

## Note

---

### Mischungsenthalpien im flüssigen Bi–Te System

ROGER BLACHNIK UND EIMO ENNINGA

*Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität, Clausthal (B.R.D.)*

(Eingegangen am 29. Oktober 1973)

#### EINLEITUNG

In früheren Arbeiten<sup>1–3</sup> wurde aus thermochemischen Daten von  $A_2B_3$  ( $A = \text{As, Sb, Bi}$ ;  $B = \text{Se, Te}$ ) Chalkogeniden geschlossen, dass Selenide zur Bildung von kovalenten polymeren Schmelzen neigen, während Telluride eine mehr metallische Schmelze bilden. Diese Hypothese sollte durch Messung der Mischungsenthalpien im flüssigen Bi–Te System quantitativ überprüft werden.

#### RESULTATE

Die maximalen integralen Mischungsenthalpien, die aus dropkalorimetrischen Bestimmungen der Enthalpien der  $A(V)_2B(VI)_3$  Verbindungen<sup>4</sup> berechnet bzw. in einem Kalorimeter nach Oelsen et al.<sup>5</sup> bestimmt wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1

MISCHUNGSENTHALPIEN ( $\text{kcal g-at}^{-1}$ ) KURZ OBERHALB DES SCHMELZPUNKTES DER VERBINDUNGEN  $A(V)_2B(VI)_3$

Verbindung	Berechnet	Gemessen	$\Delta H_f$ (300 K)
$\text{As}_2\text{Se}_3$	–7.0	—	–4.9 <sup>1</sup>
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	–6.8	–7.0 <sup>6</sup>	–6.1 <sup>10</sup>
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	–4.9	–5.4 <sup>6</sup>	–6.7 <sup>10</sup>
$\text{As}_2\text{Te}_3$	–3.7	—	–1.8 <sup>1</sup>
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	—	–2.3 <sup>7</sup>	–2.7 <sup>10</sup>
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	–2.3	–2.4 <sup>8</sup> , –2.3 <sup>9</sup>	–3.8 <sup>10</sup>

Die Zuverlässigkeit der Oelsenkalorimetrie für die indirekte Bestimmung von Mischungsenthalpien im flüssigen Zustand zeigt sich in guter Übereinstimmung mit den direktkalorimetrischen Werten von Maekawa et al.<sup>8</sup> im Bi–Te System (siehe Abb. 1).

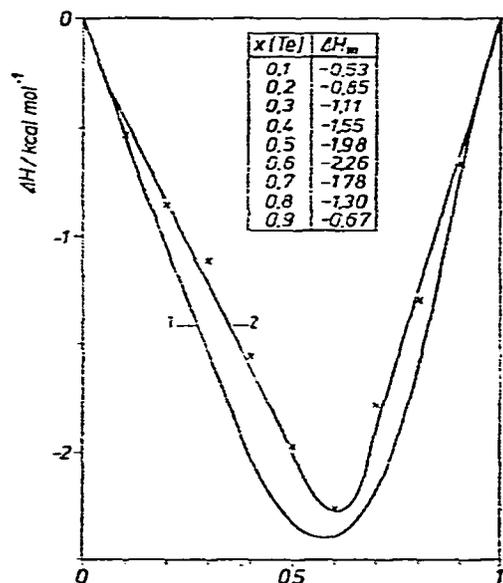


Abb. 1. Mischungsenthalpie von Wismut und Tellur. (1) Bei 604 °C nach Maekawa et al.<sup>8</sup>; (2) bei 600 °C nach Blachnik und Enninga.

#### DISKUSSION

Während im festen Zustand die Bildungsenthalpie mit zunehmender Elektronegativitätsdifferenz ( $\Delta E_n$ ) der Verbindungspartner ansteigt fällt die Mischungsenthalpie ab (siehe Abb. 2).

Dieses andersgeartete Verhalten lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen:

1. Bei den Verbindungen mit Tetradymitstruktur entfällt die von Krebs<sup>11</sup> gefundene Resonanzbindung im flüssigen Zustand wegen der nicht realisierbaren

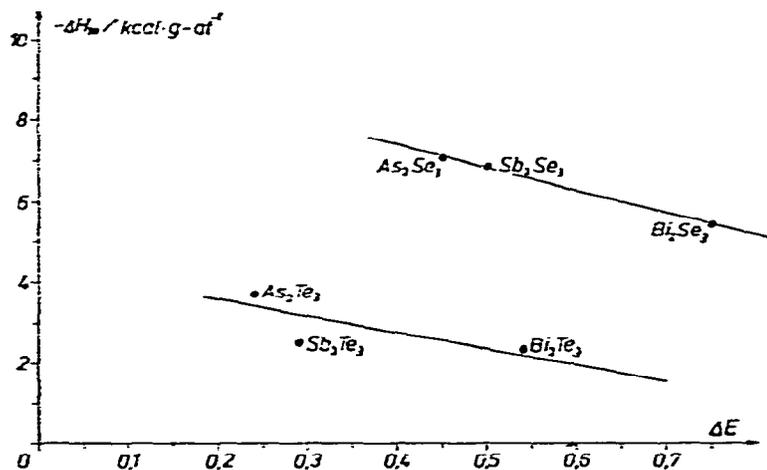


Abb. 2. Maximale Mischungsenthalpie gegen Elektronennegativitätsdifferenz.

linearen Anordnung der Atome. Dadurch werden die Mischungsenthalpien der Schmelzen Sb-Te, Bi-Te und Bi-Se der Zusammensetzung  $A_2B_3$  kleiner als die Bildungsenthalpien der festen Verbindungen.

2. Mit Hilfe eines  $H/T$  Diagramms (Abb. 3) kann die im Vergleich zur Bildungsenthalpie grössere Mischungsenthalpie in den Systemen Sb-Se, As-Se und As-Te bei 60 Mol % Chalkogen erklärt werden. Die Schmelzenthalpien dieser  $A_2B_3$ -Verbindungen sind durch das Vorhandensein der kovalenten Bindungen und der Nahordnung des Festkörpers auch in der Schmelze<sup>1,2</sup> kleiner als die aus den Ausgangskomponenten errechenbare, dies bewirkt einen Anstieg der Mischungsenthalpie. Je grösser die Schmelzentropie und damit der Abbau kovalenter Bindung und Erhöhung der Unordnung in der Schmelze, um so geringer ist die Mischungsenthalpie (Abb. 3).

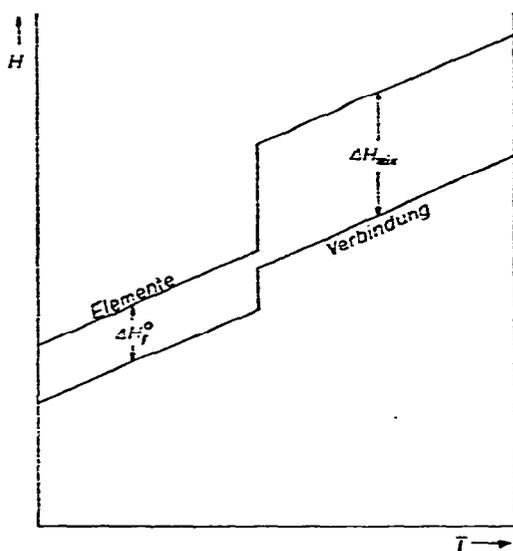


Abb. 3. Vergleich Bildungsenthalpie/Mischungsenthalpie für leichte  $A_2B_3$ -Verbindungen im  $H/T$  Diagramm.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe, Herrn Prof. Dr. W. Bues, Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Technische Universität Clausthal für sein stetiges Interesse.

#### LITERATUR

- 1 R. Blachnik und A. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 372 (1970) 314.
- 2 R. Blachnik, *Met. Trans.*, 1 (1970) 1087.
- 3 R. Blachnik und W. Kluge, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 317.
- 4 R. Blachnik und A. Schneider, *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971) 227.
- 5 W. Oelsen, K. H. Rieskamp und O. Oelsen, *Arch. Eisenhüttenw.*, 26 (1955) 253.
- 6 T. Maekawa, T. Yokohawa und K. Niwa, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 873.

- 7 T. Maekawa, T. Yokohawa und K. Niwa, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 153.
- 8 T. Maekawa, T. Yokohawa und K. Niwa, *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971) 143.
- 9 E. Enninga, *Diplomarbeit*, Technische Universität, Clausthal, 1973.
- 10 N. Kh. Abrikosov, V. F. Bankina und L. V. Poretskaya, *Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI Compounds*, Plenum Press, New York, 1969.
- 11 H. Krebs, *Z. Elektrochem.*, 61 (1957) 924.