

# Metallographische Untersuchung über das System von Thallium und Selen.

VON

**Takejiro Murakami.**

(Eingegangen am 18. März 1915.)

---

Über die Legierungen von Thallium und Selen scheinen bisher nur die Angaben von Carstanjen<sup>1</sup> und Pélabon<sup>2</sup> veröffentlicht zu sein.

Nach Carstanjen bilden sich in diesem Systeme zwei Verbindungen. Die eine davon wird durch Zusammenschmelzen von 1 Äq. Thallium und 1 Äq. Selen ohne Feuererscheinung erhalten; sie ist schwarzfarbig, von schlackig blasiger Beschaffenheit, hart, spröde und ohne krystallinische Textur. Die andere wird durch Zusammenschmelzen von Thallium mit mehr als 1 und weniger als 3 Äq. Selen erhalten; die beiden Elemente vereinigen sich mit einander mit grosser Lebhaftigkeit und bilden gräulich schwarze, strahlig gruppierte, säulenförmige Krystalle. In dieser Beziehung konnte der Verfasser nur bestätigen, dass die zwei Elemente sich mit einander legieren, aber gar nicht, dass sie wirklich einheitliche Verbindungen bilden würden.

Nach Pélabon, welcher das Zustandsdiagramm zuerst, aber noch sehr unvollkommen angestellt hat, verläuft die Liquidus von Thallium ausgehend zunächst horizontal, und zwar weit oberhalb des Schmelzpunktes des Thalliums, sodass man eine Trennung der zwei Schichten annehmen muss, und zwar bezeichnet Pélabon reines Thallium als die untere Schicht, und das Selenid  $Tl_2Se$  mit 16.22 Gew.-% Se als die obere. Bei weiterem Selenzusatz fällt die Liquidus, erreicht bei 23 Gew.-% Se einen eutektischen Punkt und steigt von hier an, bis bei  $338^\circ$  ein Maximum, das der Formel  $TlSe$  entspricht, erreicht wird. Pélabon gibt hierzu ohne Grund die weitläufigere Formel  $Tl_2Se \cdot Tl_2Se_3$ . Bei noch höheren Selengehalten fällt die Liquidus weiter steil ab, bis sie bei der Zusammensetzung von  $Tl_2Se_3$   $195^\circ$  erreicht. Von hier an bleibt sie wieder konstant, sodass abermals die Ausbildung zweier

---

<sup>1</sup> J. prakt. Chem., 102, 79 (1867).

<sup>2</sup> C. R., 145, 118 (1907).

Schichten anzunehmen ist. Als die obere Schicht in diesem Gebiete bezeichnet er die Lösung eines Selenids in Selen, als die untere das oben genannte Selenid.

Im Folgenden habe ich auch wieder durch die thermische Analyse über das System zu untersuchen unternommen, ob ich das Pélabonsche Zustandsdiagramm noch etwas verbessern könne.

Das von mir gebrauchte Selen hatte den Schmelzpunkt von  $217^{\circ}$  während das Thallium bei  $287^{\circ}$ , also etwas zu niedrig im Vergleich mit dem des sehr reinen Exemplars, schmolz.

Bei allen Versuchen nahm ich die beiden Elemente im genötigten prozentigen Verhältnisse, und zwar in den Mengen, die immer dasselbe Gesamtvolumen von 2.5 c.c. zeigten. Sie wurden in einem Schmelzrohr aus Jenaer Glas unter einem langsamen Wasserstoffstrom mit Hilfe eines Bunsenbrenners geschmolzen. Für die Temperaturbestimmung wurde das Silber-Konstantanthermoelement von Heraeus gebraucht und immer, bevor die wirkliche Messung geschah, wurde die Schmelze sorgfältig gerührt, um die vollkommene Homogenität der Mischung halten zu können. Die Abkühlung der Schmelze wurde in der gewöhnlich gebrauchten Weise möglichst verlangsamt. Jede Abkühlungskurve wurde zwei- oder dreimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen und Zeitdauern wurde das Mittel genommen.

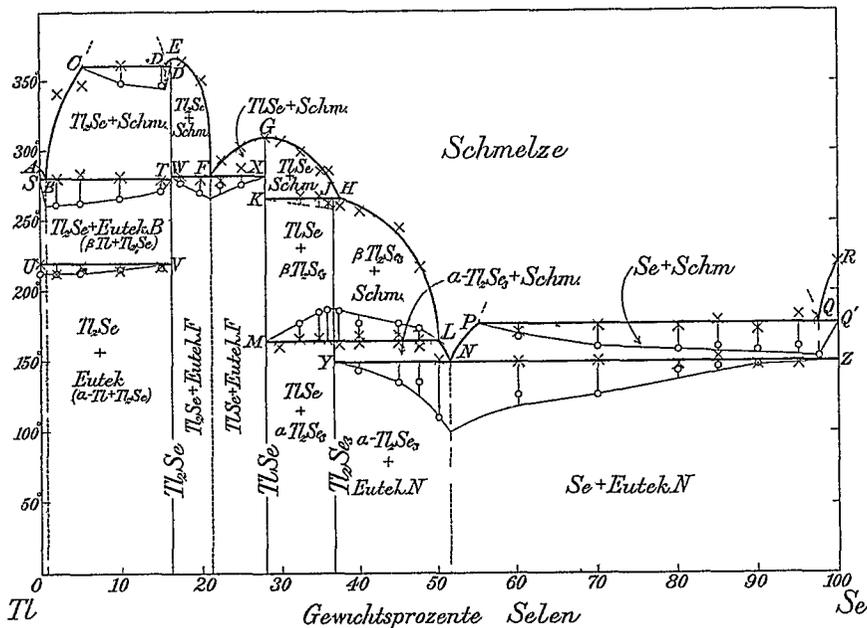


TABELLE I.

Se-Gehalt in Gew.-%	Primäre Kristallisation		Eutektische Kristallisation		Bildung von $Tl_2Se_3$		Umwandlung	
	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.
0	284	120	—	—			219	30
2	341		280	130			212	30
5	347		284	120			217	30
10	362	90	282	100			214	20
15	361	100	279	60			217	15
17.5	365		283	40				
20	351		280	85				
22.5	294		278	45				
25	303		288	45				
28	310							
30	307						Spur	—
32.5	300				268	Spur	166	110
35	286				269	Spur	167	185
36	286				264	Spur	165	195
37.5	261						162	190
40	257		163	55			169	115
45	245		163	135			169	115
47.5	217		161	135			165	80
50	165		151	380				
60	172	130	150	215				
70	176	225	151	230				
80	175	250	148	60				
85	179	235	153	20				
90	173	265	148	15				
95	183	245	Spur	—				
97.5	180	325	Spur	—				
100	217	—	—	—				

Die Resultate der Versuche sind in Tabelle I zusammengestellt, auf Grund deren ist das Zustandsdiagramm entworfen.

Wie aus dem Diagramme ersichtlich, bildet Thallium mit Selen drei Verbindungen, deren Zusammensetzungen durch die Formeln  $Tl_2Se$ ,  $TlSe$  und  $Tl_2Se_3$  gegeben werden.

Die erste Formel  $Tl_2Se$  erfordert 16.26% Se; tatsächlich finden wir ein Maximum E in der Liquidus zwischen den beiden Konzentrationen 15–17.5% Se, und bei ca. 368°. Die Eigenschaften des Regulus mit der Zusammensetzung von 17.5% Se müssen denen der Verbindung sehr ähnlich sein. Er besteht aus einem spröden, nadelförmigen Kristalle und zeigt einem stahlähnlichen Glanz, welcher durch Anlaufen allmählich dunkler wird.

Die Verbindung  $Tl_2Se$  löst in der Schmelze Thallium höchstens zu ca. 1% (Lösung D), während das Thallium auch in der Schmelze die Verbindung zu ca. 31%  $Tl_2Se$  (zu 5% Se entsprechend) löst (Lösung C). Diese Lösungen C und D mischen sich nicht mit einander und bilden in der Schmelze zwei Schichten. Durch Wärmeabnahme kristallisiert zunächst die Verbindung aus der mit C im Gleichgewicht stehenden Lösung D bei 361°. Die Lösung D wird in dieser Weise ganz aufgezehrt, bis endlich nur die Lösung C da bleibt. Die Reaktion geschieht bei einer konstanten Temperatur von 361°; dementsprechend bekommt man hier eine Horizontale-CD. Wenn der Selengehalt weniger ist als 1%, so kristallisiert sich das Thallium aus dieser letzten Lösung primär aus; wenn er aber grösser ist als 1%, so scheidet sich diesmal das  $Tl_2Se$  primär aus. Bei 1% Se hat man das reine Eutektikum, welches aus Thallium und  $Tl_2Se$  besteht, und zwar bei 281° erstarrt. Die eutektische Horizontale erstreckt sich von S bis nach T; dementsprechend liegt noch wieder bei 217° die Umwandlungshorizontale des Thalliums.

Im Einklang mit diesen thermoanalytischen Resultaten findet man wirklich, dass alle Reguli von 5–15.5% Se immer aus zwei Schichten bestehen. Die obere Schicht besteht hauptsächlich aus der Verbindung  $Tl_2Se$ , welche sich mit der geringen Menge des Eutektikums B vermischt; vergl. Fig. 1, Taf. I. Die untere Schicht besteht hauptsächlich aus dem Eutektikum B, welches auch das  $Tl_2Se$  teilweise gemischt enthält.

Die zweite Verbindung  $TlSe$  erfordert den Gehalt an 27.97% Se. Der Regulus mit 28% Se wurde hergestellt; er hat den Schmelzpunkt von 310°, welcher in dieser Gegend der Kurve dem Maximum ent-

spricht. Das Schliff des Regulus zeigt unter dem Mikroskop eine ganz homogene Struktur; vergl. Fig. 2, Taf. I. Der Regulus ist auch spröde, aber etwas zäher als die erste Verbindung, dunkelgrau, von nadelförmigen Kristallen, und verliert seinen Glanz in der trocknen Luft nicht.

Die Verbindung TlSe mischt sich lediglich mit der ersten  $Tl_2Se$  in der Schmelze. Wenn der Selengehalt geringer ist als 21%, so scheidet aus der Schmelze durch Wärmeentziehung die Verbindung  $Tl_2Se$  primär aus; wenn er aber grösser ist als 21%, dann scheidet sich die Verbindung TlSe primär aus. Die Temperatur der primären Ausscheidung von  $Tl_2Se$  wird mit der wachsenden Menge des Selen schnell erniedrigt, bis die schliesslich beim Punkt F mit der Konzentration von 21% Se  $283^\circ$  erreicht. Von diesem Punkt an steigt wieder die Temperatur, bis sie bei G das Maximum erreicht. Das Eutektikum besteht also aus 40.5% TlSe und 59.5%  $Tl_2Se$ . Die eutektische Horizontale erstreckt sich von W bis X; so schliesst man, dass kein Mischkristall in jeder Seite der beiden Verbindungen entsteht. Diese Resultate werden alle durch die mikroskopischen Untersuchungen gut bestätigt: vergl. Fig. 3 und Fig 4, Taf. I.

In dem Falle, wo die Verbindung TlSe in der Schmelze mit dem geschmolzenen Selen zusammengemischt bleibt, scheidet sie sich aus dieser Lösung durch Wärmeentziehung primär aus. Die Temperatur der Ausscheidung wird mit der wachsenden Menge des Selen allmählich erniedrigt, bis sie schliesslich beim Punkt H mit der Konzentration von 37.5% Se ca.  $265^\circ$  erreicht. Bei dieser Temperatur reagiert die Verbindung TlSe mit dem Selen, um die Verbindung  $\beta-Tl_2Se_3$  nach der folgenden Gleichung zu bilden:



Hier liegt eine Horizontale HK, welche diesen chemischen Vorgang wohl repräsentiert. Aus der Formel  $Tl_2Se_3$  berechnet man die Zusammensetzung als 36.80% Se. Nenne man den dieser Konzentration und Temperatur entsprechenden Punkt J, wo der Regulus gänzlich nur aus der reinen Verbindung bestehen wird. Von J nach links wird die Zeitdauer der Reaktion allmählich kleiner, bis sie endlich bei K Null wird. Die sämtlichen Reguli in dieser Gegend müssen also aus dem Gemisch von TlSe und  $Tl_2Se_3$  bestehen, wie es wohl durch die mikroskopischen Untersuchungen bestätigt wird; vergl. Fig. 5, Taf. II.

Von J nach rechts wird TlSe nicht mehr existieren, weil es sich

mit Selen gänzlich ins  $\beta\text{-Tl}_2\text{Se}_3$  umwandeln wird; es bleibt aber noch der Überschuss von Selen ausser Reaktion. Sonach muss sich die Umwandlungshorizontale von J bis nach H erstrecken. Unterhalb der Temperatur von  $265^\circ$  kann die Verbindung  $\beta\text{-Tl}_2\text{Se}_3$  in der Schmelze ohne Zersetzung bleiben; sie löst sich im Überschuss von Selen auf, und daraus scheidet sie sich bei der Abkühlung primär aus.

Die  $\beta$ -Verbindung ummandelt sich bei  $165^\circ$  in die  $\alpha$ -Form um, und daher entsteht hier wieder eine Horizontale ML; auf der Linie hat man die Stelle der maximalen Zeitdauer gerade bei der Zusammensetzung der Verbindung gefunden.

Die Verbindung  $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se}_3$  kristallisiert in stahlgrauen Nadeln, fast ähnlich wie TlSe, aber nur etwas zäher.

$\alpha\text{-Tl}_2\text{Se}_3$  mischt sich auch gut mit Selen in der Schmelze; es scheidet sich bei der Abkühlung primär aus, indem die Temperatur allmählich bis zu  $150^\circ$  zum Abfallen kommt. Bei der letzten Temperatur, wo die Konzentration des Selens ca. 52% ist, scheidet sich die Verbindung nicht mehr primär aus; statt dessen kristallisiert hier das reine Eutektikum N, das aus 76%  $\text{Tl}_2\text{Se}_3$  und 24% Se besteht, aus.

Bei den Konzentrationen zwischen 52–55% Se mischt sich  $\alpha\text{-Tl}_2\text{Se}_3$  mit Se in der Schmelze. Wenn aber die Konzentration des Selens grösser wird als 55%, dann wird die Verbindung nicht mehr mit dem Selen vollkommen mischbar sein. In der Tat löst die Verbindung Selen in der Schmelze zu ca. 28.8% (Lösung P), während das Selen die Verbindung auch in der Schmelze zu ca. 4% löst (Lösung Q). Diese Lösungen P und Q mischen sich nicht mit einander, und daher bilden sie in der Schmelze zwei Schichten. Durch Wärmeentziehung kristallisiert zunächst das Selen aus der Lösung Q konstant bei  $177^\circ$ . Nachdem die Lösung Q in dieser Weise gänzlich aufgezehrt ist, beginnt die Lösung P durch Wärmeentziehung wieder das Selen ausscheiden zu lassen, im weiteren Laufe fällt die Temperatur schliesslich zu  $150^\circ$  ab. Bei dieser Temperatur kommt der Rest der Schmelze gerade im Verhältnis der eutektischen Zusammensetzung zu stehen. Bei weiterer Wärmeentziehung erstarrt das Eutektikum bei derselben Temperatur; und die eutektische Horizontale erstreckt sich einerseits bis nach der Konzentration der Verbindung  $\text{Tl}_2\text{Se}_3$  und anderseits bis nach dem reinen Selen.

Durch die mikroskopischen Untersuchungen wurden die obigen Resultate auch vollkommen bestätigt. Die Reguli mit 36.8–52% Se bestehen aus der Verbindung  $\text{Tl}_2\text{Se}_3$ , die durch das Eutektikum umgeben

ist; vergl. Fig. 6, Taf. II. Die Reguli mit 55–97·5% Se bilden immer zwei Schichten; die obere Schicht besteht hauptsächlich aus dem Selen, wie Fig. 7. Taf. II zeigt; die untere Schicht besteht hauptsächlich aus dem Eutektikum, während das Selen sich inzwischen im kristallisierten Zustande vermischt, wie auch Fig. 8 und Fig. 9, Taf. II zeigt.

### **Zusammenfassung:**

1. Thallium und Selen bilden miteinander drei Verbindungen  $Tl_2Se$ ,  $TlSe$  und  $Tl_2Se_3$ .

2.  $Tl_2Se$  besteht aus spiöden, dunkelgrauen nadelförmigen Kristallen mit dem Schmelzpunkt von ca.  $368^\circ$ .

3.  $Tl_2Se$  lost in der Schmelze Thallium höchstens zu 1%, während das Thallium die Verbindung  $Tl_2Se$  auch höchstens zu 31% löst. Man hat also zwischen den Konzentrationen 9·5–85·5% Tl zwei Flüssigkeitsschichten, aus welchen, nachdem die Verbindung sich primär ausgeschieden hatte, dann sich das Eutektikum bei  $281^\circ$  ausscheiden lässt.

4.  $TlSe$  schmilzt bei  $310^\circ$ . Sie ist ganz ähnlich wie  $Tl_2Se$ , aber nur etwas zäher.

5.  $TlSe$  mischt sich mit  $Tl_2Se$  lediglich in der Schmelze, gar nicht aber im festen Zustande. So bilden die beiden mit einander bei  $283^\circ$  ein Eutektikum.

6.  $TlSe$  reagiert mit dem geschmolzenen Selen bei  $265^\circ$  und bildet die Verbindung  $\beta$ - $Tl_2Se_3$ , die sich bei  $165^\circ$  in  $\alpha$ -Form umwandelt. Die letzte Verbindung sieht sehr ähnlich aus wie die erste.

7.  $Tl_2Se_3$  löst Selen in der Schmelze zu 28·8%, während das Selen  $Tl_2Se_3$  zu 4% löst. Daher entstehen bei den Reguli von 55–97·5% Se immer zwei Schichten. Aus der homogenen Lösung scheidet sich Selen oder  $Tl_2Se_3$  primär aus, und der Rest der Schmelze kristallisiert sich als Eutektikum bei  $150^\circ$ .

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. M. Chikashige meinen Dank auszusprechen, sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, wie auch für seine Freundlichkeit, mich während der Ausführung desselben mit mannigfachen wertvollen Ratschlägen unterstützt zu haben.

---

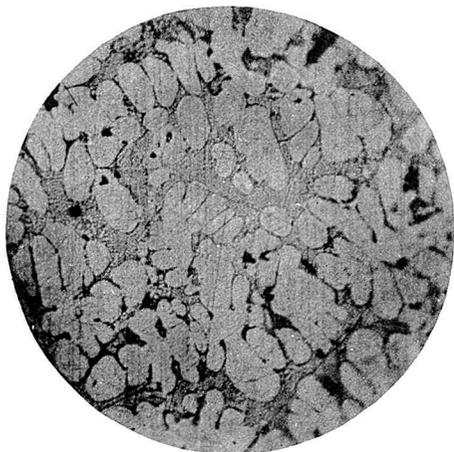


Fig. 1. Die obere Schicht beim Regulus mit 10% Se;  
wo  $TlSe$  sich mit dem Eutektikum B vermischt;  
geätzt mit verd.  $HNO_3$ .  
250 f. Vergr.

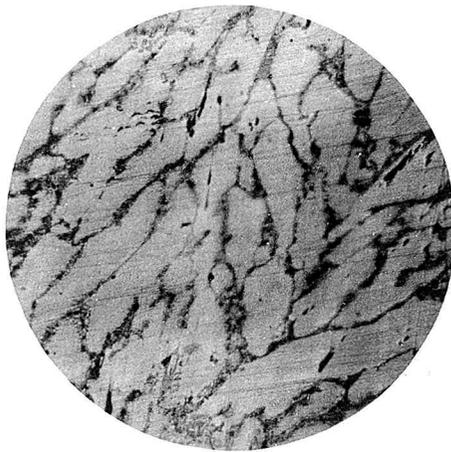


Fig. 2. Regulus mit 28% Se;  $TlSe$ .  
250 f. Vergr.

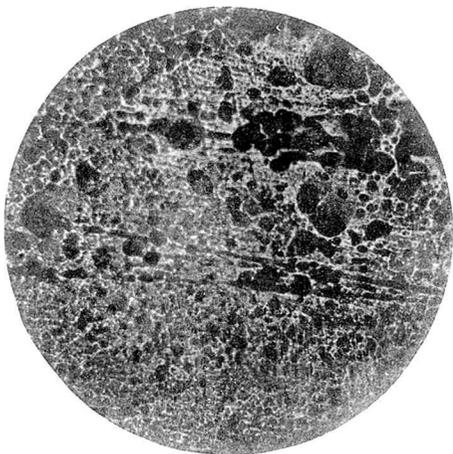


Fig. 3. Regulus mit 20% Se; geätzt mit konz.  $HNO_3$ ;  
 $Tl_2Se$  + Eutektikum.  
250 f. Vergr.



Fig. 4. Regulus mit 25% Se; geätzt mit konz.  $HNO_3$ ;  
 $TlSe$  + Eutektikum.  
250 f. Vergr.



Fig. 5 Regulus mit 35% Se; geätzt mit konz.  
 $\text{HNO}_3$ :  $\text{TlSe} + \text{Tl}_2\text{Se}_3$ .  
 250 f. Vergr.



Fig. 6. Regulus mit 47.5% Se; geätzt mit konz.  
 $\text{HNO}_3$ :  $\text{Tl}_2\text{Se}_3 + \text{Eutektikum}$ .  
 250 f. Vergr.

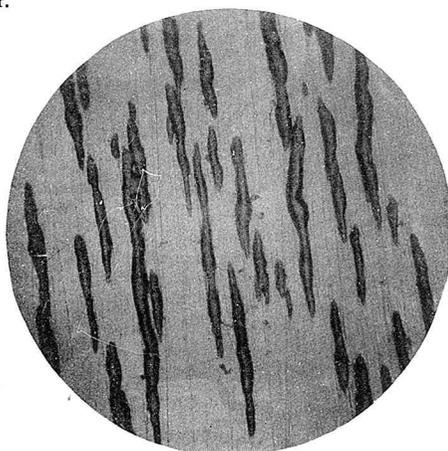


Fig. 7. Selenschicht beim Regulus mit 90% Se;  
 250 f. Vergr.

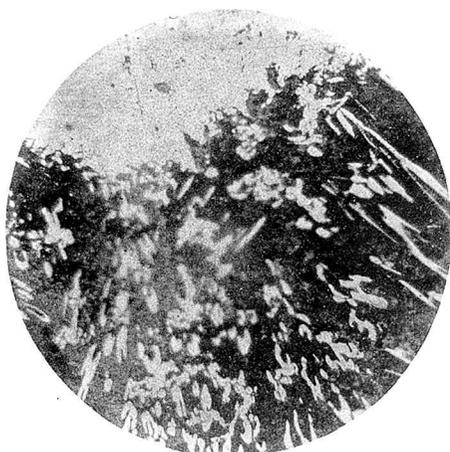


Fig. 8. Eutektikumschicht beim Regulus mit 80% Se;  
 an der Grenze; geätzt mit konz.  $\text{HNO}_3$ .  
 250 f. Vergr.

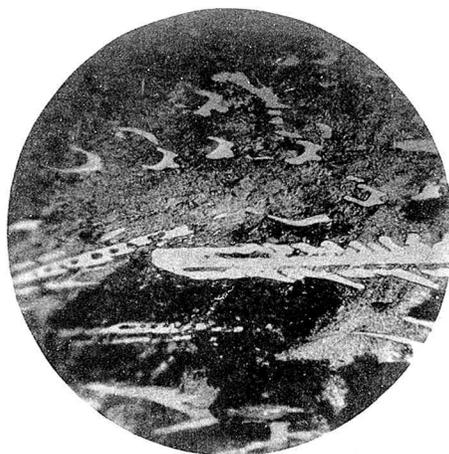


Fig. 9. Eutektikumschicht beim Regulus mit 90% Se;  
 geätzt mit konz.  $\text{HNO}_3$ .  
 250 f. Vergr.