

separates the total effects into orbital contributions; the π -MO's have been seen to play a rather particular role.

Owing to some neglects the method is not quantitative in providing a rigorous test of existing wavefunctions; no dependence upon the origin of the vectorpotential subsists in contrast to available coupled calculations.

For principal reasons the semiclassical theory of electronic structure is incapable of explaining correctly the linear magnetic response of nonspherical systems. The formal description is however identical to the quantum-mechanical one.

Most of the time consuming molecular integrals have been held out of the formulation; the computational effort needed is proportional to the number of electrons involved — for given geometry.

Acknowledgements

Computational facilities at the Leibniz Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften as well as support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft for one of the authors (B.M.L.) are gratefully acknowledged.

Phasengleichgewichte und thermodynamische Analyse des Systems Antimon—Thallium

BRUNO PREDEL und WERNER SCHWERMANN

Institut für Metallforschung der Universität Münster (Westf.)

(Z. Naturforsch. 25 a, 877—886 [1970]; eingegangen am 20. April 1970)

Eine Revision der Gleichgewichtsverhältnisse im System Tl—Sb unter Verwendung thermanalytischer, röntgenographischer und metallographischer Methoden ergab Gleichgewichtsverhältnisse, die von den bisher bekannten merklich abweichen. Es konnte unter anderem eine Verbindung der Zusammensetzung Sb₂Tl nachgewiesen und die Existenz von intermetallischen Phasen bei 10 und 25 At.-Proz. Sb erhärtet werden. Die Bestimmung der Schmelzenthalpie ermöglichte die Erstelzung der Mischungsenthalpien und Mischungsentropien der β -Thallium-Mischkristalle. Ferner gelang es, die Bildungsenthalpien der intermetallischen Phasen zu ermitteln. Es wurde gezeigt, daß die thermodynamischen Eigenschaften der β -Phase durch einen Umwandlungsanteil dominierend beeinflußt werden, der mit dem Übergang des Antimons von seiner stabilen Modifikation in eine kubisch raumzentrierte Struktur verbunden ist. Es konnte die Umwandlungsenthalpie und Umwandlungsentropie dieser hypothetischen Phasenumwandlung ermittelt werden.

Einführung

Trotz ihrer Bedeutung für die Technik sind bisher nicht alle binären Legierungssysteme mit III- und V-wertigen Komponenten gründlich untersucht worden. Dazu gehört auch das System Antimon—Thallium. In dem von HANSEN und ANDERKO¹ auf Grund früherer Untersuchungen aufgestellten Zustandsdiagramm sind wesentliche Phasengleichgewichte noch weitgehend ungeklärt. Nach den ältesten Untersuchungen von WILLIAMS² soll eine unterhalb der eutektischen Temperatur sich bildende intermetallische Verbindung Sb₂Tl₃ auftreten, wofür EMK-Messungen von KREMAN und LOBINGER³ jedoch

keinen Hinweis lieferten. Indessen deuteten röntgenographische Untersuchungen von BARTH⁴ darauf hin, daß Sb₂Tl₃ ein CsCl-Gitter besitzt und als feste Lösung von Thallium in einer Verbindung Tl₂Sb aufzufassen sei. PERSSON und WESTGREN⁵ konnten diese Befunde nicht bestätigen. Sie fanden zwei neue Phasen, eine kubisch flächenzentrierte bei etwa 10 At.-Proz. Sb und eine Verbindung Sb₂Tl₇ mit einem komplizierten kubischen Gitter. Röntgenuntersuchungen von SUGANUMA⁶ brachten schließlich eine gewisse Klärung der strukturellen Verhältnisse thalliumreicher Legierungen. Sie bestätigten im wesentlichen die von PERSSON und WESTGREN⁵ mitgeteilten Befunde.

² R. S. WILLIAMS, Z. Anorg. Chem. **50**, 127 [1906].

³ R. KREMAN u. A. LOBINGER, Z. Metallkd. **12**, 246 [1920].

⁴ T. BARTH, Z. Physik. Chem. **127**, 113 [1927].

⁵ E. PERSSON u. A. WESTGREN, Z. Physik. Chem. **136**, 208 [1928].

⁶ R. SUGANUMA, J. Phys. Soc. Japan **15**, 1395 [1960].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. B. PREDEL, Institut für Metallforschung, Westfälische Wilhelms-Universität, D-4400 Münster (Westf.), Steinfurter Straße 107.

¹ M. HANSEN u. K. ANDERKO, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1958.



Die inzwischen untersuchten thermodynamischen Eigenschaften der flüssigen Thallium – Antimon-Legierungen bestätigen die Verbindungstendenz des Systems. Die thermodynamischen Aktivitäten sind von KUNDYS, TERPILOWSKI und JOSIAK⁷ und von NOZAKI, NAKUMURA, SCHIMOJI und NIWA⁸ nach der EMK-Methode bestimmt worden. Die Mischungsenthalpien wurden von WITTIG und GEHRING⁹ sowie von ITAGAKI und Mitarb.¹⁰ kalorimetrisch ermittelt. Die thermodynamischen Zustandsfunktionen der festen Legierungen waren indessen bisher noch nicht bekannt. Es lag nahe, geeignete Untersuchungen zu ihrer Bestimmung durchzuführen, und zwar nicht nur, um eine Lücke in der Reihe der z. Tl. in dieser Hinsicht erforschten III – V-Systeme zu schließen, sondern vor allem deshalb, weil die Aussicht bestand, durch eine geeignete Auswertung Auskunft über die mit einer hypothetischen Umwandlung des Antimons von seiner stabilen Modifikation in eine kubisch raumzentrierte Struktur verbundene Enthalpie- und Entropieänderung zu gewinnen, sofern sich der Bereich der β -Thallium-Mischkristalle als hinreichend ausgedehnt erweisen sollte. Die Kenntnis der thermodynamischen Kenngrößen für Umwandlungen von Halbmetallen in typisch metallische Strukturen ist für die Klärung der energetischen Verhältnisse entsprechender Systeme von erheblicher Bedeutung. Für das Antimon lagen Umwandlungsenthalpien und Umwandlungsentropien für derartige Phasenumwandlungen bisher noch nicht vor.

Experimentelle Hinweise

Voruntersuchungen zeigten, daß die Differenz zwischen der Solidus- und der Liquiduskurve bis etwa 20 At.-Proz. Sb nur gering ist. Es lag daher nahe, zur Bestimmung der Bildungsenthalpien der festen Legierungen dieses Konzentrationsbereichs zunächst die Schmelzenthalpien mit Hilfe der quantitativen Differential-Thermoanalyse zu ermitteln. Dabei können gleichzeitig die Phasengleichgewichte revidiert werden. Die für die Untersuchungen angewandte Versuchsanordnung ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben.

Die durch hinreichend langes Tempern in den Gleichgewichtszustand gebrachten Proben sind in Eisentiegel eingeprägt worden. Als Material für das Schutzrohr des Proben-Thermoelements diente ebenfalls Eisen. Eisen als Tiegelmaterial wurde vor allem deshalb gewählt, weil durch seine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit

⁷ E. KUNDYS, J. TERPILOWSKI u. J. JOSIAK, Arch. Hutnictwa 7, 39 [1962].

⁸ T. NOZAKI, Y. NAKUMURA, M. SHIMOJI u. K. NIWA, Z. Elektrochem. 68, 568 [1964].

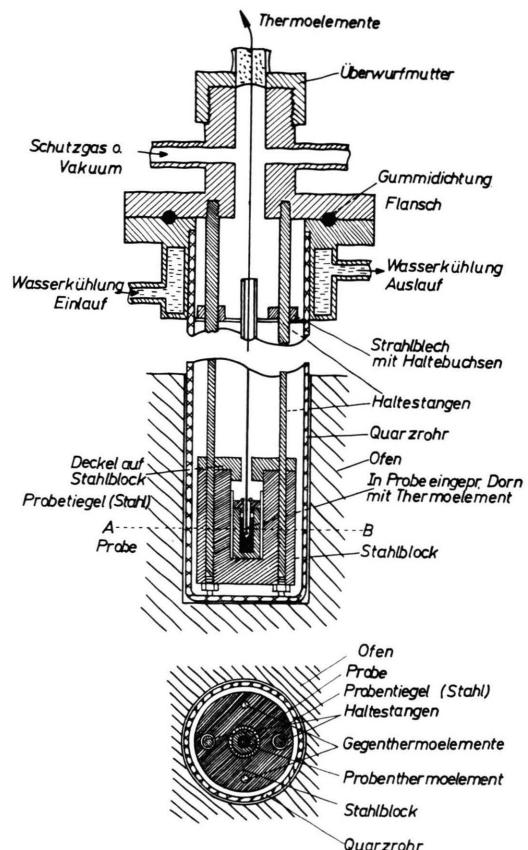


Abb. 1. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur quantitativen Differential-Thermoanalyse.

und die leicht mögliche exakte Dimensionierung auf der Drehbank eine besonders gute Reproduzierbarkeit der Wärmeleitungsverhältnisse in der Versuchsanordnung gewährleistet ist, ohne daß – wie Vorversuche ergaben – eine störende Reaktion mit dem hier vorgesehene Tiegelinhalt auftrat. Es sei bemerkt, daß zur Untersuchung von Legierungen hohen Antimongehalts keramische Tiegel verwendet werden sind.

Im Experiment wurde die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem massiven Metallblock, in dem sich der Tiegel befand, als Funktion der Zeit verfolgt. Die Fläche F unter dem durch den thermischen Effekt verursachten Gipfel in der Temperaturdifferenz-Zeit-Kurve ist ein Maß für die umgesetzte Wärmemenge. Dies ist, wie durch eine von HEUMANN und PREDEL¹¹ durchgeführte Analyse der bei einer quantitativen Differential-Thermoanalyse zu beachtenden Fehler gezeigt werden konnte, nur dann bei von Versuch zu Versuch sonst gleichbleibenden experimentellen

⁹ F. E. WITTIG u. E. GEHRING, Z. Elektrochem. 70, 717 [1966].

¹⁰ A. YAZAWA, T. KAWASHIMA u. K. ITAGAKI, Nippon Kinzoku Gakkai-Shi 32, 1288 [1968].

¹¹ TH. HEUMANN u. B. PREDEL, Z. Metallkde. 51, 509 [1960].

Bedingungen der Fall, wenn die Probenmasse keinen Einfluß auf die Größe der Fläche hat, durch die der Wärmeaustausch mit dem Inertkörper erfolgt. Das ist im einfachsten Fall dann gegeben, wenn der Wärmeaustausch ausschließlich durch den Tiegelboden stattfindet. Diese Bedingung wurde durch Isolierung des Tiegelschafts mittels eines passenden Quarzrohres weitgehend erfüllt.

Die Eichung der Versuchsanordnung erfolgte an Hand der bekannten Schmelzenthalpien der Metalle Indium, Zinn, Thallium, Kadmium und Blei. Der Eichfaktor E/F (cal/cm²), der das Verhältnis zwischen der Wärmetönung und der durch sie verursachten Fläche in der ΔT -Zeit-Kurve darstellt, ist temperaturabhängig (vgl. Abb. 2). Die Empfindlichkeit des Kalorimeters

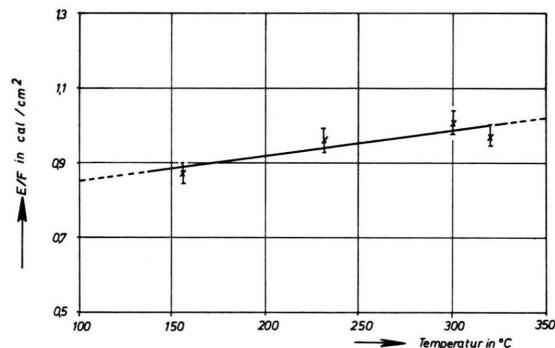


Abb. 2. Eichfaktor als Funktion der Temperatur für die verwendete Versuchsanordnung.

nimmt mit steigender Temperatur ab. Im Temperaturintervall zwischen 150° und 300 °C ändert sie sich um 10%. Jeder in Abb. 2 eingetragene Punkt stellt einen Mittelwert aus mindestens 5 Einzelmessungen an jeweils einem der oben genannten Reinmetalle dar. Die Anordnung erlaubte es, Wärmeeffekte von 0,3 cal einwandfrei zu messen. Die untere Nachweisgrenze lag bei 0,1 cal. Die Probenmassen betrugen 3–4 Gramm. Die Temperaturen konnten auf 1° genau bestimmt werden.

Für die Herstellung der Legierungen und zur Eichung des Kalorimeters sowie der Thermoelemente wurden Metalle folgender Reinheit verwendet:

Antimon mit 99,9995% Sb, Thallium mit 99,9998% Tl, Kadmium mit 99,9998% Cd, Blei mit 99,9995% Pb, Indium mit 99,9995% In, Zinn mit 99,9995% Sn, Zink mit 99,9995% Zn und Gold mit 99,999% Au. Als Schutzgas diente bei den Versuchen Reinstargon.

Zur Ergänzung der mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse erzielten Ergebnisse wurden röntgenographische und metallographische Untersuchungen durchgeführt.

Ergebnisse

Phasengleichgewichte

Das auf Grund der Ergebnisse der Differential-Thermoanalyse resultierende Zustandsdiagramm Thallium-Zinn ist in Abb. 3 wiedergegeben, in

das auch die in der Literatur bereits vorliegenden Befunde eingezzeichnet sind.

Im thalliumreichen Gebiet wird der bisher angenommene Verlauf der Liquiduskurve bestätigt. Bei hohen Antimonkonzentrationen sind indessen Liquidustemperaturen gefunden worden, die bis zu 25° höher liegen als die von WILLIAMS² mitgeteilten. Erstmalig konnte die Soliduskurve genau angegeben werden. Der eutektische Punkt, 29,2 At.-Proz. Sb und 193 °C, stimmt mit den von HANSEN und ANDERKO¹ angegebenen Daten, 29,6 At.-Proz. Sb und 195 °C, gut überein. Bereits der Gang der Soliduskurve und ihr Schnittpunkt mit der Eutektikalen bei 23,8 At.-Proz. Sb zeigen an, daß die von PERSSON und WESTGREN⁵ angegebene Verbindung Sb₂Tl₇ sich nicht, wie von ihnen angenommen, bei 226 °C in peritektischer Reaktion bilden kann.

Bei Konzentrationen oberhalb 29,2 At.-Proz. Sb wurden, wie ein Blick auf die Nebenzeichnung in Abb. 3 zeigt, im Temperaturbereich zwischen 195 und 187 °C drei thermische Effekte gefunden, die nonvarianten Phasengleichgewichten zugeordnet werden müssen. Eine quantitative Auswertung der thermischen Effekte ergab, daß die bei 195 °C entbundene Wärmemenge im Konzentrationsbereich um 50 At.-Proz. Sb einen Maximalwert hat. Daraus kann auf die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung SbTl geschlossen werden, die sich im Verlaufe der Abkühlung in peritektischer Reaktion aus Schmelze und primär auskristallisiertem Antimon bei 195 °C bildet. Dies wird auch durch die Tatsache nahegelegt, daß mehrere andere III–V-Verbindungen der analogen Zusammensetzung mit Antimon bekannt sind. Die Verbindung SbTl ist indessen, wie auch röntgenographische Untersuchungen gezeigt haben, bei niedrigen Temperaturen nicht stabil. Der im Verlaufe der Abkühlung bei 191 °C auftretende thermische Effekt kann dem Zerfall dieser intermetallischen Phase in β -Mischkristalle und Antimon zugeordnet werden.

Eine quantitative Auswertung der bei 187 °C gefundenen thermischen Effekte ergab ferner, daß ein Maximalwert der Wärmetönung der hier ablaufenden Reaktionen bei etwa 25 At.-Proz. Tl auftritt. Dieser Befund zeigt, daß im Verlaufe des Abkühlens bei dieser Temperatur Antimon mit β -Mischkristallen unter Bildung einer Verbindung SbTl₃ reagiert. Diese Phase ist bereits von BARTH⁴ auf Grund röntgenographischer Untersuchungen nachgewiesen worden. Die von PERSSON und WESTGREN⁵ angegebene

Verbindung Sb_2Tl_7 konnte hingegen nicht beobachtet werden.

Im Konzentrationsbereich zwischen 0 und 20 At. Proz. Sb sind sowohl beim Erhitzen als auch wäh-

rend der Abkühlung schwache thermische Effekte gefunden worden. Die zugehörigen Temperaturen sind in Abb. 3 eingezeichnet. Gestützt auch auf die nachfolgend beschriebenen röntgenographischen und me-

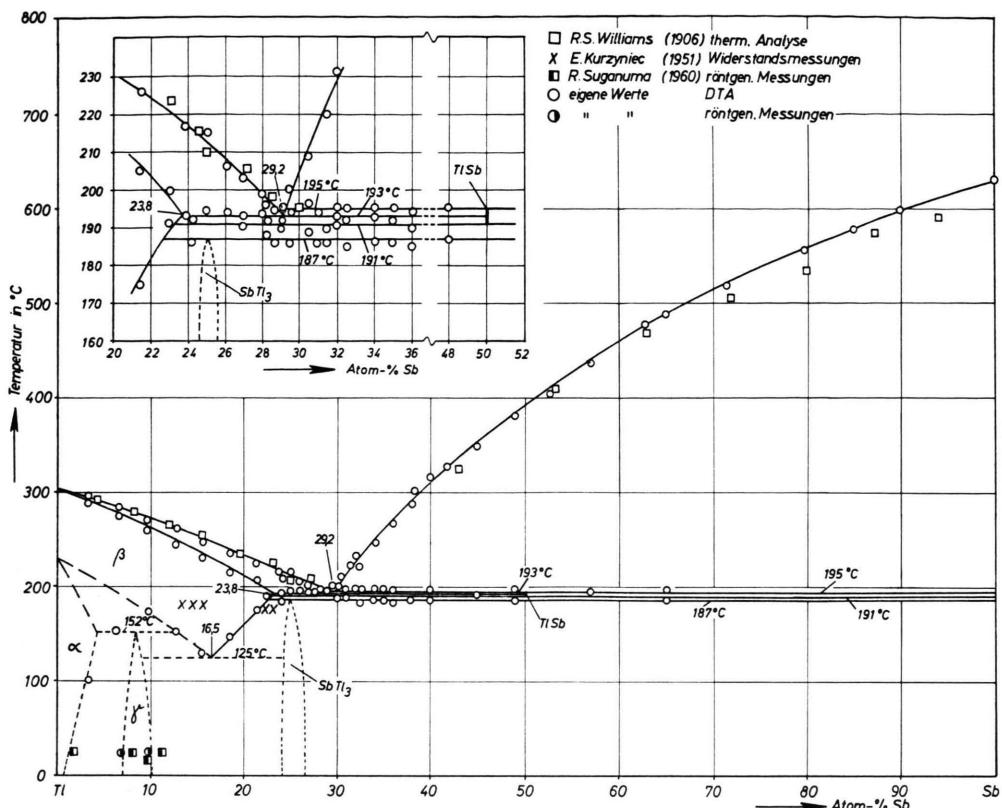


Abb. 3. Zustandsdiagramm Thallium – Antimon.

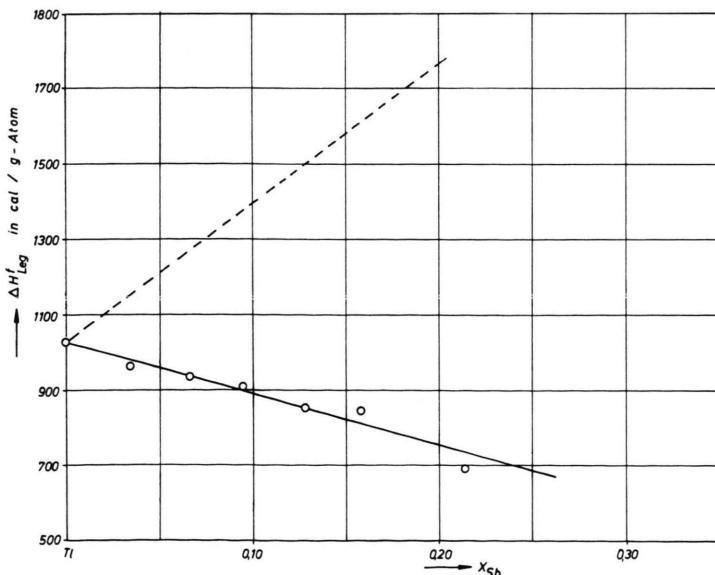


Abb. 4. Schmelzenthalpien im System Antimon – Thallium. —— Schmelzenthalpien gemäß der Mischungsregel, ○ experimentell erhaltene Werte.

talgraphischen Untersuchungen können die in Abb. 3 angedeuteten Phasengleichgewichte angenommen werden. Sie weichen merklich von den bisher vorgeschlagenen ab. Es sei bemerkt, daß auf Grund von Widerstandsmessungen an Proben, die bei 180 °C getempert und anschließend auf die Meßtemperatur von –196 bzw. –253 °C abgekühlt worden sind¹², keine eindeutigen Ergebnisse hinsichtlich der Gleichgewichtsverhältnisse erwartet werden können, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht hinreichend groß ist, um Festkörperreaktionen, die oberhalb 125 °C auf Grund unserer Befunde ablaufen, völlig zu unterdrücken. Die von KURZYNIEC¹² mitgeteilten Ergebnisse von Messungen des elektrischen Widerstandes müssen daher nicht notwendig als Widerspruch zu den von uns gewonnenen angesehen werden.

Wie bereits angedeutet, geben röntgenographische Befunde weitere Hinweise für die Richtigkeit der auf Grund thermoanalytischer Ergebnisse angenommenen Phasengleichgewichte. An 14 Legierungen mit Antimongehalten zwischen 3 und 43 At.-Proz. wurden bei 20 °C Straumanis-Aufnahmen von Proben angefertigt, die nach dem Pulverisieren zur Beseitigung von Gitterverzerrungen 1 Tag bei 100 °C getempert worden sind. Die Ergebnisse sind gemeinsam mit Vergleichsdaten aus der Literatur in Tab. 1 zusammengestellt.

Atom-Proz. Sb	Kristallstruktur bzw. Phase	a (Å)	Autor
1,2	hex.	3,4622	SUGANUMA ⁶
1,6	hex.+k.fz.	—	SUGANUMA ⁶
6,58	k.fz.	4,849	eigene Werte
9,71	k.fz.	4,851	eigene Werte
9,7	k.fz.	4,860	SUGANUMA ⁶
11,2	k.fz.+SbTl ₃	4,8597	SUGANUMA ⁶
11,22	k.fz.+SbTl ₃	4,842	PERSSON ⁵
15,7	k.fz.+SbTl ₃	—	eigene Werte
22,22	k.fz.+SbTl ₃	11,59	PERSSON ⁵
22,54	k.fz.+SbTl ₃	11,61	eigene Werte
22,8	SbTl ₃	—	SUGANUMA ⁶
24,2	k.fz.+SbTl ₃	—	eigene Werte
27–43	SbTl ₃ +Sb	—	eigene Werte

Tab. 1. Kristallstruktur und Gitterkonstanten von Antimon—Thallium-Legierungen.

Die geringe Löslichkeit von Antimon in α -Thallium (etwa 1,6 At.-Proz. Sb), die entgegen früheren

Annahmen (12 At.-Proz. Sb) aus den Ergebnissen von SUGANUMA⁶ resultiert, konnte bestätigt werden. Desgleichen auch, daß um 10 At.-Proz. Sb eine kubisch flächenzentrierte Phase (im Zustandsdiagramm der Abb. 3 mit γ bezeichnet) existiert. Das Zweiphasengebiet ($\alpha + \gamma$) dürfte den Bereich zwischen 1,6 und 6,5 At.-Proz. Sb umfassen und das Zweiphasengebiet ($\gamma + \text{SbTl}_3$) zwischen 10 und 22,6 At.-Proz. Sb liegen. Wird die Auswertung des Beugungsdigramms der Phase SbTl₃ auf die kräftigsten Interferenzen beschränkt, so erhalten wir in Übereinstimmung mit BARTH⁴ eine kubisch raumzentrierte Gitterstruktur mit einer Kantenlänge der Elementarzelle von $a = 3,87$ Å. Eine sorgfältige Indizierung aller Reflexe ist bereits von PERSSON und WESTGREN⁵ durchgeführt worden und ergab eine Elementarzelle mit $a = 11,59$ Å. Sie brachte ferner das Ergebnis, daß sämtliche Interferenzen mit einem kubisch raumzentrierten Gitter vereinbar sind, dessen Parameter dreimal so groß ist wie der von BARTH⁴ angegebene. Unter dieser Annahme erhalten wir eine Gitterkonstante von $a = 11,61$ Å, die auch gut mit den Angaben von PERSSON und WESTGREN⁵ übereinstimmt.

An einer Reihe von Legierungsproben sind schließlich auch metallographische Untersuchungen durchgeführt worden, deren Ergebnisse mit dem in Abb. 3 dargestellten Zustandsdiagramm in Einklang sind. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sei lediglich hervorgehoben, daß eine Probe mit 15,8 At.-Proz. Sb das auf Grund der eutektoidischen Reaktion bei 125 °C zu erwartende Zerfallsgefüge deutlich ausgeprägt zeigte und damit einen weiteren Hinweis für die Richtigkeit der vorgeschlagenen Phasengleichgewichte in diesem Konzentrationsbereich lieferte.

Schmelzenthalpien

Die mit Hilfe der quantitativen Differential-Thermoanalyse ermittelten Schmelzenthalpien sind in Abb. 4 als Funktion der Legierungszusammensetzung dargestellt. In dem untersuchten Konzentrationsbereich zwischen 0 und 22 At.-Proz. Sb nehmen die Schmelzenthalpien mit steigendem Antimongehalt ab. Sie streuen nur wenig um die eingezeichnete Gerade, deren an Hand einer Ausgleichsrechnung ermittelte Funktion folgendermaßen lautet:

$$\Delta H_{\text{Leg}}^f = 1025 - 1351 x_{\text{Sb}} \text{ (cal/g-Atom).}$$

Das Fehlerintervall beträgt 1%.

¹² E. KURZYNIEC, Bull. Intern. Acad. Polon. Sci., Classe Sci. Math. Nat. A 1951, 159–168.

Thermodynamische Auswertung

Mischungsenthalpien und Mischungsentropien der β -Thallium-Mischkristalle

Die Mischungsenthalpien der β -Tl-Mischkristalle, ΔH_{β}^s , ergeben sich aus den Schmelzenthalpien und den Mischungsenthalpien der flüssigen Lösungen, ΔH^l , gemäß

$$\Delta H^s = \Delta H^l - \Delta H_{\text{Leg}}^f + x_{\text{Sb}} \Delta H_{\text{Sb}}^f + x_{\text{Tl}} \Delta H_{\text{Tl}}^f. \quad (1)$$

ΔH_{Sb}^f und ΔH_{Tl}^f bedeuten die Schmelzenthalpien der Komponenten und x den Molenbruch. ΔH^l -Werte sind aus kalorimetrischen Untersuchungen von WITTIG⁹ bekannt. Für die Schmelzenthalpien des Antimons wurde der von OELSEN und Mitarb.¹³ angegebene Wert von $\Delta H_{\text{Sb}}^f = 4880 \pm 20 \text{ cal/g-Atom}$ und für die des Thalliums der Wert $\Delta H_{\text{Tl}}^f = 1024 \pm 14 \text{ cal/g-Atom}$ ¹¹ eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 wiedergegeben.

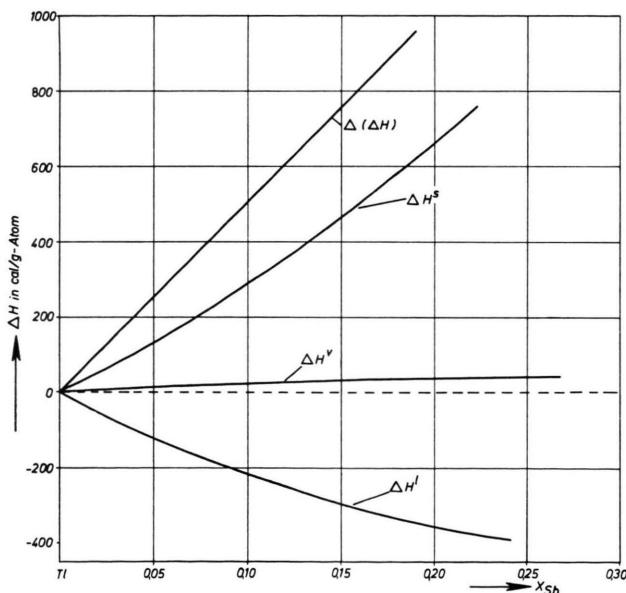


Abb. 5. Zur Analyse der Mischungsenthalpien im System Antimon-Thallium.

Da die Solidustemperaturen T^s im Bereich der β -Phase nur wenige Grade unterhalb der Liquidustemperaturen T^l liegen, erscheint es gerechtfertigt, die Schmelzentropien näherungsweise mit Hilfe der Beziehung

$$\Delta S_{\text{Leg}}^f = \frac{\Delta H_{\text{Leg}}^f}{T_m} \quad (2)$$

¹³ W. OELSEN, O. OELSEN u. D. THIEL, Z. Metallkde. 46, 555 [1955].

zu ermitteln, wobei $T_m = 1/2(T^l + T^s)$ ist. Über die Entropiebilanz

$$\Delta S^s = \Delta S^l - \Delta S_{\text{Leg}}^f + x_{\text{Sb}} \Delta S_{\text{Sb}}^f + x_{\text{Tl}} \Delta S_{\text{Tl}}^f \quad (3)$$

sind dann die Mischungsentropien der β -Thallium-Mischkristalle zugänglich. Die resultierenden Entropiedaten sind in Abb. 6 dargestellt. Es sei bemerkt,

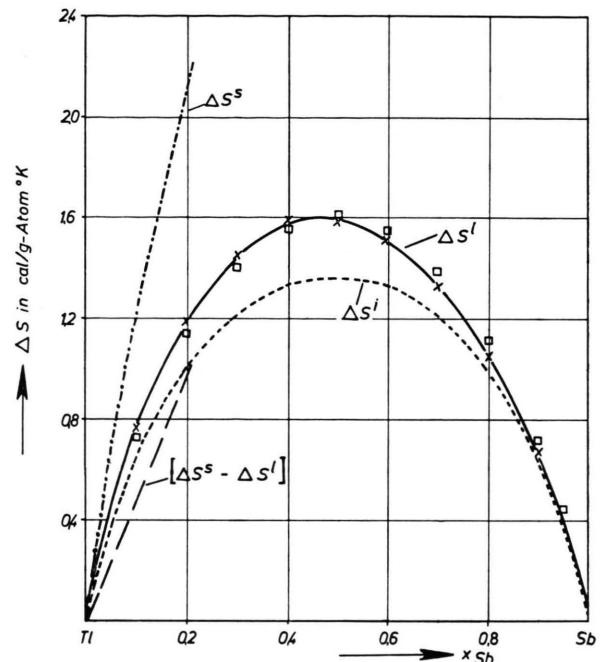


Abb. 6. Zur Analyse der Mischungsentropien im System Antimon-Thallium. —□— ΔS^l nach TERPILOWSKI u. Mitarb.⁷. —×— ΔS^l berechnet aus ΔG^l -Werten von NOZAKI⁸ und ΔH^l -Werten von WITTIG⁹. —●— ΔS^s gemäß Gl. (3).

daß bei der Berechnung der ΔS^s -Werte gemäß Gl. (3) die Temperaturabhängigkeit der Schmelzentropien der reinen Komponenten berücksichtigt worden ist.

Thermodynamische Aktivitäten durch Auswertung der Schmelzgleichgewichte

Im Konzentrationsbereich zwischen 30 und 100 At.-Proz. Sb können durch Auswertung der Schmelzgleichgewichte die thermodynamischen Aktivitäten der flüssigen Legierungen ermittelt werden. Der Rechenansatz ist in diesem Falle besonders einfach, weil die Löslichkeit des Thalliums im festen Antimon vernachlässigbar klein ist. Es gilt

$$R T \ln a_{\text{Sb}} = -\Delta S_{\text{Sb}}^f (T_{\text{Sb}} - T), \quad (4)$$

wobei a_{Sb} die thermodynamische Aktivität des Antimons der mit praktisch reinem festem Antimon bei

der Liquidustemperatur T (in $^{\circ}\text{K}$) im Gleichgewicht stehenden Schmelze ist. T_{Sb} ist die Schmelztemperatur des Antimons in $^{\circ}\text{K}$. Bei der Auswertung ist die Temperaturabhängigkeit von $\Delta S_{\text{Sb}}^{\text{f}}$ an Hand der von HULTGREN und Mitarb.¹⁴ angegebenen spezifischen Wärmen berücksichtigt worden.

Um die für die Liquidustemperaturen resultierenden Ergebnisse mit bisher bekannten Literaturdaten unmittelbar vergleichen zu können, hat noch eine Umrechnung gemäß

$$d \ln a_{\text{Sb}} / d(1/T) = \bar{\Delta H}_{\text{Sb}}^1 / R \quad (5)$$

zu erfolgen. Die partielle Mischungsenthalpie des Antimons, $\bar{\Delta H}_{\text{Sb}}^1$, ist aus Messungen von WITTIG⁹ bekannt.

Die Zuverlässigkeit der Auswertungsergebnisse ist u. a. naturgemäß von der Genauigkeit des verwendeten Wertes für die Schmelzenthalpie bzw. Schmelzentropie des Antimons abhängig. In der Literatur sind, wie ein Blick auf Tab. 2 zeigt, mehrere $\Delta H_{\text{Sb}}^{\text{f}}$ -Werte angegeben, die z. Tl. merklich voneinander

Jahr	Autor	ΔH (cal/g-Atom)
1918	WÜST u. Mitarb. ²¹	4730
1926	UMINO ²²	4960
1949	„Bestwerte“ nach KELLEY ²³	4740 ± 100
1950	WITTIG ²⁴	4610 ± 270
1951	„Bestwerte“ nach KUBASCHEWSKI und EVANS ²⁵	4750 ± 100
1955	W. OELSEN u. Mitarb. ¹³	4880 ± 20
1960	W. KLEMM u. Mitarb. ²⁶	4830
1961	SCHÜRMANN u. TRÄGER ²⁷	4830
1968	„Bestwerte“ nach HULTGREN u. Mitarb. ²⁸	4750 ± 150
1970	diese Arbeit	4862 ± 114

Tab. 2. Schmelzenthalpien des Antimons.

abweichen. Die Auswertung von Schmelzgleichgewichten kann eine wertvolle Kontrolle dieser Ergebnisse darstellen, wenn die Liquiduslinie eines geeigneten Systems hinreichend genau bekannt ist, die mit der Schmelze koexistierende feste Phase keine merklichen Mengen der zweiten Komponente löst, und die

Schmelze die Eigenschaften einer idealen Lösung aufweist. Letzteres ist nur im Bereich mehr oder weniger großer Verdünnungen zu erwarten. Es gilt dann das Raoult'sche Gesetz $a = x$ und Gl. (4) kann für unseren Fall umgeformt werden zu

$$-\ln x_{\text{Sb}} = \left(\frac{\Delta H_{\text{Sb}}^{\text{f}}}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{Sb}}} \right). \quad (6)$$

Sofern die genannten Bedingungen erfüllt sind, liefert die graphische Auftragung von $\ln x_{\text{Sb}}$ gegen $1/R \cdot (1/T - 1/T_{\text{Sb}})$ eine Gerade, deren Steigung die Schmelzenthalpie des Antimons angibt.

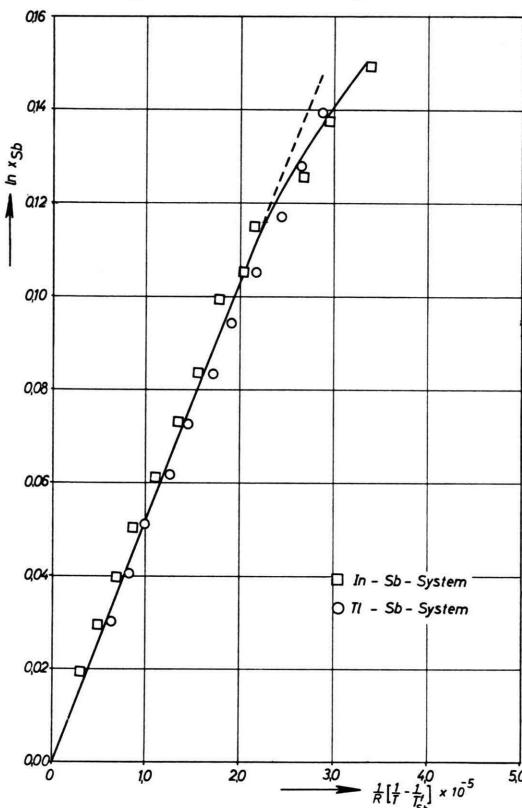


Abb. 7. Zur Ermittlung der Schmelzenthalpie des Antimons aus den Schmelzgleichgewichten in den Systemen In-Sb^{15, 16} und Tl-Sb.

- ¹⁴ R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON u. K. K. KELLEY, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley & Sons, Inc., London 1963.
¹⁵ S. A. POGODIN u. S. A. DUBINSKY, Izvest. Akad. Nauk USSR, Sektora Fiz.-Khim., Anal. 17, 204 [1949].
¹⁶ T. S. LIU u. E. A. PERETTI, Trans. ASM 44, 539 [1952].
²¹ F. WÜST, A. MEUTHEN u. R. DURRER, Forschungsarbeiten auf dem Gebiet des Ingenieurwesens (VDI), Heft 204, Berlin 1918.
²² S. UMINO, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 15, 597 [1926].
²³ K. K. KELLEY, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, X. High-Temperature Heat-Content, Heat-Capacity and Entropy Data for Inorganic Compounds, US.

Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington 1949.

- ²⁴ F. E. WITTIG, Z. Elektrochem. 54, 288 [1950].
²⁵ O. KUBASCHEWSKI u. L. EVANS, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, London 1951.
²⁶ W. KLEMM, H. SPITZER u. N. NIERMANN, Angew. Chem. 72, 985 [1960].
²⁷ E. SCHÜRMANN u. H. TRÄGER, Arch. Eisenhüttenw. 32, 397 [1961].
²⁸ R. HULTGREN, R. L. ORR u. K. K. KELLEY, Supplement to Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, University of California, Berkeley (California) 1968.

Wie Abb. 7 zeigt, ist der lineare Zusammenhang im Falle des Systems Sb – Tl in einem beträchtlichen Konzentrationsbereich gültig (90 bis 100 At.-Proz. Sb), so daß es leicht gelingt, die Schmelzenthalpien des Antimons zu ermitteln und damit die Daten in Tab. 2 zu kontrollieren. Zum Vergleich und zur Erhärting des Auswertungsergebnisses ist in Abb. 7 die gleiche Auftragung auch für das System Indium – Antimon durchgeführt worden, für das zuverlässige Bestimmungen der Liquidustemperaturen von verschiedenen Autoren^{15, 16} vorliegen. Der erhaltene Zahlenwert lautet:

$$\Delta H_{\text{Sb}}^f = 4860 \pm 110 \text{ cal/g-Atom.}$$

Er stimmt mit den verlässlichsten Daten aus neuester Zeit überein und liegt sogar noch in der sehr kleinen Fehlerbreite des von OELSEN und Mitarb.¹³ auf Grund von Präzisionsmessungen angegebenen Wertes von $\Delta H_{\text{Sb}}^f = 4880 \pm 20 \text{ cal/g-Atom}$.

Unter Benutzung des von OELSEN und Mitarb.¹³ mitgeteilten ΔH_{Sb}^f -Wertes gemäß Gl. (4) und Gl. (5) resultierende Aktivitäten sind in Abb. 8 gemeinsam

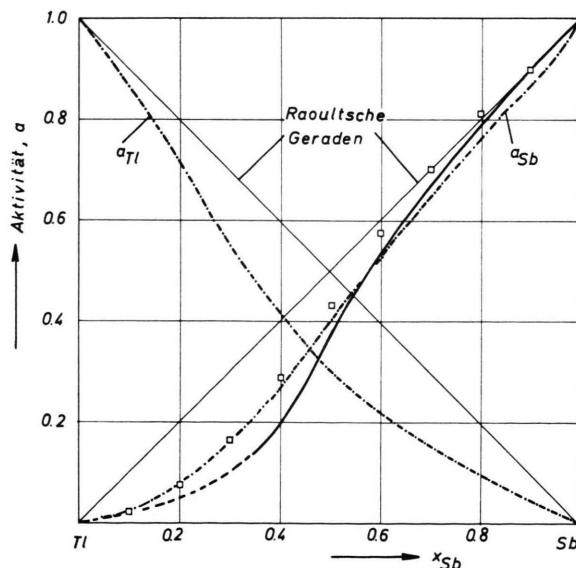


Abb. 8. Thermodynamische Aktivitäten flüssiger Antimon–Thallium-Legierungen bei 650 °C. —□— nach NOZAKI und Mitarb.⁸, —●— nach TERPIŁOWSKI⁷, —— durch Auswertung des Zustandsdiagramms erhalten.

mit Literaturdaten dargestellt. Auf der Antimonseite des Systems stimmen unsere Ergebnisse vollständig mit den neuesten Messungen von NOZAKI und Mitarb.⁸ überein. Die von TERPIŁOWSKI⁷ angegebenen Werte liegen in diesem Bereich offensichtlich zu niedrig. Sie sind mit den Schmelzgleichgewichten nicht

im Einklang. Im mittleren Konzentrationsbereich (35 bis 50 At.-Proz. Sb) stimmen die a_{Sb} -Werte der beiden genannten Forschergruppen gut überein, während unsere Auswertung hier offenbar etwas zu niedrige Werte liefert, möglicherweise deshalb, weil mit steigender Abweichung der Liquidustemperatur von der Schmelztemperatur des Antimons die Unsicherheit hinsichtlich des Wertes für die wahre Schmelzentropie des Antimons zunimmt.

Bildungsenthalpie der Verbindung SbTl_3

Die quantitative Auswertung des thermischen Effektes, der im Verlaufe der Erhitzung bei 187 °C auftritt, ergibt, daß beim Zerfall der Verbindung SbTl_3 in Antimon und einen β -Thallium-Mischkristall mit 22,7 At.-Proz. Sb eine Zerfallsenthalpie von $\Delta H^z = 360 \text{ cal/g-Atom}$ auftritt. Eine Enthalpiebilanz liefert unter Berücksichtigung des Hebelgesetzes für die Bildungsenthalpie der Verbindung:

$$\Delta H_{\text{SbTl}_3}^s = -426 \text{ cal/g-Atom.}$$

Bildungsenthalpie der Verbindung SbTl

Die inkongruent schmelzende Verbindung SbTl ist nur in dem kleinen Temperaturintervall zwischen 195 °C und 191 °C stabil. Ihre Bildungsenthalpie, ΔH_{SbTl}^s , kann durch Auswertung der Erstarrungsenthalpie der eutektischen Schmelze, ΔH_E^s , ermittelt werden. Es gilt:

$$\Delta H_E^s = \Delta H^l - n_\beta \Delta H_\beta^s - n_{\text{SbTl}} \Delta H_{\text{SbTl}}^s - x_{\text{Tl}} \Delta H_{\text{Tl}}^f - x_{\text{Sb}} \Delta H_{\text{Sb}}^f. \quad (8)$$

Dabei bedeuten ΔH^l die Mischungsenthalpie der Schmelze bei der Konzentration des Eutektikums, $n_\beta \Delta H_\beta^s$ sowie $n_{\text{SbTl}} \Delta H_{\text{SbTl}}^s$ die anteiligen Bildungsenthalpien der β -Phase bzw. des SbTl in dem bei der eutektischen Konzentration gemäß dem Hebelgesetz entstehenden Gemenge der beiden Phasen (n_β = Anzahl der g-Atome der β -Mischkristalle, n_{SbTl} = Anzahl der g-Atome der SbTl -Phase). $x_{\text{Tl}} \Delta H_{\text{Tl}}^f$ und $x_{\text{Sb}} \Delta H_{\text{Sb}}^f$ stellen die anteiligen Erstarrungsenthalpien der reinen Komponenten dar.

Unter Berücksichtigung aller Fehlerintervalle, mit denen die einzelnen Enthalpiebeträge behaftet sind, ergibt sich ein Zahlenwert von

$$\Delta H_{\text{SbTl}}^s = -170 \pm 300 \text{ cal/g-Atom.}$$

Wenn damit auch der Betrag und das Vorzeichen unsicher bleiben, so kann doch festgestellt werden, daß die Phase SbTl im Vergleich zu andern analogen III – V-Verbindungen eine bemerkenswert kleine Bil-

dungsenthalpie aufweist. Darauf soll weiter unten noch kurz eingegangen werden.

Erörterung der thermodynamischen Eigen-schaften

Die in der Bildung intermetallischer Phasen zum Ausdruck kommende Verbindungstendenz des Systems dokumentiert sich auch in den thermodynamischen Zustandsfunktionen der flüssigen Sb—Tl-Legierungen: Die Mischungsenthalpien haben ein negatives Vorzeichen, wenn sie auch keine sehr hohen Beträge erreichen, und die thermodynamischen Aktivitäten weisen negative Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz auf. Bemerkenswerterweise sind aber die Mischungsenthalpien der β -Thallium-Mischkristalle positiv. Dies dürfte kaum darauf zurückzuführen sein, daß etwa die chemischen Wechselwirkungen im festen Zustand geringer wären als im flüssigen. Vielmehr können weitere Einflußgrößen den von den chemischen Bindungsverhältnissen herrührenden Anteil am ΔH^s -Wert überdecken. Es hat sich bewährt, die Mischungsenthalpien in folgende drei Summanden aufzugliedern¹⁷:

$$\Delta H^s = \Delta H^B + \Delta H^V + \Delta H^U. \quad (9)$$

Neben dem Einfluß eines mit der Änderung der chemischen Bindungsverhältnisse bei der Legierungsbildung bedingten Anteils ΔH^B ist ein Gitterverzerrungsanteil ΔH^V infolge einer eventuell vorhandenen Atomradiendifferenz der Komponenten zu beachten und ferner ein Beitrag ΔH^U , der dann auftritt, wenn die Struktur der betrachteten Phase nicht isotyp ist mit dem Kristallgitter der Komponenten. Da im flüssigen Zustand bei nicht zu großen Atomradiendifferenzen ΔH^V sehr klein ist und ferner in der Regel auch ΔH^U ohne Bedeutung sein dürfte, sollte die Mischungsenthalpie im wesentlichen durch den Bindungsanteil gegeben sein: $\Delta H^s = \Delta H_B^s$. In Mischkristallen dürften in einfachen Fällen die chemischen Bindungsverhältnisse ähnlich sein wie in flüssigen Lösungen gleicher Zusammensetzung, so daß man näherungsweise $\Delta H_B^s = \Delta H^s$ setzen kann.

Die Differenz der Atomradien der Komponenten ist im Falle des Systems Antimon—Thallium nicht groß. Sie beträgt weniger als 6%. Eine Abschätzung des Gitterverzerrungsanteils ΔH^V an Hand einer von HEUMANN¹⁸ angegebenen Beziehung liefert Werte,

die in Abb. 5 mit eingezeichnet sind. Sie fallen im Vergleich zu den ΔH^s -Werten kaum ins Gewicht. Der in Abb. 5 ebenfalls eingetragene Restbetrag

$$\Delta H^s - \Delta H^l - \Delta H^V = \Delta H^U$$

stellt den bei der jeweiligen Mischkristallkonzentration in ΔH^s enthaltenen Anteil $x_{\text{Sb}} \Delta H_{(\text{Sb})}^U$ dar, der mit dem Übergang des rhomboedrischen Antimons in die kubisch raumzentrierte Struktur des β -Thallium-Mischkristalls verbunden ist und bei der Bildung der betrachteten β -Phase aufgewandt werden muß. Erwartungsgemäß resultiert eine lineare Abhängigkeit dieses Anteils von der Legierungszusammensetzung, wodurch die zu seiner Separierung gemachten Annahmen eine gewisse Rechtfertigung erfahren. Als Umwandlungsenthalpie für den hypothetischen Übergang des Antimons in eine kubisch raumzentrierte Struktur ergibt sich

$$\Delta H_{(\text{Sb}, \text{rhomboedr.} \rightarrow \text{kub. rz.})}^U = 5,0 \text{ kcal/g-Atom.}$$

Analog der Enthalpiebilanz kann aus der Differenz ($\Delta S^s - \Delta S^l$) der Mischungsentropien fester und flüssiger Sb—Tl-Legierungen unter Vernachlässigung des Verzerrungsanteils die Umwandlungsentropie $\Delta S_{(\text{Sb})}^U$ für den hypothetischen Modifikationswechsel des Antimons ermittelt werden (vgl. Abb. 6). Es resultiert $\Delta S_{(\text{Sb})}^U = 4,87 \text{ cal/g-Atom}^{\circ}\text{K}$.

Für einen Umwandlungspunkt 1. Ordnung gilt

$$\Delta S^U = \Delta H^U / T^U. \quad (10)$$

Als Temperatur, bei der rhomboedrisches und kubisch raumzentriertes Antimon bei Normaldruck im Gleichgewicht stehen, ergibt sich daraus

$$t_{(\text{Sb})}^U = 753^{\circ}\text{C}.$$

Die Umwandlungstemperatur liegt oberhalb des Schmelzpunktes des rhomboedrischen Antimons.

Bemerkenswert ist, daß der Wert für die Umwandlungsenthalpie des Antimons in der Größenordnung der Schmelzenthalpie liegt. Bekanntlich gehört Antimon zur Gruppe der Halbmetalle, deren relativ geringe Raumerfüllung des Kristallgitters durch einen beträchtlichen Anteil an Atombindungen erzwungen wird. Da dies gerichtete Bindungen sind, können sie bei einer dichteren Packung der Atome naturgemäß nicht erhalten bleiben. Beim Übergang in die kubisch raumzentrierte Struktur müssen sie offenbar in einem ähnlichen Umfang aufgebrochen werden wie beim Schmelzen. Die dafür erforderliche

¹⁷ O. ALPAUT u. TH. HEUMANN, Acta Met. **13**, 543 [1965].

¹⁸ TH. HEUMANN, Z. Elektrochem. **57**, 725 [1953].

¹⁹ B. D. LICHTER u. P. SOMMELET, Trans. AIME **245**, 99 [1969].

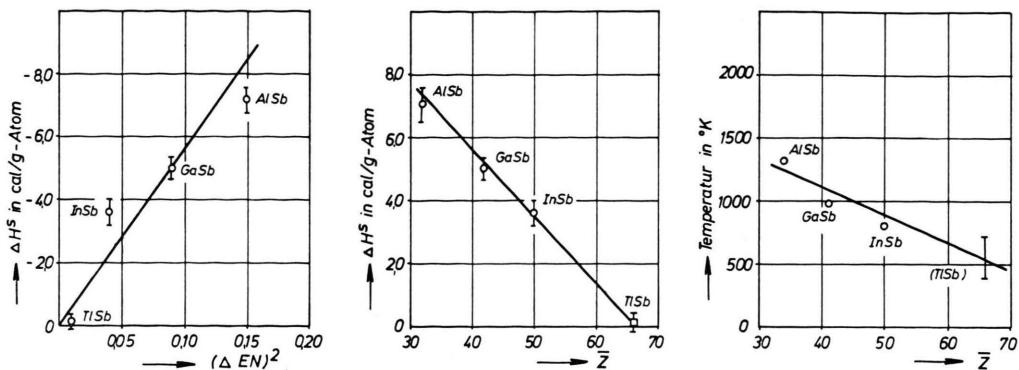


Abb. 9. Bildungsenthalpien und Schmelztemperaturen von III-V-Verbindungen in Abhängigkeit von der mittleren Ordnungszahl \bar{Z} bzw. dem Elektronegativitätskoeffizienten $(\Delta EN)^2$.

Enthalpieerhöhung ist ganz offensichtlich der dominierende Beitrag zur Mischungsenthalpie der β -Thallium-Mischkristalle.

Hinsichtlich der Verbindung SbTl ist bereits bemerkt worden, daß ihre Bildungsenthalpie im Vergleich zu anderen III-V-Verbindungen relativ klein ist, sie ordnet sich indessen in die Reihe dieser Verbindungen sinnvoll ein. Bei der Bildung der III-V-Verbindungen sind die elektronischen Eigenheiten der Legierungspartner bedeutsam, worauf bereits LICHTER und SOMMELET¹⁹ hingewiesen haben. Die mittlere Ordnungszahl kann hier als allgemeines Maß für die Valenzelektronen-Konzentration angesehen werden¹⁹. Abb. 9 zeigt, daß sich die ermittelte Bildungsenthalpie des SbTl zwangslässig in den Gang der Bildungsenthalpien der übrigen III-V-Verbindungen des Antimons einordnet. Analog ist der Gang der Schmelztemperaturen. Dabei ist für die „Schmelztemperatur“ der Verbindung SbTl das Temperaturintervall zwischen Bildungs- und Liquidustemperatur eingezeichnet worden. Ein Maß für die chemische Affinität stellt schließlich nach PAULING²⁰ das Qua-

drat der Elektronegativitätsdifferenz der Verbindungspartner dar. Bei der Auftragung der Bildungsenthalpien gegen diesen sogen. Elektronegativitätskoeffizienten resultiert, wie Abb. 9 zeigt, ebenfalls eine lineare Abhängigkeit, in die sich die gefundene Bildungsenthalpie SbTl völlig einordnet. Daraus ist ersichtlich, daß der für die Verbindung SbTl ermittelte ΔH° -Wert zumindest größerenordnungsmäßig richtig ist. Auf Grund des geringen Betrages der Bildungsenthalpie wird die im Vergleich zu den anderen analogen Verbindungen vorhandene erhebliche Einschränkung des Existenzbereiches dieser Phase verständlich.

Herrn Professor Dr. TH. HEUMANN danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Desgleichen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Personal und Sachmitteln.

²⁰ L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.