

# Metallographische Untersuchung über das System von Antimon und Tellur.

VON

**Yasukiyo Kimata.**

(Eingegangen am 16. Februar 1915.)

---

Über die Legierungen von Antimon und Tellur scheinen bisher nur folgende Angaben veröffentlicht zu sein. Oppenheim<sup>1</sup> stellte dar, dass Antimon und Tellur die eiserne graue Verbindung SbTe und die zinnerne weiße Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bilden. Werner Haken<sup>2</sup> bestätigte die Existenz der letzten Verbindung durch die Untersuchung über die thermoelektrischen Eigenschaften der Legierungen und stellte dar, dass der U-förmige Verlauf der Thermokraft zwischen Sb und Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> für das Auftreten von Mischkristallen charakteristisch ist. Pélabon<sup>3</sup> erhielt eine Verbindung Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> durch die direkte Erhitzung von Antimon und Tellur, deren Schmelzfluss mit dem Überschuss der beiden Komponenten mischbar ist. Die Schmelzkurve ist W-förmig; das Maximum der Erstarrungstemperaturen entspricht der Bildung der Verbindung Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>; das eine Minimum steht in Beziehung zur Solidification des eutektischen Gemisches 5 Sb : 2 Te, und das andere zur Solidification des eutektischen Sb : 10 Te. Fay und Ashley<sup>4</sup> untersuchten das System auf dem thermischen Wege, um zu entscheiden, ob Antimon und Tellur miteinander isomorph seien oder nicht. Damals haben sie das Schmelzdiagramm, welches ich zum Vergleiche in meinem Diagramme mit feineren Linien wiedergebe, abgeleitet, und sie kamen zum Schlusse, dass Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Te ein Eutektikum, und Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Sb miteinander die Reihen der Mischkristalle bilden.

Nun scheint uns die Bildung der Verbindung Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> fast ohne Zweifel zu sein; doch bleibt die Entstehung der zweiten Verbindung SbTe noch gar nicht bestätigt. Ob die Verbindung Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sich mit

---

<sup>1</sup> J. prakt. Chem., **71**, 277 (1857).

<sup>2</sup> Chem. Zentralbl., **81**, 1694 (1910).

<sup>3</sup> C. R., **142**, 207 (1906).

<sup>4</sup> Amer. Chem. J., **27**, 95 (1902).

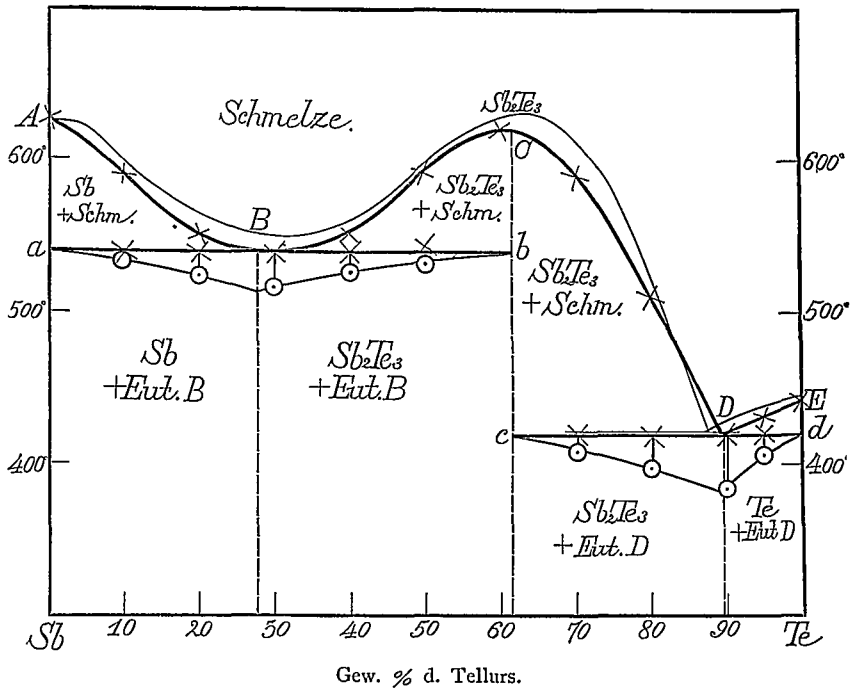
Antimon im festen Zustande mischt, ist auch noch nicht entschieden, wie die bisherigen Angaben darüber sehr von einander abweichen. Sonach habe ich im Folgenden diese verschiedenen Fragen durch die thermische Analyse zu lösen gesucht.

Zur Schmelzung der Legierungen benutzte ich die Meissner Porzellanöfhe; das Gesamtgewicht der beiden Komponenten betrug bei allen Versuchen stets 20 g. Sie wurden unter einem langsamen Kohlensäurestrom mit Hilfe eines Bunsenbrenners geschmolzen. Zur Temperaturmessung bediente ich mich des Platin-Platinrhodiumthermoelementes von Heraeus, und immer, bevor die wirkliche Messung geschah, wurde die Schmelze sorgfältig gerührt, um die vollkommene Homogenität der Mischung erhalten zu können. Die Abkühlung der Schmelze wurde dadurch möglichst verlangsamt, dass das Schmelzrohr in ein cylindrisches Sandbad, und dieses wieder in einen Asbestcylinder von doppelt so grossem Durchmesser, welcher während der Abkühlung von unten durch eine mit Sand gefüllte Eisenschale und von oben mit einer Asbestplatte sorgfältig geschlossen wurde, gebracht wurde. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen wurde das Mittel genommen.

Die Resultate der Versuche sind in Tabelle I zusammengestellt, und auf Grund deren ist das Zustandsdiagramm entworfen. Die Temperaturen sind im Massstabe von  $5^{\circ} = 1$  mm. wiedergegeben.

TABELLE I.

Versuchsnummer	Te-Gehalt in Gew.-%	Temperatur d. Beginns d. Krist. in $^{\circ}\text{C}$ ,	Eutektische Kristallisation	
			Temp. in $^{\circ}\text{C}$ .	Zeitdauer in Sek.
1	100	Schmelzpunkt des Tellurs: $442^{\circ}$		
2	95	431	421	165
3	90	427	420	400
4	80	551	418	240
5	70	592	419	150
6	60	620	—	—
7	50	595	545	95
8	40	551	541	155
9	30	442	542	280
10	20	552	539	190
11	10	590	540	80
12	1	625	—	—
13	0	Schmelzpunkt des Antimons: $627^{\circ}$		



Wie aus dem Diagramm ersichtlich, besteht die Schmelzkurve aus drei Ästen AB, BCD und DE mit einem Maximum C und noch mit zwei eutektischen Horizontalen *ab* und *cd*.

Das Maximum C liegt bei ca. 620° und bei der Konzentration von 61.41% Te. Hier muss eine Verbindung mit der Formel  $Sb_2Te_3$  gebildet werden. Dementsprechend ist die Struktur eines Schliffes von diesem Regulus ganz homogen, wie das Lichtbild, Fig. 1, zeigt. Die Verbindung  $Sb_2Te_3$  mischt sich nicht im festen Zustande mit Antimon, und so bildet sie mit dem letzten ein Eutektikum. Der Kurve AB entlang beginnt sich Antimon aus der Schmelze primär auszuschneiden. Die Temperatur des Beginns der Kristallisation fällt allmählich mit der zunehmenden Menge des Tellurs von 627° bis zu 540° ab. Der Kurve BC entlang beginnt sich die Verbindung primär auszuschneiden, während die Temperatur von 620° endlich auch bis zu 540° fällt. Bei der letzten Temperatur erstarrt der Rest der Schmelze zum Eutektikum in allen Konzentrationen von 0% bis 61.41% Te. Aus der Kurve der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation lässt sich das Maximum als auf 27–28% Te liegend berechnen, sodass das reine Eutektikum B aus 46 Teilen  $Sb_2Te_3$  und 54 Teilen Sb bestehen muss. Das Lichtbild,

Fig. 2, zeigt die Struktur des Regulus mit 30% Te, also sehr nahe liegend zur Zusammensetzung des reinen Eutektikums. Beim Regulus mit 1% Te kann man die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation nicht mehr genau messen; allerdings sieht man noch auf dem Schliffe (Lichtbild, Fig. 3) das Auftreten des Eutektikums. Dasselbe geschieht auch beim Regulus mit 60% Te. Infolgedessen muss die Horizontale *ab* sich von der Konzentration von Antimon bis nach der von  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  erstrecken. So folgt, dass Antimon mit der Verbindung und die Verbindung mit Antimon gegen einander keine Mischkristalle bildet.

Die Verbindung  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  mischt sich auch nicht mit Tellur; daher entsteht ein zweites Eutektikum D, von dem die maximale Zeitdauer der Erstarrung bei  $420^\circ$  und bei der Konzentration ein Bischen unter 90% Te liegt. Die eutektische Horizontale *cd* erstreckt sich, wie die Kurve der Zeitdauer zeigt, von der Konzentration der Verbindung bis nach der des reinen Tellurs, und daher bilden die Verbindung und Tellur mit einander gar keine Mischkristalle. Das Lichtbild, Fig. 4, zeigt die Struktur des Regulus mit 70% Te, wo die dunklen erscheinenden Kristalle der primär ausscheinenden Verbindung entspricht, und dazwischen das Eutektikum weiss erscheinend liegt.

### Zusammenfassung :

1. Tellur und Antimon bilden miteinander nur eine Verbindung  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .
2. Diese Verbindung schmilzt bei ca.  $620^\circ$ .
3. Diese Verbindung bildet die Eutektika mit Antimon ebenso gut wie mit Tellur.

Zum Schluss, sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen Dank auszusprechen.

---



Fig. 1. Regulus m. 61.4% Te ; m. warmer  
verd. HNO<sub>3</sub> geätzt. 168 fache Vergr.



Fig. 2. Regulus m. 30% Te ; m. warmer  
verd. HNO<sub>3</sub> geätzt. 168 fache Vergr.

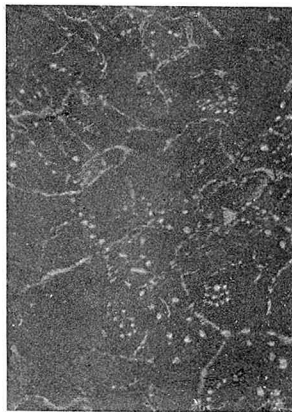


Fig. 3. Regulus m. 1% Te ; m. warmer  
verd. HNO<sub>3</sub> geätzt. 168 fache Vergr.



Fig. 4. Regulus m. 70% Te ; m. warmer  
verd. HNO<sub>3</sub> geätzt. 168 fache Vergr.