

## Differential-Thermoanalyse und Zustandsdiagramm\*

Von A. GÄUMANN

Institut für Technische Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

### Summary

The paper contains a description of a special measuring head for precise differential-thermoanalytical measurements (DTA) of liquid/solid state phase transitions. The interpretation of the position and the shape of the peaks as well as the area enclosed is generally discussed and their use in the construction of  $T/C$ -diagrams is given. The binary phase diagram of  $\text{SbJ}_3/\text{HgJ}_2$  over the whole concentration range is cited as an example based on DTA-measurements exclusively.

### Zusammenfassung

Es wird ein besonderer Meßkopf für differential-thermoanalytische Präzisionsmessungen (DTA) von Flüssig/kristallin-Phasenübergängen beschrieben. Die Interpretation der Kurvenlage, der Kurvenform und der Ausschlagsflächen wird allgemein besprochen und ihre Auswertung bei der Aufnahme von  $T/C$ -Diagrammen durch DTA angegeben. Als Beispiel ist das nur aus DTA-Messungen konstruierte binäre Zustandsdiagramm  $\text{SbJ}_3/\text{HgJ}_2$  über den gesamten Konzentrationsbereich beschrieben.

### Einleitung

Bei der Differential-Thermoanalyse (DTA) wird an Stelle der normalen Abkühl- bzw. Aufheizkurve einer Substanz oder einer Substanzmischung nur die Temperaturdifferenz zwischen dieser Probe und einer identisch, synchron zu ihr aufgeheizten Bezugssubstanz gemessen. Während bei üblichen Temperaturkurven jeder wärmeverbrauchende oder -liefernde Vorgang zu einer Neigungsänderung führt, tritt bei der DTA ein zackenförmiger Ausschlag auf. Die Ausschlagseite zeigt dabei an, ob ein exothermer oder endothermer Vorgang stattfindet, die Fläche unter dem Ausschlag ist u. a. proportional der umgesetzten Wärmemenge, und die Lage des Ausschlages zur Temperaturachse ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Reaktionstemperatur.

Seit etwa vierzig Jahren hat sich die DTA zur Bestimmung von Feststoffumwandlungen in der Tonerdeindustrie, der Zementindustrie und der keramischen Industrie, sowohl zur Beurteilung der Ausgangsstoffe, wie auch bei Untersuchungen von Brennvorgängen, bewährt<sup>1</sup>. Es handelt sich dabei vorwiegend um Vergleichsmessungen gegen einen bekannten Standard; auf sehr genaue Temperaturbestimmung oder gar auf eine Berechnung der Wärmetönung kann daher verzichtet werden<sup>2,3</sup>. Dies ermöglicht Aufheizgeschwindigkeiten

von 10 bis 50°C/min und den Einsatz sehr kleiner Mengen. Neuer sind differential-thermoanalytische Untersuchungen an Kunststoffen (Polymerisationsvorgänge, Erweichungsgebiete usw.)<sup>4</sup>. Auch hier scheinen derartige Messungen zu interessanten Ergebnissen zu führen. Verhältnismäßig spärlich dagegen ist bisher der Einsatz der DTA für Präzisionstemperaturmessungen bei Fest/flüssig-Übergängen (Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt) oder zur Aufnahme von Zustandsdiagrammen mehrkomponentiger Systeme<sup>5,6,7,8</sup>.  $T/C$ -Diagramme bilden jedoch die Basis unserer Arbeiten über gerichtete Erstarrung und Zonenreinigung nichtmetallischer Leiter<sup>9</sup>. Neben der Reinstpräparation der Ausgangssubstanzen bereiten bei thermoanalytischen Messungen die Reaktionsfähigkeit der Komponenten, ihre oft ungenügende thermische Beständigkeit und ihre schlechte Wärmeleitung Schwierigkeiten. Bei der Aufnahme von Zustandsdiagrammen solcher Systeme müssen daher die beiden folgenden Fragen besonders berücksichtigt werden:

1. Geeignete apparative Gestaltung (Meßkopf, Meßstelle, Heizgeschwindigkeit, Mengen).
2. Auswertung der  $DT$ -Kurven (Kurvenform, Temperaturbestimmung).

### 1. Meßanlage, Meßtechnik

Unsern Angaben entsprechend wurde die Standardanlage «Netzsch»<sup>10</sup> in drei Punkten abgeändert.

#### a) Meßkopf

Fest/flüssig-Phasenübergänge verlangen geschlossene Meßgefäße. Um zudem Probeherstellung und Messung räumlich und zeitlich beliebig trennen zu können, um jede Reaktion der Substanzen mit der Atmosphäre zu vermeiden und um ohne jeden Verlust einzelne Messungen beliebig wiederholen zu können, wurden die Proben in zugeschmolzenen Glas- oder Quarzampullen eingebracht. Dies verunmöglicht, entgegen der üblichen Anordnung, eine Temperaturmessung im Probemittelpunkt. Als Meßstelle und gleichzeitig als Ampullenhalterung dient eine dünne, genau dem Ampullendurchmesser angepaßte Aluminiumhülse. Sie sitzt direkt auf der Thermoelementmeßstelle. Es wird also die Temperatur der Ampullenoberfläche gemessen. Die Meßempfindlichkeit hängt bei dieser Anordnung von der spezifischen Wärme, der Masse der Hülse, der Probemenge und der Heizgeschwindigkeit ab (Tabelle 1).

<sup>4</sup> Symposium *Thermal Analysis of High Polymers*, Interscience Publishers, J. Wiley, 1964.

<sup>5</sup> W. KÖSTER und P. ESSLINGER, *Z. Metallkde.* 56 (1965) 695, 735.

<sup>6</sup> D. H. WOOD, *J. Less Com. Met.* 9 (1965) 321.

<sup>7</sup> T. B. RHINEHAMMER, *Trans. AIME* 230 (1964) 1193.

<sup>8</sup> A. C. GLATZ, *J. El. Chem. Soc.* 112 (1965) 1205.

<sup>9</sup> A. GÄUMANN, *Chimia* 18 (1964) 300.

<sup>10</sup> Netzsch, Gerätebau GmbH, Selb (Bayern).

\* Eingegangen am 19. Januar 1966.

<sup>1</sup> W. J. SMOTHERS, *Differential Thermal Analysis*, Chemical Publications Co. Inc., New York 1958.

<sup>2</sup> R. MACKENZIE, *The Differential Thermal Investigation of Clays*.

<sup>3</sup> JONASSEN, *Technique of Inorganic Chemistry*, Vol. 1 (1963).

Tabelle 1. Einfluß der Heizgeschwindigkeit, des Hülsgewichts und der Einwaage auf die Größe des DTA-Ausschlages

Nr.	Hülsgewicht	Einwaage	Heizgeschwindigkeit °C/min	DTA-Fläche	
	mg			mm <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup> /mg Einwaage
1	1573	244,0	1	527,5	2,16
2	1573	244,0	2,5	537,0	2,20
3	1573	499,2	1	990,0	1,98
4	1573	499,2	2,5	1021,0	2,05
5	518	244,0	1	611	2,50
5	518	244,0	2,5	644	2,80
7	518	499,2	1	1355,0	2,71
8	518	499,2	2,5	1425,0	2,85

## Bemerkungen zu Tabelle 1:

Probesubstanz: SbJ<sub>3</sub>, Smp: 170,0°C, Schmelzwärme 11 kcal/Mol  
 Bezugsstoff: CdJ<sub>2</sub>, 500 mg  
 Hülsen: Aluminium, Wandstärke 0,15 mm, Höhe 50 mm bzw. 30 mm  
 Ampullen: Pyrex, Durchmesser außen 6,00 mm, Höhe 50 mm  
 Probe- und Bezugsstoff unter Stickstoff eingeschmolzen  
 Eindeutig führt die leichtere Hülse bei allen Versuchsbedingungen zu größeren DT-Flächen. Größere Einwaage (Proportionalität der DT-Fläche zur Schmelzwärme/Mol) und höhere Heizgeschwindigkeit führen zu größeren DT-Ausschlägen. Die Quotienten Fläche/Einwaage zeigen bei derselben Hülse wenig Unterschied.

## b) Temperaturmessung

Das üblicherweise bei DTA-Meßköpfen eingebaute dritte Thermolement zur Aufnahme der Probe- oder Bezugstemperatur wurde weggelassen. Die beiden Meßthermolemente ermöglichen durch automatische Umschaltung laufend die Registrierung der Probetemperatur ( $T_P$ ), der Temperatur der Bezugssubstanz ( $T_B$ ) und der Temperaturdifferenz zwischen diesen ( $DT$ ).  $DT$  wird dabei 100fach verstärkt. Diese Schaltung vermeidet die unnötige Wärmeableitung durch ein drittes Thermolement<sup>11</sup>; die Heizfeldhomogenität um die beiden Meßampullen wird laufend kontrolliert (Deckung der beiden  $T$ -Kurven), und neben der  $DT$ -Kurve wird auch die übliche Heiz- bzw. Abkühlkurve der Probe und der Bezugssubstanz festgehalten. Abb. 1 zeigt den von uns entwickelten Meßkopf und die erwähnte Thermolementschialtung.

## c) Temperaturprogramm

Die dritte Spezialausführung der Anlage betrifft das automatische Heiz- und Abkühlprogramm. Neben den üblichen Möglichkeiten: auf-konstant, auf-ab, ab-konstant, wurde ein beliebig repetierbares Programm auf-ab-auf... zwischen zwei wählbaren Grenztemperaturen eingebaut. Jede Messung kann somit automatisch mehrmals wiederholt werden (Nachtbetrieb bei kleinen Heizgeschwindigkeiten), was zur Beurteilung der Streuungen bei Präzisionsmessungen wichtig scheint. Für alle Programme sind geregelte Heiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeiten zwischen 0,25°C und 50°C/min einstellbar (bei Temperaturen unter etwa 150°C verhindert allerdings die Ofenträgheit Abkühlgeschwindigkeiten über 1°C/min).

## d) Bezugssubstanzen

Meist werden Bezugssubstanzen gewählt, die im untersuchten Temperaturgebiet keinerlei Phasenveränderung durchlaufen und möglichst ähnliche thermische Eigenschaften wie die Probe aufweisen (inerte Bezugssubstanzen). Bei Präzisionsmessungen werden dagegen Bezugssubstanzen mit genau de-

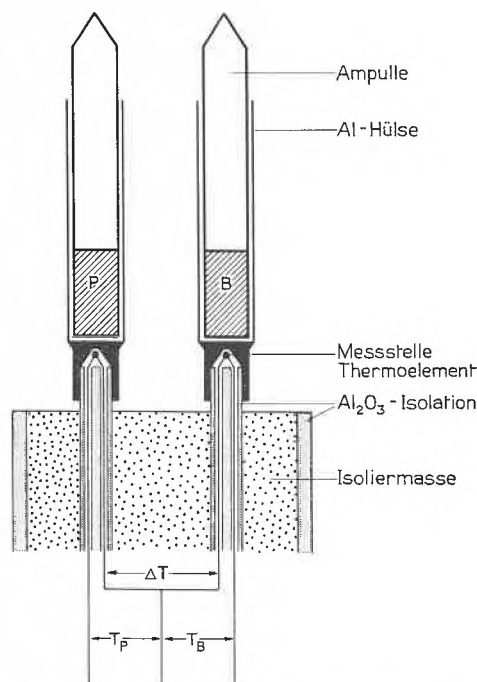


Abb. 1. DTA-Meßkopf für Flüssig/fest-Phasenübergänge

finierten Phasenübergängen im Meßgebiet eingesetzt (Eichsubstanzen). Für jeden Zyklus wird dadurch eine spezifische Temperatureichung mitgemessen. Als Eichsubstanzen dienen des scharfen Ausschlages wegen meist Metalle oder spezifische Legierungen (Eutektlegierungen).

## e) Allgemeine technische Daten

- Ampullengröße: Durchmesser außen: 5,95 bis 6,00 mm  
 Höhe 4 bis 6 cm (zugeschmolzen)  
 Trägerhülsen: Material: Aluminium  
 Innenbohrung 6,0 mm  
 Gewicht 50 mm, Hülse: 1573 mg  
 30 mm, Hülse: 518 mg  
 Die Hülsenpaare sind genau austariert.  
 Thermolement: Chromel/Alumel  
 Schreiber:  $T$ -Messung 5 mV  
 $DT$ -Messung 50  $\mu$ V  
 Vorschub 60, 120, 240 mm/h  
 Meßpunktfolge:  $DT/T_P/DT/T_B/DT/T_0$   
 ( $T_0$  entspricht der jeweiligen Randmarke pro  $T$ -Intervall von 120°C)  
 Probemenge: Eichsubstanzen 200 mg, 500 mg  
 Mischungen, Proben 500 mg, 1000 mg  
 Füllhöhe in Ampulle (geschmolzen 5 bis 10 mm)

## 2. Auswertung der DT-Kurven

Wie die normalen Heiz- (Abkühlkurven) liefert auch die  $DT$ -Kurve zwei Aussagen zu ihrer Auswertung:

$$(DT = T_B - T_P)$$

- Die Kombination des  $DT$ -Ausschlages mit der Temperaturkurve (Zeit/ $DT$ -Diagramm) ergibt diejenige Temperatur, bei der ein mit Wärmetönung verbundener Vorgang stattfindet (Schmelzpunkt, Zersetzungstemperatur usw.).

<sup>11</sup> L.-S. BOERSMA, *J. Amer. Ceramic. Soc.* 38 (1955).

2. Die Kurvenform des  $DT$ -Ausschlages im Zeit/ $DT$ -Diagramm liefert Aussagen über den Zeitintervall (Temperaturintervall), währenddem sich der Vorgang abspielt, und gibt damit Auskunft über die entsprechenden Phasenverhältnisse, über Reaktionskinetik usw. – Bei der Aufnahme von Zustandsdiagrammen führt nur die widerspruchslöse Kombination beider Aussagen zu einer korrekten Lösung. Ein einwandfreier, geradliniger Verlauf der  $DT=0$ -Linie ist dabei für jede quantitative Auswertung Voraussetzung<sup>12</sup>.
3. Eine zusätzliche Auswertmöglichkeit der  $DTA$ -Kurven ergibt sich aus der Proportionalität zwischen Menge und  $DT$ -Fläche. Das Fehlen einer einwandfreien, allgemeinen mathematischen Lösung der  $DT$ -Kurve läßt allerdings die quantitative Aussage derartiger Messungen (Schmelzwärme, Umwandlungswärme usw.) recht unsicher erscheinen. Als relative Vergleichsgrößen dagegen eignen sich die  $DT$ -Flächen zur genaueren Bestimmung spezifischer Phasenzusammensetzungen (Eutekt, Verbindungsbildung u. ä.).

#### a) Scharfe, definierte Temperaturpunkte

Der  $DTA$ -Ausschlag erscheint als scharfe Zacke. Hohe Heizgeschwindigkeit und relativ kleine Einwaagen ergeben die schärfsten Ausschläge. Bei Präzisionsmessungen kann jedoch des langsamen Temperaturvorschubes wegen nicht die Ausschlagsspitzentemperatur (wie bei den technischen Vergleichsmessungen) bestimmt werden, sondern es muß die korrekte Extrapolation der Anstiegsflanke auf die  $DT=0$ -Linie ausgewertet werden. Am eindeutigsten zeigt dies der Vergleich der normalen Heizkurve mit einer entsprechenden  $DTA$ -Kurve (Abb. 2). Diese Auswertungsart wird im folgenden als Anfangsauswertung bezeichnet; die so bestimmte Temperatur entspricht dem Beginn eines mit Wärmetönung ablaufenden Vorganges.

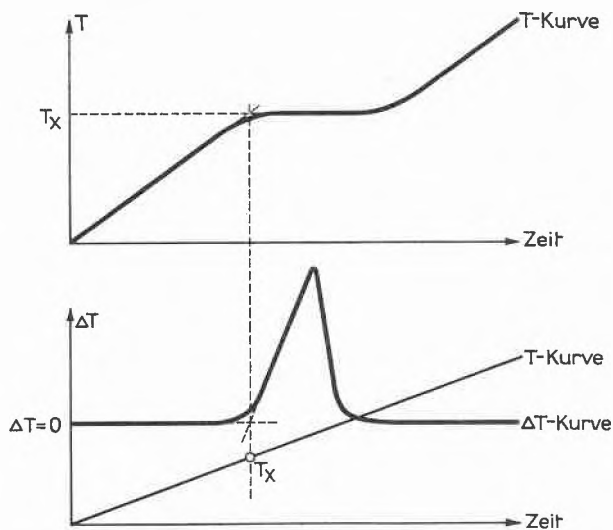


Abb. 2. Temperatur und  $DT$ -Kurve

<sup>12</sup> Aminco Laboratories News, Juli 1965.

#### b) Temperaturintervalle

Das Gebiet zwischen Solidus und Liquiduskurven in mehrkomponentigen Systemen oder Erweichungsgebiete u. ä. verlangen neben der Anfangsauswertung auch die Bestimmung des Reaktionsendes (Endauswertung). Die  $DT$ -Ausschläge zeitlich langsam ablaufender Phasenübergänge sind meist flach mit rundlicher, breiter Kuppe.

Bei Zustandsdiagrammen läßt sich aus dem Hebelgesetz ableiten, daß im Gebiet zwischen Solidus und Liquiduskurve (Schmelzintervall) um so weniger der noch festen Phase pro Zeiteinheit erschmolzen wird, je steiler die Liquiduslinie eine Isotherme schneidet. Dies bedingt, daß die  $DT$ -Kurve im Schmelzintervall im allgemeinen eine stetig stärker steigende, konkave Form aufweist und daß die Messung in Nähe des Eutekts relativ unempfindlich wird. Die schematische  $DT$ -Auswertung für ein Intervallgebiet zeigt Abb. 3.

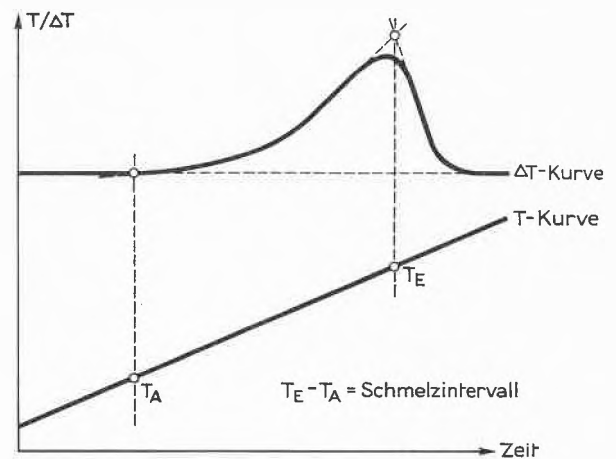


Abb. 3

#### c) Zustandsdiagramm, Grundtypen

In Zustandsdiagrammen treten im Prinzip drei Grundtypen von  $DTA$ -Kurven auf (Modifikationsänderungen, Verbindungsbildung, Reaktionen der Komponenten usw. können noch weitere Varianten bedingen). Der starken Unterkühlungserscheinungen wegen können quantitativ meist nur Heizkurven ausgewertet werden. Qualitativ dagegen erscheinen bei der unterkühlten Erstarrung oft noch Ausschläge (Liquidus/Schmelzintervall), wo die Empfindlichkeit der Heizkurve nicht mehr genügt.

Die drei Grundtypen von  $DTA$ -Kurven und ihre Lage im  $T/C$ -Diagramm zeigt Abb. 4.

(A) Schnitt *A* durch den eutektischen Punkt ergibt eine  $DTA$ -Kurve, wie sie auch bei Reinstoffen auftritt. Die Kurve weist einen scharfen Ausschlag auf, dessen Temperaturlage sich aus der Anfangsauswertung ergibt.

(B) Schnitt *B* weist zwei Phasenübergänge auf: Eutekt/Intervall und Liquidus. Bei der Eutekttemperatur tritt ein scharfer Ausschlag auf (Anfangsauswertung).

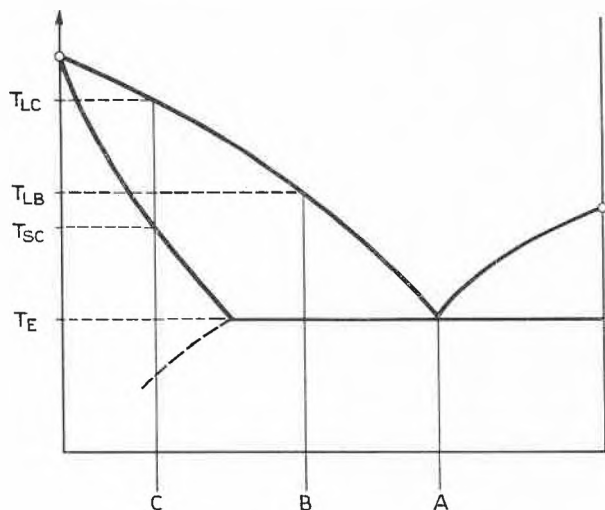


Abb. 4a

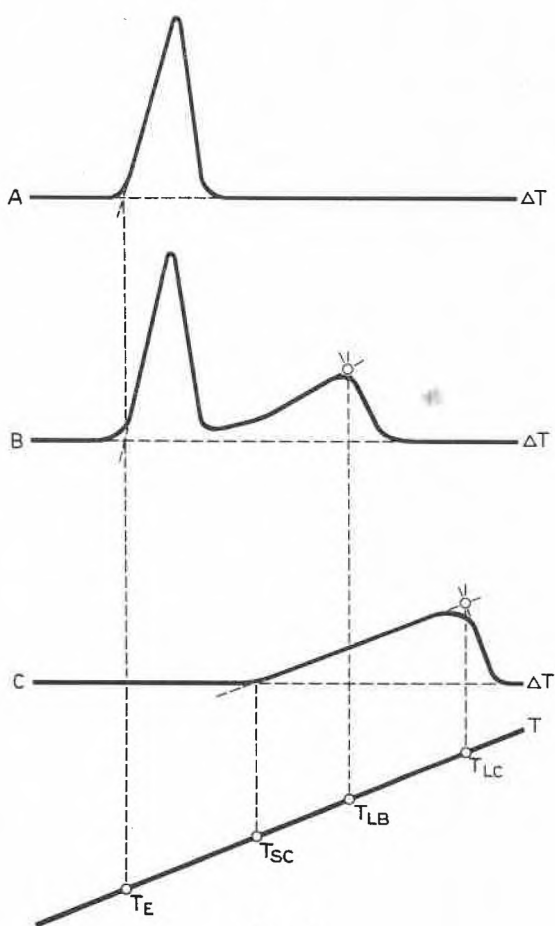


Abb. 4b

tung). Nach diesem Zacken steigt die  $DT$ -Linie leicht konkav bis zur Erreichung der Liquidustemperatur an und fällt dann schnell zu  $DT=0$  zurück. Die Endauswertung dieses Ausschlages ergibt die Liquidustemperatur.

(C) Schnitt C durchläuft wie (B) zwei Phasenübergänge: Solidus und Liquidus. Der scharfe Ausschlag des

Eutekts fehlt, es tritt nur ein breiter, leicht konkav ansteigender Höcker auf. Die Anfangsauswertung ergibt die Solidus-, die Endauswertung die Liquidustemperatur. Mischkristallsysteme zeigen identische  $DTA$ -Kurven.

Bei der Ausmessung von Zustandsdiagrammen durch  $DTA$  scheint es zweckmäßig, zuerst mit günstigen Standardbedingungen (z. B.  $1^\circ C/min$ ; 500 mg Einwaage) eine Querschnittsserie von etwa 10% zu 10% durchlaufen zu lassen. Die Auswertung dieser Serie wird bei gründlicher Berücksichtigung auch der Kurvenform den Grundtyp des gesuchten Diagramms ergeben. Unsichere Stellen, fragliche Ausschläge usw. müssen mit entsprechend angepaßten Bedingungen (siehe Empfindlichkeit) speziell vermessen werden.

d) Flächenbeziehung

Die  $DT$ -Flächen sind bei identischer Einwaage und identischen apparativen Größen (Meßkopf, Verstärkung, Papiervorschub usw.) direkt der umgesetzten Wärmemenge proportional. Bei Untersuchungen über Zustandsdiagramme ermöglicht daher die Bestimmung der Ausschlagsflächen eine zusätzliche Aussage über die Lage spezifischer Punkte (Eutektzusammensetzung, Verbindung u. ä.).

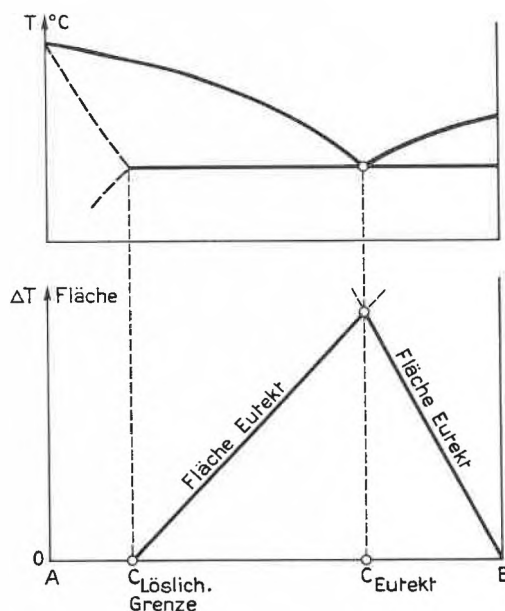


Abb. 5

Die Flächen des Eutektausschlages z. B. müssen im  $DT$ -Flächen/Konzentrations-Diagramm sowohl im Konzentrationsintervall  $A - Eutekt$  wie  $B - Eutekt$  steigende Gerade ergeben. Ihr Schnittpunkt liegt bei der Eutektzusammensetzung. Die Schnittpunkte der einzelnen Geraden mit der Konzentrationsachse (Flächenachse = 0) entsprechen der Löslichkeitsgrenze in fester Phase.

Abb. 5 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen Zustandsdiagramm und  $DT$ -Flächendiagramm.

### 3. Das $T/C$ -Diagramm $HgJ_2/SbJ_3$

Die Zustandsdiagramme von Quecksilber-II-Jodid mit den Jodiden der 5. Gruppe sind unseres Wissens nicht bekannt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften und die präparativen Möglichkeiten dieser Verbindungen lassen die erwähnten binären Zustandsdiagramme als günstige Testsysteme für unsere Arbeiten über Seigerung und Zonenreinigung erscheinen. Das im folgenden besprochene  $T/C$ -Diagramm  $HgJ_2/SbJ_3$  beweist die Eignung der DTA zur Aufnahme von Zustandsdiagrammen.

#### a) Grundsubstanzen

Quecksilber-II-Jodid wurde naß aus  $Hg(NO_3)_2$  und KJ gefällt, filtriert und bei  $120^\circ C$  getrocknet. Das leuchtendrote Präparat wurde durch Extraktion mit Aceton im Soxhlet gereinigt ( $HgJ_2$  ist heiß relativ gut acetonlöslich). Nach Abdampfen des Acetons und Trocknen im Vakuum (10 mm) bei Zimmertemperatur führte eine zweimalige Sublimation bei  $150^\circ C$  und  $10^{-2}$  mm Druck zum reinsten Endprodukt. Tabelle 2 gibt die durch DTA bestimmten thermischen Größen verschiedener reiner Präparate.

Tabelle 2.  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung und Schmelzpunkt von  $HgJ_2$

Nr.	Präparat	Aufheizen		Abkühlen	
		$\alpha$ - $\beta$ $^\circ C$	Smp. $^\circ C$	$\alpha$ - $\beta$ $^\circ C$	Smp. $^\circ C$
1	Umkristallisiert aus Aceton	130,5	248,5	115,5	246,5
		131,0	249,5	118,5	250,0
2	Extrahiert mit Aceton	132,5	251,0	103,5	240,0
			251,5		248,0
3	1 mal sublimiert	132,0	251,5	110,0	235,0
		133,0	252,0	115,0	239,0
4	2 mal sublimiert	131,5	252,5	119,0	245,0
			253,0	120,0	246,0
5	Literatur	127,0	259,0		

(Die angegebenen beiden Meßwerte entsprechen den bei vier Zyklen bestimmten Maximal- und Minimalwerten.)  
Schmelzwärme  $HgJ_2$ : 4,5 kcal/Mol  
Molgewicht: 454,9

Antimon-III-Jodid wurde aus den Elementen (Antimonüberschuß) durch Kochen am Rückfluß in Toluol hergestellt und durch Extraktion im Soxhlet mit Toluol vom überschüssigen Antimon getrennt. Nach Abdestillieren des Toluols und Trocknen des kristallinen Rückstandes bei  $70^\circ C$  (10 mm Hg) wurde das Präparat bei  $10^{-2}$  mm und 150 bis  $170^\circ C$  umsublimiert. Das grobkristalline Reinpräparat ist orangefarben, sein Schmelzpunkt wurde durch DTA bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Schmelzpunkt von  $SbJ_3$

Nr.	Präparat	Aufheizen	Abkühlen
		Smp. $^\circ C$	Smp. $^\circ C$
1	Extrahiert, getrocknet	163,0/164,0	157,5/160,5
2	1 mal sublimiert	170,0/170,5	161,5/164,5
3	Literatur	170,0	

Schmelzwärme von  $SbJ_3$ : 11 kcal/Mol  
Molgewicht: 502,46

#### b) Meßergebnisse

Die Mischungen zur Bestimmung des  $T/C$ -Diagramms wurden direkt durch Einwiegen in die Meßampullen und anschließendes Tempern der unter Stickstoff zugeschmolzenen Ampullen während 12 Stunden bei  $270^\circ C$  hergestellt. Eine Kontrolle der Homogenität ergibt der Vergleich der verschiedenen Meßzyklen. Als Eichsubstanzen wurden Indium und Zinn, als inerte Bezugs-substanz Kadmiunjodid eingesetzt.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die verwendeten Mischungen und die gemessenen Temperaturen.

Bei den Mischungen zwischen 55% und 15%  $HgJ_2$  wurde versucht, durch höhere Heizgeschwindigkeit ( $2,5^\circ C/min$ ) oder durch erhöhte Einwaage (Nr. 37 n, 55 n, 81) die Meßempfindlichkeit heraufzusetzen. Eindeutig konnte ein flacher Liquidusausschlag bei 55% und 50% bei größerer Heizgeschwindigkeit beobachtet und ausgewertet werden. Ebenso erschien bei 15%  $HgJ_2$  eine Liquidusacke. Bei 45% und 41,7%  $HgJ_2$  traten keine auswertbaren DTA-Ausschläge beim Liquidusübergang mehr auf, doch zeigte die Kurvenform bei der Abkühlung stark unterkühlte, entsprechende Zacken. Die Einwaageerhöhung auf 1000 mg führt bei 40,1 und 34,9%  $HgJ_2$  noch zu brauchbaren Liquidusausschlägen. Bei 25,4, 24,9%  $HgJ_2$  sind dagegen weder beim Aufheizen noch beim Abkühlen Hinweise auf einen Schmelzintervall vorhanden. Die eutektische Zusammensetzung des Systems liegt daher zwischen 15 und 25%  $HgJ_2$ .

Es treten im gemessenen System vier grundsätzliche DTA-Kurven auf (Abb. 6; vgl. auch Abb. 4):

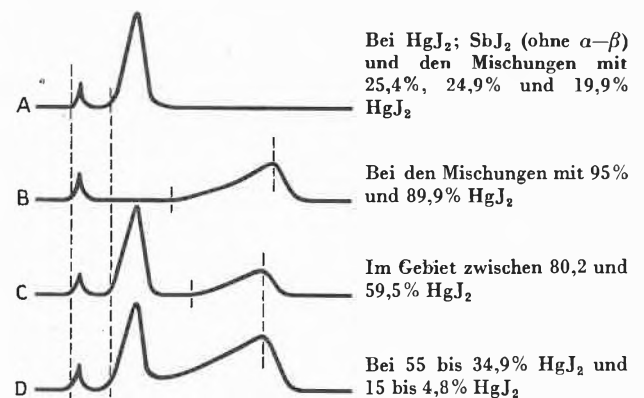


Abb. 6. DTA-Kurven im System  $HgJ_2/SbJ_3$

Typ A entspricht dem DTA-Ausschlag einer Reinsubstanz mit Modifikationsänderung. Hier ist dies der Übergang vom roten  $\alpha$ - $HgJ_2$  ins gelbe  $\beta$ - $HgJ_2$ . Der kleinere  $\alpha$ - $\beta$ -Ausschlag fehlt dementsprechend bei reinem Antimon-III-Jodid.

Typ B zeigt die DTA-Kurve einer Substanzmischung mit Modifikationsänderung, relativ guter Löslichkeit der

Tabelle 4. System  $\text{HgJ}_2/\text{SbJ}_3$ , Grundgrößen

Nr.	Einwaage total mg	Gew.-% $\text{HgJ}_2$	Temperatur, Aufheizen °C		Intervall		Bemerkungen
			$\alpha-\beta$	Eutekt	Anfang	Ende	
57	499,0	100,0	131,5	—	252,5 253	—	Smp. $\text{HgJ}_2$
32 a	500,0	95,2	131,0 132,5	—	237,5 238,0	251,0 252,0	
26 a	501,0	89,8	129,0 130,0	—	227,5 228,5	244,0 242,5	
33 a	499,0	80,2	131,5	139,0	209,0	234,0	
55 n		80,0	133,0	139,5	211,0	235,0	
35	498,0	74,5	133,0 133,5	145,5 146,0	189,0 190,0	232,0 234,0	
28 a	501,0	68,8	132,0	145,0	170,0	224,0	
34 n			133,0	146,0	172,0	226,0	
34 a	500,0	60,0	—	145,0 146,0	158,0 159,0	218,5 220,0	
50 n	502,0	59,5	133,0	147,5 148,5	154,0 156,0	212,5 213,5	
25 n	500,0	55,0	130,0 132,0	148,0 149,0	—	204,0 205,5	auch 2,5°C/min
27 a	503,0	50,6	130,0 130,5	144,0 145,0	—	213,0 215,0	
29 n	499,0	50,0	129,0 130,0	148,5 149,0	—	205,0 207,0	
26 n	500,0	45,0	130,0 131,0	148,0 148,5	—	? ?	
38 a	500,0	41,7	132,0 132,0	147,0 148,0	—	? ?	auch 2,5°C/min
81	997,6	40,1	130,0 131,0	149,0 149,5	—	194,0 196,5	
37 n	1000,0	34,9	130,0 131,0	148,0 149,0	—	196,0 199,0	Einwaage!
29 a	500,0	30,0	131,0	146,0	—	?	auch 2,5°C/min
33 n			132,0	149,5	—		
27 n	499,2	25,4	131,0 131,5	147,5 148,0	—	—	
55 n	1002,0	24,9	—	147,5 148,0	—	—	wie Einstoff Einwaage
31 an	502,0	19,9	131,5 132,0	146,0 147,5	—	—	wie Einstoff auch 2,5°C/min
30 a	499,0	15,0	131,5	147,0	—	157,5	auch 2,5°C/min
32 n			133,0	148,0	—	160,0	
25 a	600,0	8,3	132,0 133,0	146,0 147,0	—	164,0 165,0	
40 a	499,0	4,8	132,0	147,0 148,0	—	169,0 169,5	
39	244,0	0	—	—	170,0 170,5	—	Smp. $\text{SbJ}_3$

Die beiden pro Temperaturpunkt angegebenen Zahlen entsprechen den Extremwerten bei mindestens vier Zyklen

unterschüssigen Phase ( $DT=0$ ) in festem Zustand über dem Umwandlungspunkt der Hauptkomponente und Schmelzintervall.

Typ C weist neben dem Modifikationswechsel noch einen scharfen Ausschlag auf (Eutekt, Verbindung der beiden Komponenten). Das anschließende waagrechte Kurvenstück deutet auf gute Löslichkeit in fester Phase über der Umwandlungstemperatur hin, und schließlich folgt der flache Ausschlag des Schmelzintervalls.

Typ D tritt dann auf, wenn sich der Schmelzintervall direkt an die einheitlich schmelzende Kombination der beiden Komponenten anschließt (Eutekt). Vorgängig ist noch der Ausschlag der Umwandlung feststellbar.

Zur genaueren Festlegung der Eutektzusammensetzung und zur Kontrolle der unter 2d postulierten Flächenbeziehung wurden die Flächen des Eutekt- und des  $\alpha-\beta$ -Ausschlages über den ganzen Konzentrationsintervall ausgemessen (Tabelle 5).

Tabelle 5. *DT*-Flächen im System  $\text{HgJ}_2/\text{SbJ}_3$ , bezogen auf 500 mg Probegewicht

% $\text{HgJ}_2$	Einwaage mg	<i>DT</i> -Fläche in $\text{mm}^2$	
		$\alpha-\beta$	Eutekt
100,0	499,8	186,5	—
95,0	500,0	161,5	—
80,2	499,0	147,0	184,0
74,4	498,0	130,8	275,0
69,9	501,0	140,0	348,0
59,9	502,0	99,0	496,0
50,2	499,0	107,0	660,0
41,8	499,1	—	740,5
30,0	500,0	60,0	941,0
25,4	499,2	—	1033,0
19,9	502,0	—	898,0
15,1	499,0	34,0	700,0
8,35	600,0	14,2	450,0
4,8	499,2	—	227,5

## Bemerkungen zu Tabelle 5:

Die angegebenen Flächenwerte sind Durchschnittsgrößen aus mindestens drei Bestimmungen.

Die  $\alpha-\beta$ -Umwandlung des  $\text{HgJ}_2$  ist bei allen Konzentrationen zwischen 100% und 8,35%  $\text{HgJ}_2$  sichtbar; sie setzt bei einer mittleren Temperatur von  $130,5^\circ\text{C}$  ein.

Eine Verfälschung der Eutektausschlagsfläche durch ungenügende Aufspaltung in Eutekt- und Liquidusausschlag wurde nur in Eutektnähe, vorwiegend auf der Antimonjodidseite, beobachtet. Die dadurch verzerrten *DT*-Ausschläge (15,1%  $\text{HgJ}_2$ ) oder zweizackige Höcker (8,35%; 4,8%  $\text{HgJ}_2$ ) wurden graphisch korrigiert.

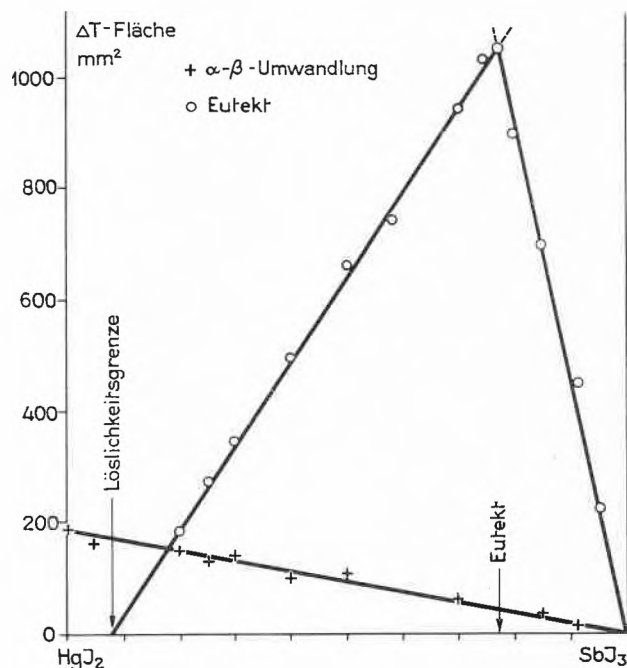
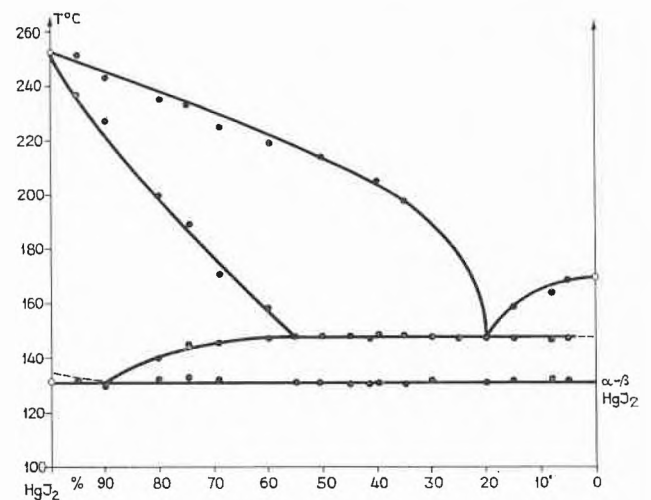
Abb. 7. *DT*-Flächen-/Konzentrations-Diagramm im System  $\text{HgJ}_2/\text{SbJ}_3$ 

Abb. 7 zeigt das aus vorstehenden Werten (Tabelle 5) konstruierte Flächen/Konzentrations-Diagramm. Die erwartete lineare Abhängigkeit des  $\alpha-\beta$ -Ausschlages von der  $\text{HgJ}_2$ -Konzentration bestätigt sich, und auch die Eutektflächen zeigen die erwartete Linearität. Aus ihrem Schnittpunkt folgt eine Eutektzusammensetzung von 22,5 Gew.-%  $\text{HgJ}_2/77,5$  Gew.-%  $\text{SbJ}_3$ . Die Löslichkeit von  $\text{SbJ}_3$  in  $\beta$   $\text{HgJ}_2$  beträgt etwa 8 Gew.-% (Schnittpunkt der *DT*-Flächengeraden mit der Konzentrationsachse).  $\text{HgJ}_2$  scheint dagegen in  $\text{SbJ}_3$  praktisch unlöslich.

d) Zustandsdiagramm  $\text{HgJ}_2/\text{SbJ}_3$ 

Abb. 7 zeigt das aus den *DTA*-Meßwerten (Tabellen 4 und 5), der Kurvenform und der Flächenauswertung konstruierte *T/C*-Diagramm des binären Systems  $\text{HgJ}_2/\text{SbJ}_3$ . Der steile Abfall der Liquiduslinie gegen das Eutekt ( $\text{HgJ}_2$ -Seite) ergibt sich aus der Unempfindlichkeit der *DTA*-Messungen im Gebiet zwischen 30 und 20%  $\text{HgJ}_2$ .

Abb. 8. *T/C*-Diagramm  $\text{HgJ}_2/\text{SbJ}_3$ 

Die flachen, konkaven *DTA*-Ausschläge der Solidus- und Liquidusübergänge führen naturgemäß zu einer etwas höheren Streuung dieser Meßwerte. Auffällig ist die große Löslichkeitsdifferenz in fester Phase zwischen  $\text{SbJ}_3$  und  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ - $\text{HgJ}_2$ . Wie auch Feinstrukturaufnahmen zeigen, sind  $\alpha$ - $\text{HgJ}_2$  und  $\text{SbJ}_3$  bei Zimmertemperatur gegenseitig kaum löslich. In  $\beta$ - $\text{HgJ}_2$  dagegen lösen sich bei  $150^\circ\text{C}$  etwa 40%  $\text{SbJ}_3$ .

Die vorliegende Arbeit konnte mit Mitteln der Stiftung Seltene Metalle, des Instituts für Technische Physik an der ETH und des Schweizerischen Nationalfonds durchgeführt werden. Die Anschaffung der *DTA*-Apparatur war uns dank Zuwendungen des Entwicklungsfonds für Seltene Metalle möglich.