragen mußten. Außer diesen »Metallautoklaven« wurden geschlossene, in einer Metallhülle gelagerte Quarzampullen eingesetzt. Die kalorimetrischen Eigenschaften dieser Tiegel wurden in verschiedenen Temperaturbereichen untersucht und miteinander verglichen.

Резюме — Для ДТА измерений тройных интерметаллических соединений Li_2ZnGe , Li_2ZnSi , LiMgAs , TlZnSb и TlCdSb были изготовлены газонепроницаемые, накручивающиеся тигли из тантала, молибдена и титана. Установлено, что такие тигли пригодны для исследования специфических свойств этих соединений, учитывая высокую летучесть лития, магния, цинка и кадмия, а также коррозионные свойства их сплавов. Кроме этих «металлических автоклавов», были использованы запаянные кварцевые ампулы, закрепленные в металлическом корпусе. Калориметрические свойства изготовленных тиглей были исследованы в различных областях температур и сопоставлены друг с другом.