

# Metallographische Untersuchung über das System von Selen und Antimon.

Von

**Masumi Chikashige und Masasuke Fujita.**

(Eingegangen am 23. März 1917.)

---

Über das System von Selen und Antimon scheint die Arbeit von Chrétien<sup>1</sup> zu allererst gemacht zu sein. Beim Erhitzen eines Produktes von der Zusammensetzung  $Sb_2Se_3$  im Wasserstoffstrome bis zur partiellen Destillation beobachtete er die sublimierten Teile von der Zusammensetzung  $Sb_3Se_4$  und die Rückstände von  $Sb_4Se_5$ ; das letztere, in einem indifferenten Gase auf  $850^\circ$  erhitzt, soll sich vollkommen verflüchtigen. Verschiedene innere Widersprüche in den Angaben des Verfassers lassen diese Behauptung aber zweifelhaft erscheinen. Er stellt dann auch eine Untersuchung der Liquiduskurve an, aus deren Ergebnisse er auch auf die Existenz von vier Schmelzkurvenmaxima bei den Konzentrationen von  $SbSe$ ,  $Sb_4Se_5$ ,  $Sb_3Se_4$ , und  $Sb_2Se_3$  schloss.

Fast gleichzeitig hat Pélabon<sup>2</sup> eine Untersuchung über denselben Gegenstand ausgeführt und ebenfalls die Existenz eines maximalen Schmelzpunktes bei der Konzentration  $Sb_3Se_3$  gefunden. Zwischen diesem Selenid und dem reinen Antimon zeigt die Liquidus beim  $566^\circ$  ein horizontales Stück von etwa 16–40 Gew. % *Se*. Unter dieser Horizontalen liegt eine zweite bei  $518^\circ$ , die dem Ende der Kristallisation entspricht. Die hiernach zu vermutende Ausbildung zweier getrennter Schichten konnte jedoch direkt nicht beobachtet werden, auch war der Verlauf der beiden Äste nicht vollkommen horizontal, sodass in Ermangelung aller spezielleren Versuchsdaten, die Pélabon nicht mitteilt, genauere Auskunft über die Frage aus seinen Untersuchungen nicht zu erhalten ist.

---

<sup>1</sup> C.R. **142**, 1339 (1906).

<sup>2</sup> C.R. **142**, 207 (1906).

Im folgenden haben wir also versucht, diese noch nicht wohl aufgeklärte Frage zu entscheiden; dabei kamen wir unter anderem zum Schlusse, dass die Legierung  $Sb_2Se_3$  nur eine einzige Verbindung ist, die auf der Schmelzkurve durch eine Maximum gekennzeichnet wird.

Das von uns gebrauchte Selen war ein raffiniertes Präparat von Dr. Schuchardt, Görlitz, und schmolz ungefähr bei  $212^\circ$ . Das Antimon schmolz bei  $594^\circ$ , also etwas niedriger als ein ganz reines Präparat; für meine Zwecke der Untersuchung war es aber als rein genng anzunehmen.

Das Gesamtgewicht beider Metalle betrug bei allen Versuchen stets 10 gr. Die Schmelzung geschah in einer Röhre aus Jenaer Glas mittels der Bunsenflamme unter einem langsamen Strome von Kohlen-säureanhydrid. Zur Temperaturbestimmung wurde das Silber-Konstantan Thermoelement verwandt, und um die vollkommene Homogenität der Mischung zu bewahren, die Schmelze vor jeder Messung sorgfältig gerührt. Die Abkühlung der Schmelze wurde auf folgende Weise verlangsamt. Die Schmelzröhre wurde in ein zylindrisches Sandbad gebracht, das von einem Asbestzylinder von doppeltem Durchmesser umgeben war. Der Asbestzylinder war unten durch eine mit Sand gefüllte Schale und oben durch eine Asbestplatte verschlossen. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen wurde das Mittel genommen.

Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:—

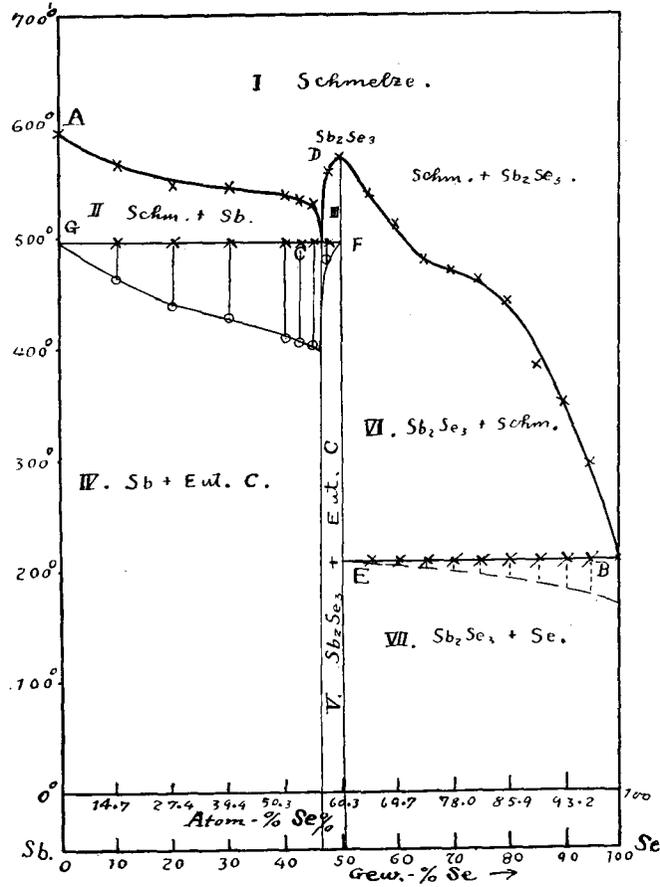
Selen-Gehalt des Antimons.		Primäre Kristallisation.	Eutektische Kristallisation.	
Gew. %	Atom. %	Temp. in °C.	Temp. in °C.	Zeitdauer in Sek.
0		594·0		
10	14·7	566·1	479·0	35
20	27·4	548·0	486·7	60
30	39·4	547·0	500·4	70
40	50·3	538·5	507·0	90
42·5		534·0	506·0	95
45		525·4	506·0	100
47·5		561·5	493·0	13
50	60·3	572·0		
55		539·5	212·5	
60	69·7	512·0	212·8	
65		479·0	213·0	
70	78·0	471·0	212·0	
75		463·0	213·0	
80	85·9	444·5	208·0	
85		387·0	206·0	
90	93·2	354·5	212·0	
95		298·0	209·0	
100		212·0		

Auf Grund dieser Ergebnisse ist das Zustandsdiagramm auf der folgenden Seite entworfen.

Wie aus dem Diagramme ersichtlich, bildet Selen mit Antimon nur eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel  $Sb_2Se_3$  wiedergegeben wird. Diese Formel erfordert 49·7% *Se*; tatsächlich haben wir ein Maximum der Temperaturen in der Gegend der Konzentration 50% *Se* gefunden. Der Regulus mit 50% *Se* schmilzt bei 572°. Er ist ziemlich spröde, lässt sich aber gut polieren. Unter dem Mikroskop sieht er ganz homogen aus; die frische Oberfläche hat einen hellgrauen Glanz, welcher beim langen Anlassen an der Luft durch Oxydation verloren geht, bis er schliesslich ganz mit schwarzem Pulver bedeckt wird.

Die Verbindung bildet einerseits mit Antimon eine Reihe der eutektischen Legierungen und andererseits mit Selen wieder auch ein Eutektikum. Zwischen den Konzentrationen 0–46·5% *Se* scheidet sich

Zustandsdiagramm des Systems von Sb und Se.



daher das reine Antimon bei der Abkühlung der Schmelze primär aus, und beim Erreichen der Temperatur  $497^{\circ}$  erstarrt der Rest der Schmelze zum Eutektikum von  $46.5\%$  Se. Zwischen den Konzentrationen  $46.5-49.7\%$  Se scheidet sich die Verbindung bei der Abkühlung der Schmelze primär aus, und auch beim Erreichen der Temperatur  $497^{\circ}$  erstarrt der Rest der Schmelze zu demselben Eutektikum. Auf Grund der Kurven der Zeitdauer schliesst man auch, dass die eutektische Horizontale sich von  $0\%$  Se bis nach der Konzentration der Verbindung erstreckt. Deswegen bildet das Antimon ebenso wie die Verbindung keine Reihe der Mischkristalle mit einander.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigt wohl diese thermischen Resultate. Der Regulus mit  $10\%$  Se erfordert thermoanalytisch, dass

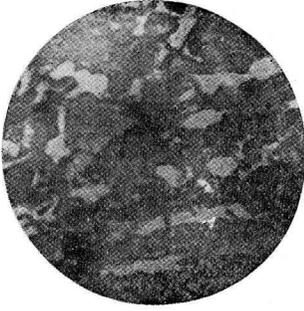
er aus den primären Antimonkristallen, welche von einer kleinen Menge des Eutektikums *C* umgeben sind, besteht. Das Lichtbild Fig. 1 entspricht dem Gefüge dieses Regulus, wo der dunkler erscheinende Teil der Kristall des geätzten Antimons ist und der heller erscheinende der Kristall der Verbindung. Beim Regulus von 42·5% *Se* muss die Menge des primär auskristallisierten Antimons kleiner und die des Eutektikums dagegen grösser werden. Auf dem Lichtbilde Fig. 2 sieht man schon fast nur das Auftreten des reinen Eutektikums. Beim Regulus von 47·5% *Se* erwarten wir eine Struktur, in welcher eine grosse Menge der Verbindung von einem kleinen Teile des Eutektikums umgeben sein wird. Auf dem Lichtbilde Fig. 3 können wir wohl finden, dass unsere Erwartung wirklich gut erfüllt ist.

Nun bildet die Verbindung mit dem Selen in der Schmelze eine homogene Lösung, aus welcher die Verbindung sich bei der Abkühlung primär ausscheidet. Bei der Temperatur von 211° erstarrt der Rest der Schmelze bei Wärmeentziehung stets zum Eutektikum, das praktisch nur aus dem Selen zu bestehen scheint. Weil der Schmelzpunkt des Selens durch die Beimengungen merklich beeinflusst wird, so geht die Kristallisation nie bei einer constanten Temperatur vor. Daher war es fast unmöglich, die Zeitdauer der Erstarrung genau zu messen. Dazu zeichneten wir also eine gestrichelte Kurve auf der Horizontale *BE*. Das Lichtbild Fig. 4 entspricht dem Gefüge eines Regulus mit 60% *Se*: die hellen grossen Kristalle sind die der primär ausgeschiedenen Verbindung, welche das Selen als das Eutektikum umgibt. Das Lichtbild Fig. 5 entspricht der Struktur eines Regulus mit 85% *Se*, wo die Menge der Verbindung schon merklich klein geworden ist.

### **Zusammenfassung :**

1. *Se* und *Sb* bilden eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $Sb_2Se_3$ , welche durch ein Maximum gekennzeichnet ist.
  2.  $Sb_2Se_3$  und *Sb* bilden ein Eutektikum mit 46·5% *Se*, das bei 497° erstarrt.
  3.  $Sb_2Se_3$  und *Se* bilden ein Eutektikum, das nicht anders ist als das Selen selbst.
-

Fig. 1.



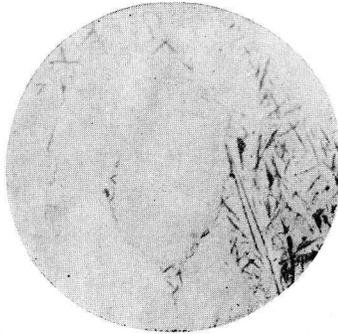
Regulus m. 10% Se; geätzt m. verd.  $\text{HNO}_3$   
85 f. V.

Fig. 2.



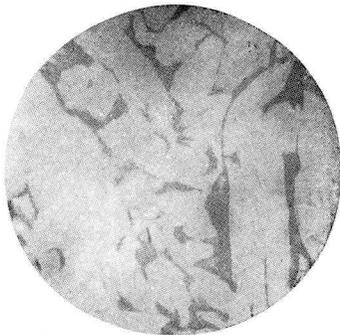
Regulus m. 42.5% Se; geätzt m. verd.  $\text{HNO}_3$   
85 f. V.

Fig. 3.



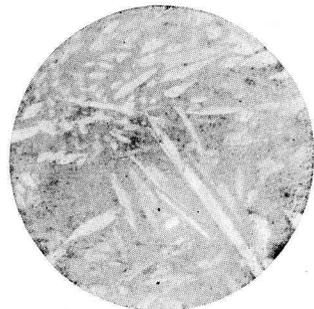
Regulus m. 47.5% Se; geätzt m.  $\text{HNO}_3$   
85 f. V.

Fig. 4.



Regulus m. 60% Se;  
85 f. V.

Fig. 5.



Regulus m. 85% Se;  
85 f. V.