

中国科学院 应用化学研究所集刊

第十四集

科学出版社

1965年

中国科学院应用化学研究所集刊

第十四集

编辑者 中国科学院
应用化学研究所集刊编审委员会

出版者 科学出版社
北京朝阳门内大街 117 号
北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

印刷者 中国科学院印刷厂

发行者 新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

1965 年 6 月 第 一 版	开本：787×1092 1/16
1965 年 6 月 第一次印刷	印张：5 插页：2
印数：0001—2,800	字数：118,000

定 价：0.90 元

54.7
144
14:1

中国科学院应用化学研究所集刊

第十四集

目 录

拉伸尼龙 6 的 γ 辐照自由基的电子自旋共振波谱.....	裘祖文、叶粹绿、陈用烈、徐纪平 (1)
In-Sb-Zn 体系的研究.....	吕犹龙、王静贤 (8)
溶解度法研究溶液中钍与草酸离子的络合作用.....	陆兆达、许绍权 (19)
稀土元素的离子交换洗出次序的研究 I. 乙酸作洗提剂时的稀土洗出次序.....	李有謨、宁承贵 (25)
MK-III 型方波极谱仪上的极谱性能	董绍俊、汪尔康 (30)
铈的结晶紫比色测定.....	许生杰、袁秀顺 (38)
金属铈中微量砷的比色测定.....	许生杰、袁秀顺 (42)
用可溶性催化剂合成顺式聚丁二烯的研究 III. 用钴化合物-烷基铝-水作催化剂.....	赵善康、李太珍、彭洪兴、唐学明 (47)
丁二烯在给电子试剂(D) + $C_2H_5AlX_2-CoX_n$ 系统中的聚合.....	廖玉珍、王佛松、车吉泰 (53)
以乙酰基丙酮钴为催化剂组分的丁二烯聚合动力学.....	谢洪泉、龔志、李平生 (60)
有机化合物中若干金属的微量测定.....	王文韵、马丽雅 (69)

研 究 简 报

正丁酰氯和正丙酰氯的电解氟化.....	胡振亚、陈捷 (73)
---------------------	-------------

实 验 技 术

测定杜拉铝晶间腐蚀倾向的一种电化学方法.....	华保定、辛庚西、孙成、席淑云 (78)
--------------------------	---------------------

**COLLECTED PAPERS OF THE INSTITUTE OF APPLIED
CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA**

No. XIV

CONTENTS

The ESR Spectra of γ -Irradiated Oriented Nylon 6	
.....CHIU Tsu-Wen, YEH Tsui-Lu, CHEN Yung-Lieh & HSÜ Jii-Ping (1)	
A Study on the In-Sb-Zn Ternary System	
..... LÜ Yu-Lung & WANG Ching-Hsien (8)	
A Study of Thorium-Oxalate Complex Formation by Solubility Method.....	
.....LU Chao-Ta & HSU Shao-Chuan (19)	
Ion-exchange Elution Sequences of Rare Earths I. Elution Sequence with Acetic Acid as Eluting Agent.....	
.....LI Yiu-Mo & NING Cheng-Kuei (25)	
Polarographic Behaviour on MK-III Square Wave Polarograph	
.....TUNG Shao-Chun & WANG Er-Kang (30)	
Colorimetric Determination of Antimony with Crystal Violet	
..... HSU Sheng-Chieh & YUAN Siu-Shen (38)	
Colorimetric Determination of Micro-amount of Arsenic in Metallic Antimony ...	
..... HSU Sheng-Chieh & YUAN Siu-Shen (42)	
Synthesis of cis-1,4-Polybutadiene with Soluble Catalysts III. Cobalt Compounds- Aluminum Alkyl-Water Catalysts.....	
.....CHAO Shan-Kong, LI Tai-Chen, PENG Hung-Hsing & TONG Hsüem-Ming (47)	
Polymerization of Butadiene by Electron-donor (D) + $C_2H_5AlX_2-CoX_n$ Catalytic Systems	
.....LIAO Y-Chen, WANG Fo-Sung & CHÜ Chi-Tai (53)	
Kinetic Studies of the Stereospecific Polymerization of Butadiene with Cobalt Acetylacetonate as Catalyst Component	
..... SHIEH Hong-Chuan, GUNG Chih & LI Ping-Sung (60)	
Micro-determination of Metals in Organic Compounds.....	
..... WANG Wen-Yun & MA Li-Ya (69)	

NOTES

The Electrolytic Fluorination of n-Butyryl Chloride and n-propionyl Chloride ...	
..... HU Cheng-Ya & CHENG Tsieh (73)	

EXPERIMENTAL TECHNIQUES

An Electrochemical Method for the Estimation of Intergranular Susceptibility of Duralumin.....	
.....HUA Bao-Ding, HSIN Keng-Hsi, SUN Cheng & HSI Soo-Yun (78)	

拉伸尼龙 6 的 γ 辐照自由基的电子自旋共振波谱*

裘祖文 叶粹绿 陈用烈 徐纪平

近年来, 继聚乙烯^[1-3]、聚四氟乙烯^[4]之后, 聚酰胺 γ 辐照自由基的 E.S.R. 谱 (电子自旋共振波谱) 亦已有较深入的研究。Shinohara, Ballantine^[5, 6] 研究了辐照未拉伸尼龙 6 的 E.S.R. 谱, 认为谱线由二种自由基所贡献: 一种为五峰的“ α ”自由基, 其结构为

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2- \end{array}$$

另一种为单线的“ β ”自由基, 其结构为

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{N}=\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$$

Kashiwagi^[7]研究了辐照拉伸尼龙 610 等的 E.S.R. 谱。根据谱的各向异性, 进一步肯定其

主要自由基为

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2- \end{array}$$

作者还指出, 其他一些辐照聚酰胺的主要自由基亦具有相同结构, 但谱线却有差异。

我们研究了拉伸尼龙 6 的 γ 辐照自由基的 E.S.R. 谱, 发现波谱随剂量等不同条件而异。分析结果表明, 除 Shinohara, Ballantine 已指出的“ α ”, “ β ”自由基外, 至少还存在另一种“ γ ”自由基, 其结构尚待进一步研究。

实 验 方 法

尼龙 6 样品为苏联 ПК-4 尼龙 6 充分拉伸后的薄膜, 内无其他填料, 约含 8—10% 低聚体和单体。样品一般不经处理**。将薄膜切成长方条状, 卷成尽可能紧密的小卷, 使卷轴和拉伸方向平行, 再切成合适小段置于长约 20 厘米, 内径 4 厘米的薄壁玻璃管中, 接入真空系统, 在 10^{-5} 毫米汞柱高真空下室温连续抽空 36 小时*** 后封口。然后在 -78°C 下置于 20000 克镭当量 $\text{Co}^{60}\gamma$ 能源中辐照至所需剂量, 剂量率为 50 伦/秒。辐照完毕的样品保存在干冰中直到测定时取出, 在此温度下自由基几乎不衰减。测定前须先用煤气灯微热除去玻璃之色心。

波谱在苏制 ЭПР-2 型高频调制波谱仪上测定。室温下每隔 15°C 转角记谱一次, 记录谱线为一次微分线。用 Mn^{++} 的已知六条线为磁场标度。

实 验 结 果

(一) E.S.R. 谱的各向异性

-78°C 真空辐照至剂量 2×10^7 伦的拉伸尼龙 6 的 E.S.R. 谱示于图 1a。多次实验结果完全重复。谱线具五峰, 且有明显的各向异性。外形和 Shinohara, Ballantine 的结果

* 编审会于 1964 年 11 月 11 日收到。

** 作氧化实验的样品在 100°C 烘箱中空气氧化 8 小时, 作淋洗实验的样品用蒸馏水在抽提器中连续抽提 5 小时。

*** 连续抽空十分必要, 室温下抽空是防止样品解取向。

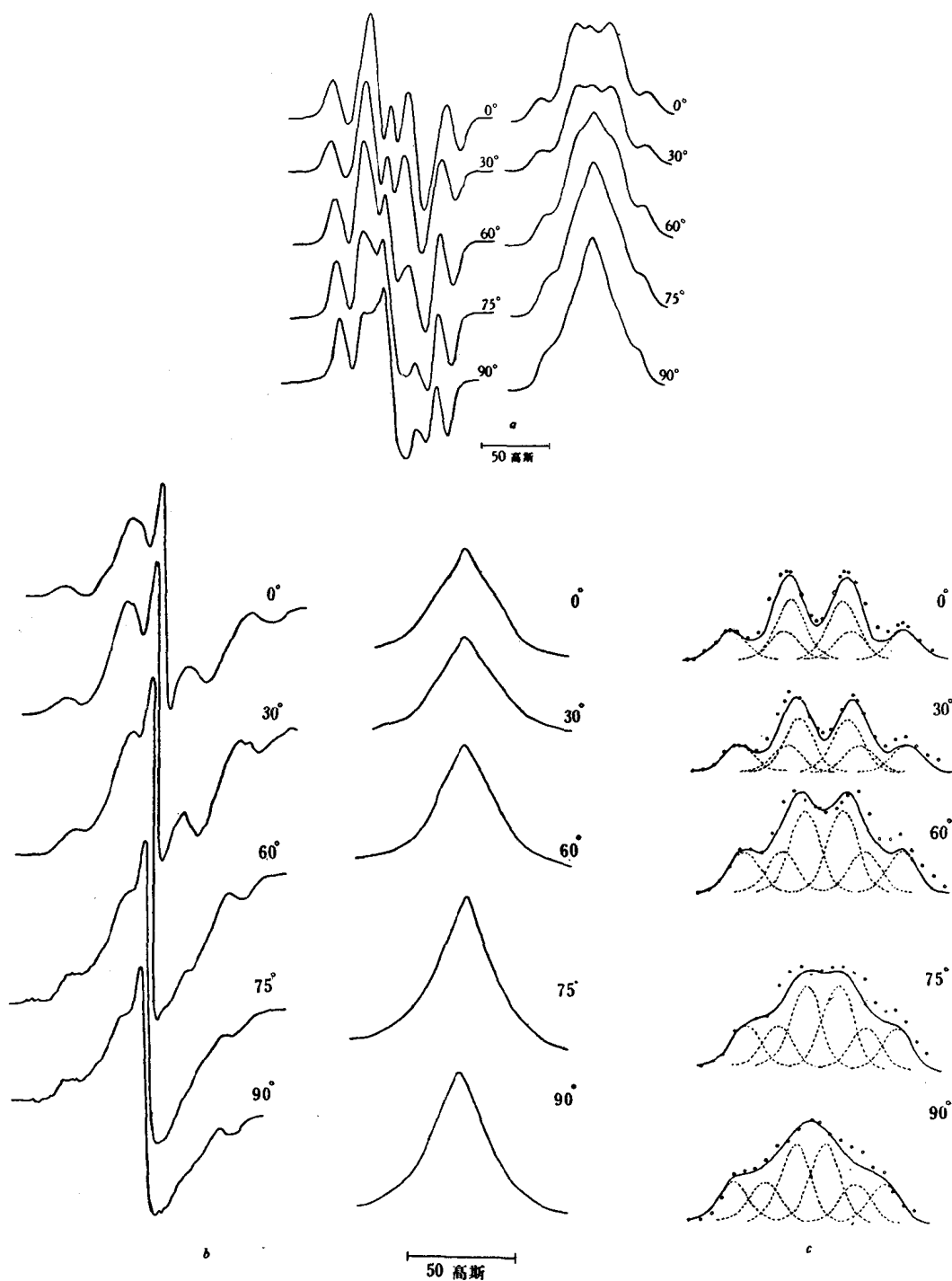


图1 干冰温度真空辐照至剂量为 2×10^7 伦拉伸尼龙6的E.S.R.谱
 a. 辐照后测定的微分线和积分线; b. 54°C 加热10分钟后的微分线和积分线;
 c. 由a, b积分线相减得的图形.

图中虚线为按 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}\dot{\text{C}}\text{H—NH}_2\text{—}$ 计算的理论分裂线,实线为理论线的包络线,点线为实验值.

略有差别,垂直方向谱线宽与 Kashiwagi 的尼龙 6 结果相同,总谱宽随角度的变化示于图 2a,垂直方向总分裂小,平行方向总分裂大,其趋势与聚四氟乙烯相反而与聚乙烯相同。

对于不同剂量下测得的波谱,虽然谱线外形不同,但上述的变化趋势则相同。

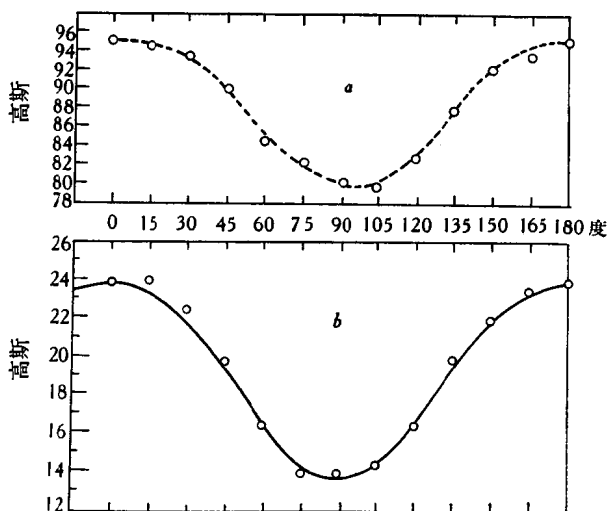


图 2 2×10^7 伦拉伸尼龙 6 E.S.R. 谱的分裂值随角度的变化

a. 总分裂值随磁场和取向方向夹角的变化; b. α 分裂值随磁场和取向方向夹角的变化。

---○---○--- 为实验点; ○—○—○ 为理论线。

(二) 剂量的影响

剂量显著地影响谱线外形,但不改变其各峰间的分裂值。图 3A 表示取向方向平行于外磁场的不同剂量样品的 E.S.R. 谱。低剂量 1.3×10^6 伦的谱线中部尖峰陡然增加,当

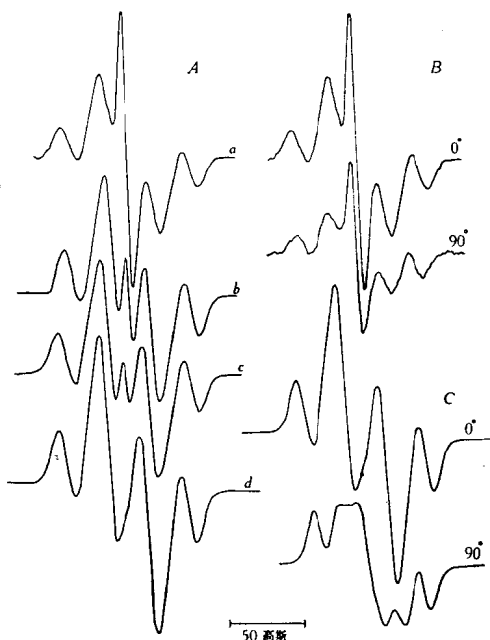


图 3

A. -78°C 真空辐照不同剂量的拉伸尼龙 6 的 E.S.R. 谱。

a. 1.3×10^6 伦, b. 1.2×10^7 伦,

c. 2.0×10^7 伦, d. 1.0×10^8 伦。

B. 1.3×10^6 伦样品,取向轴和外磁场平行和垂直的波谱。

C. 1×10^8 伦样品取向轴和外磁场平行和垂直的波谱。

剂量增加时尖峰逐渐变低,到 1×10^8 伦时,谱线近似的成为四峰,中部尖峰几乎消失. 与 Kashiwagi 的尼龙 610 结果相似.

(三) 放置和温度的影响

辐照后的样品在室温中放置,不仅减弱谱线强度,也改变谱线外形. 谱中外线显著减弱,中部尖峰相应变锐. 由此可见,中部尖峰与其余各峰不是同一种自由基所贡献. 我们称前者为“ γ ”自由基,后者为“ α ”自由基. 加热的影响和放置是一致的,只是使“ α ”自由基更快衰减.

图 4 表明,放置或加热后的谱线由一条宽线和尖峰组成,其宽线组分随剂量增加而变强,以至在 1×10^8 伦的谱中,尖峰高度已低于宽线,在 100°C 加热 4 分钟的谱中尖峰几乎消失. 由此可知,尼龙 6 的 γ 辐照自由基中除“ α ”与“ γ ”外,至少还有一种呈近似单线的自由基,我们总称为“ β ”自由基.

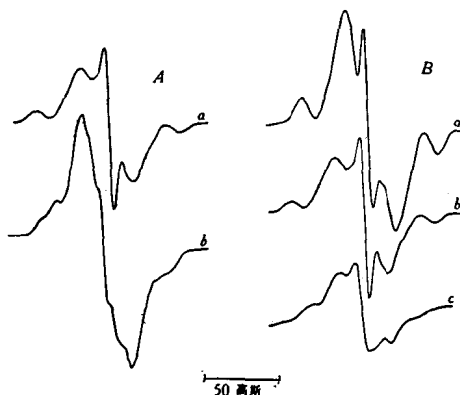


图 4

- A. 不同剂量拉伸尼龙 6, 54°C 加热 10 分钟后的 E.S.R. 谱.
 a. 1.3×10^6 伦, b. 1.0×10^8 伦.
 B. 2×10^7 伦拉伸尼龙 6 的 E.S.R. 谱.
 a. 放置一昼夜后,
 b. 54°C 加热 10 分钟后,
 c. 100°C 加热 4 分钟后.

此外,辐照温度比其他因素更严重地影响谱线的外形. 例如: 剂量为 2×10^7 伦 -78°C 辐照尼龙 6 的 E.S.R. 谱具有五个峰,而同一剂量室温辐照的谱线却是一条近似的单线.

(四) 气氛、淋洗、氧化的影响

实验表明,在 NO 气体中辐照只使中部尖峰变低但不显著. 在空气中辐照所得的谱线为近似的单线,与室温时辐照所得的一致. 放置或加热后的近似单线在空气中比较稳定. 真空辐照后的样品如果即刻通入 NO 气体或空气均使谱线总强度减弱.

淋洗以及空气氧化过的样品的谱线没有明显的变化.

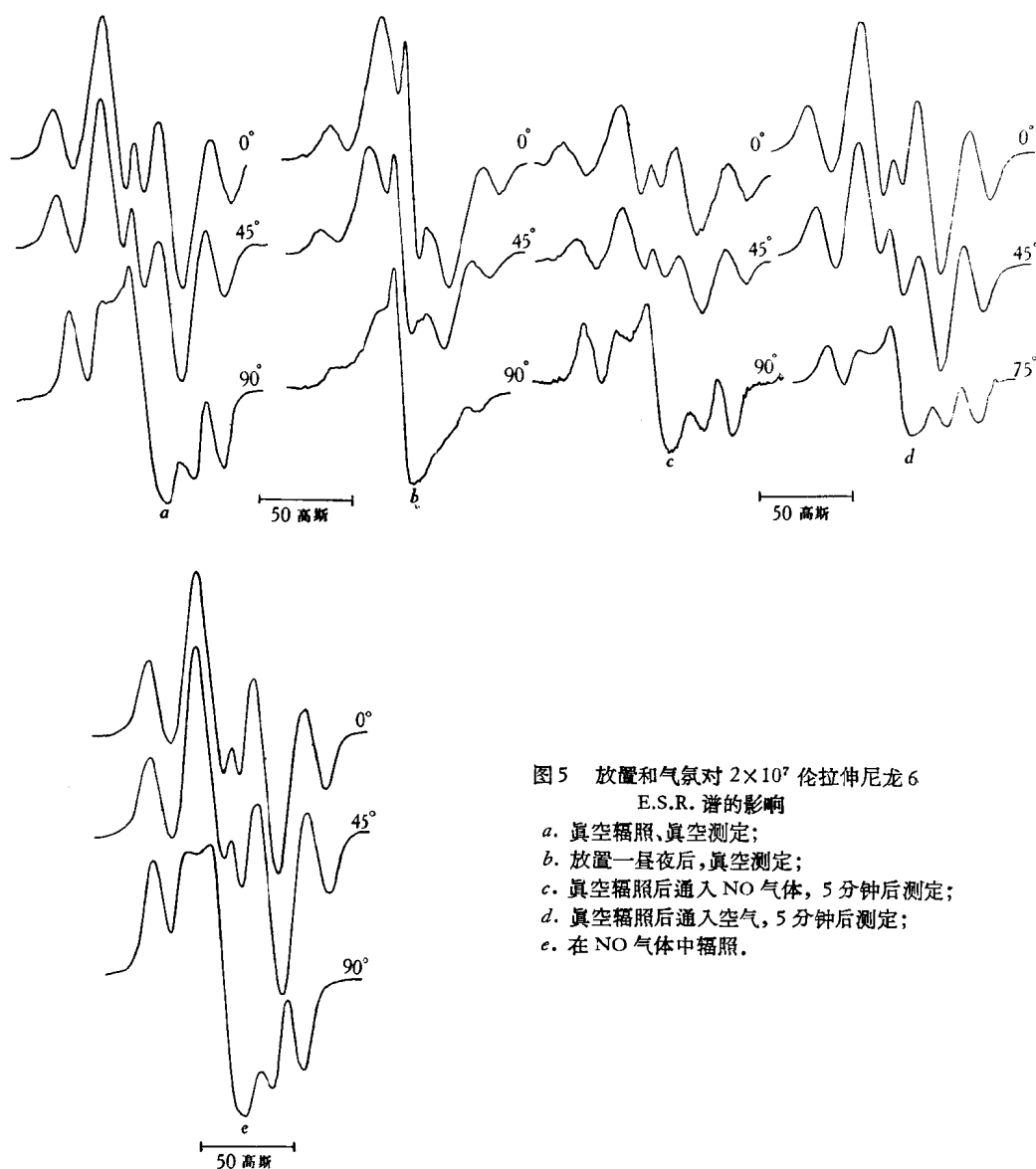


图5 放置和气氛对 2×10^7 伦拉伸尼龙 6 E.S.R. 谱的影响

- a. 真空辐照、真空测定；
- b. 放置一昼夜后，真空测定；
- c. 真空辐照后通入 NO 气体，5 分钟后测定；
- d. 真空辐照后通入空气，5 分钟后测定；
- e. 在 NO 气体中辐照。

结果分析和讨论

(一) “ α ”自由基

高聚物试样即使在充分拉伸时，分子链仍不可能全部规整地排列，以致谱线增宽分裂较差，因此微分曲线峰数往往不能代表超精细分裂数，为确知自由基结构，必须将微分线积分后考察之。此外，考虑到辐照尼龙 6 具有多种自由基，它们对热的稳定性各不相同，其中“ α ”自由基最不稳定，因此可以采用将含有多种自由基的混合波谱减去用加热方法使“ α ”自由基消失后的剩余波谱的方法以获得“纯粹的”“ α ”自由基波谱。

图 1c 即表示剂量为 2×10^7 伦室温测定波谱的积分线减去在 54°C 加热 10 分钟后波

譜的积分綫的图形。

注意到图 1c 与 Kashiwagi 的尼龙 610 中 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}\overset{\cdot}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$ 自由基的积分綫极为相似, 再根据低分子酰胺及己内酰胺单晶^[8]的结果, 有理由认为“ α ”自由基即为 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}\overset{\cdot}{\underset{(\alpha)}{\text{CH}}}\text{—}\overset{(\beta)}{\text{CH}_2}\text{—}$ 。其中未偶电子和二個等性 β 質子的偶合基本上是各向同性的, 而和 α 質子的偶合具有較大的各向异性。

在单向取向情况下, Kashiwagi 给出 α 質子的超精细分裂 $\bar{D}$ 的表示式^[7]:

$$\bar{D} = \left\{ \frac{1}{2}[(v_p - \frac{1}{2}\rho A)^2 + (v_p - \frac{1}{2}\rho B)^2] \sin^2 \theta + (v_p - \frac{1}{2}\rho C)^2 \cos^2 \theta \right\}^{\frac{1}{2}} \\ + \left\{ \frac{1}{2}[(v_p + \frac{1}{2}\rho A)^2 + (v_p + \frac{1}{2}\rho B)^2] \sin^2 \theta + (v_p + \frac{1}{2}\rho C)^2 \cos^2 \theta \right\}^{\frac{1}{2}}$$

式中 $v_p = 5.2$ 高斯为质子在外部磁场中的共振频率, A, B, C 为 α 质子偶合张量主值, ρ 为未偶 p 电子的自旋密度, θ 为拉伸方向与磁场方向的夹角。

根据上式, 取 $\rho = 0.66$, $A = -7.5$ 高斯, $B = -24.6$ 高斯, $C = -36.8$ 高斯, 以计算不同 θ 时的 α 分裂值, 并假定吸收綫是半高宽为 17.5 高斯的高斯綫。再利用实验测得的 β 質子分裂值 28 高斯, 繪得理論吸收綫与上述实验減得的譜綫十分符合。从而再一次肯定了“ α ”自由基的结构。

值得指出, 在 Kashiwagi 的尼龙 610 的结果中, 理論包絡綫总比实验綫低得很多, 其原因可能是由于他并未扣除“ β ”自由基的缘故。另一方面也說明我們在 54°C 加热 10 分钟所消失的自由基确实絕大部分都是“ α ”自由基。

(二) “ β ”与“ γ ”自由基

Shinohara, Ballantine^[6] 认为“ β ”自由基是在“ α ”自由基衰減的基础上产生的, 具有 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N=CH—}\overset{\cdot}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$ 型的结构。由于共轭体系的存在, 一方面增加了自由基的稳定性, 另一方面增加未偶电子云的弥散程度, 使譜綫成为近似的单綫。Graves Ormerod^[9] 稍后也提出类似的机理。

由于“ β ”基很稳定, 并且譜綫分裂很差, 可以肯定它实际上还包含有多种自由基, 因此其真实结构还无法揣测。图 4A 表明“ β ”自由基的近似单綫随剂量的增加而增强, 似乎与聚乙烯等在大剂量辐照时因大共轭体系而产生的近似单綫一致, 因而我們亦认为“ β ”自由基可能与共轭体系及交联有关。

关于“ γ ”自由基的本性, 我們还不了解。仅知其对热稳定性介于“ α ”, “ β ”自由基之間, 并且极易产生。Рафиков 及徐紀平^[10]曾报导尼龙 6 在低温一經紫外辐照即有尖銳的单綫出現, 而且当升温时亦較稳定, 可能即为“ γ ”自由基。由于剂量愈低“ γ ”自由基丰度愈高, 加入 NO 有些減少其強度的趋势。并且其強度不随剂量的增加而增强, 我們曾設想它是

过氧化自由基 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}\overset{\text{O}\cdot}{\text{C}}\text{—CH}_2\text{—}$ 所贡献, 但空气氧化过的样品并不增加尖峰強度, 否定了这一看法。此外, 用热水抽提过的样品的譜綫沒有明显的变化, 說明它与低聚体或单

体无关。因此，“ γ ”自由基的本性还有待更多实验工作来探索。

看来 Shinohara, Ballantine 将中部尖峰认为是“ α ”自由基的一条超精细线，因而忽略了“ γ ”自由基的存在。他们对波谱的解释似乎仅是定性的。

摘 要

拉伸尼龙6的 γ 辐照自由基的E.S.R.谱是由多种自由基所贡献。其中“ α ”自由基具有

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{NH}-\underset{(\alpha)}{\underset{\cdot}{\text{CH}}}-\underset{(\beta)}{\text{CH}_2}- \end{array} \text{结构, “}\beta\text{”自由基可能和共轭及交链程度增加有关。此外还指出另一类“}\gamma\text{”自由基存在,其结构尚待进一步研究。}$$

参 考 文 献

- [1] A. Г. Киселев, М. А. Могоульский, Ю. С. Лазуркин, *Высокомолекулярное соединение*, **2**, 1678 (1960).
- [2] D. Libby et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 316 (1961).
- [3] M. Kashiwagi, *J. Chem. Phys.*, **36**, 575 (1962).
- [4] D. W. Ovenall, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2448 (1963).
- [5] D. Ballantine, Y. Shinohara, "Fifth International Symposium on Free Radical", Uppsala, 1961, Almqvist & Wiksell, Sweden.
- [6] Y. Shinohara, D. Ballantine, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3042 (1962).
- [7] M. Kashiwagi, *J. Polymer Sci., Part A*, **1**, 189 (1963).
- [8] M. Kashiwagi et al., *J. Chem. Phys.*, **40**, 1780 (1964).
- [9] C. T. Graves, M. G. Ormerod, *Polymer*, **4**, 81 (1963).
- [10] С. Р. Рафигов, Сюй Цзи-Пин (徐纪平), *Высокомолекулярное соединение*, **3**, 56 (1961).

In-Sb-Zn 体系的研究*

吕犹龙 王静贤**

一、引言

在半导体工艺中要遇到半导体与金属的接触问题(如焊接);此外也常用一些元素作为半导体的掺杂物质。关于焊接,在工艺学中感兴趣的是是否为欧姆接触。从化学角度来看,探讨半导体与金属间互作用的特性,可为焊接提供较深刻的参考资料。至于掺杂,也涉及半导体与掺杂物质间的互作用,而不仅为一物理扩散过程及固相中溶解度问题。为此进行本工作,冀以探讨 In, Sb 与 Zn 间的互作用特性。

A^{III}B^V 型化合物与 II B 族金属间互作用的工作目前尚不多。Köster 等曾研究过 Al-Sb-Zn^[1] 及 Ga-As-Zn^[2] 体系。在我们整理本工作的结果时又看到 Скуднова 等发表的 In-Sb-Zn 体系的工作^[3]。Скуднова 等的工作大体上与我们的结果相同,由于我们做的截面较多,故投影图中单变曲线的位置及四相转熔无变点的位置当较上述作者的结果更接近真实。此外,在我们工作中也观察到 Zn_3Sb_2 及 Zn_4Sb_3 的多晶构型转变温度随第三组分(In)的加入而改变的现象。关于这点,在上述作者工作中并未提及。

二、相应二元体系的介绍

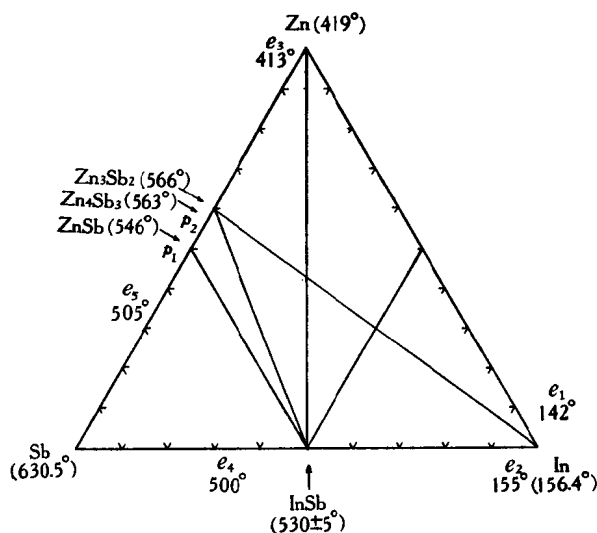


图1 In-Sb-Zn 三元体系中我们所研究的截面位置

相应的三个二元体系的状态图参见[4],在图1中表示了本工作所选取研究的截面。

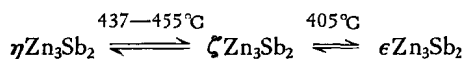
从图1可看出,In-Sb-Zn 三元体系包括了三个金属元素(In, Sb, Zn)和四个二元化合物(InSb, ZnSb, Zn_4Sb_3 及 Zn_3Sb_2),而这四个化合物均为半导体^[5-7]。

值得提出的是有关上述二元化合物的多晶构型转变问题。对 InSb 说来,只有在高压下才可引起构型的变化^[8]。对 Zn-Sb 体系中的三个化合物说来,在常压下均有多晶构型的转变^[4]。 Zn_3Sb_2 是组成可变的固液同组成化合物,已知有 η , ζ , ϵ 三种构型,

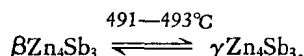
* 编审会于1964年9月1日收到。

** 一部分工作为王静贤的毕业论文(长春化学学院,1963年)。

其转变温度为:



Zn_4Sb_3 为组成可变的固液异组成化合物, β 和 γ 两种构型的转变温度为:



$\gamma\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 于加热至 $527-530^\circ\text{C}$ 又进行另一种构型的转变; $\beta\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 于冷至 $-10-20^\circ\text{C}$ 又进行另一种构型的转变. ZnSb 为定组成的固液异组成化合物, 曾用膨胀法测定在 $\sim 300^\circ\text{C}$ 发生多晶转变.

三、实验部分(方法及结果)

原料

锑为国产, 纯度 $\sim 99.9\%$. 锡为国产, 纯度 $\sim 99.99\%$. 锌为国产电解锌, 又经三次真空蒸馏提纯, 无纯度分析数据.

样品制备

研究 InSb-Zn 截面时, 曾将经过区域熔化的 InSb 和所需量的锌于抽真空 ($\sim 10^{-4}$ 毫米汞柱, 以下均同) 并封闭的硬质玻璃容器中熔融. 也曾把所需数量的三种金属直接在上述条件下熔融. 实验证明, 二者的结果相同, 故在所有其他截面的研究中, 熔合体均采用后一种方法合成.

熔融一般是在高于组分中最高熔点 $5-10^\circ\text{C}$ 的温度下保温 2 小时, 冷却速度为 $40-50^\circ\text{C}/\text{小时}$.

研究方法

1. 热分析: 样品 (~ 3.5 克) 放入抽空并封闭的硬质玻璃制的 Бергман-Степанов 瓶^[9] 中, 实验证明, 熔合体与容器无作用. 以硅粉做基准体. 样品瓶及基准体瓶均置于用 45 号铜做的载体中, 在载体中并另置一标准用的热电偶. 使用的均为铂-铂、铑热电偶, 系用 303 型电位差计标温. 采用自制的照象式自动记录装置, 转鼓长 25 厘米. 检流计灵敏度为 10^{-9} 安/毫米. 记录差热曲线之检流计之串联电阻为 $200-300$ 欧姆. 加热速度为 $200-230^\circ\text{C}/\text{小时}$.

2. 显微结构及显微硬度: 前者是按金相学中一般方法进行的, 抛光面以 $5\% \text{HNO}_3$ (或 HCl) 腐蚀 3 分钟. 后者是在苏制 ПМТ-3 型显微硬度计上测量的.

3. 电阻率: 用双电桥法进行. 将长 $15-30$ 毫米, 宽 $4-6$ 毫米, 高 $3-5$ 毫米的样品于欲焊接导线处镀银 (用聚乙烯薄膜保护其余部分). 再用铍锡将铜导线铍于镀银处, 为欧姆接触.

结果

表 1 列出了 InSb-Zn, InSb- Zn_3Sb_2 , InSb-In·Zn, InSb-ZnSb 及 Zn_3Sb_2 -In 五个截面的热分析结果.

表1 In-Sb-Zn 体系中熔合体的热分析结果
(均为加热曲线数据)

截面	熔合体组成 (分子百分数)		热 效 应, °C								
			T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	T_9
面	InSb	Zn	三元低共熔 (E_{T_1})	$L_{(In)} + Zn_3Sb_2 = InSb + Zn$ (P)	$\epsilon Zn_3Sb_2 = \zeta Zn_3Sb_2$	$\zeta Zn_3Sb_2 = \eta Zn_3Sb_2$	(?)	二次 结晶	一次结晶		
InSb-Zn	90.00	10.00		314	—	387		417	525		
	75.00	25.00		322	392	405	440	418	510		
	66.67	33.33	(144)	314	384	400		414	484		
	50.00	50.00	(147)	315	388	404		—	462		
	33.33	66.67	(141)	318	357	385		377	453		
	25.00	75.00	(153)	319	360	374		384	448		
	10.00	90.00	(140)	310	365	376		405	417		
	5.00	95.00		317	370	—	398	401	407		
	2.50	97.50		318	372	383		402	411		
	1.25	98.75		320	374	386		407	419		
InSb-Zn ₃ Sb ₂	InSb	Zn ₃ Sb ₂	$\epsilon Zn_3Sb_2 = \zeta Zn_3Sb_2$	$\zeta Zn_3Sb_2 = \eta Zn_3Sb_2$	(?)	二次结晶	一次 结晶				
	90.00	10.00	383	396		470	500				
	80.00	20.00	390	405		465	482				
	75.00	25.00	385	398		450	471				
	66.67	33.33	381	396		466	484				
	33.33	66.67	374	412	267	475	524				
InSb-ZnSb	InSb	ZnSb	$L + Zn_4Sb_3 + (InSb) = ZnSb + (InSb)(p'_1)$	二次结晶	$\beta Zn_4Sb_3 = \gamma Zn_4Sb_3$	$\gamma Zn_4Sb_3 = ? Zn_4Sb_3$	(?)	一次 结晶			
	90.00	10.00	455	469			515				
	75.00	25.00	448	460			462	503			
	50.00	50.00	455	459				472			
	25.00	75.00	451	462	482	500	517				
	10.00	90.00	456	469	491	523	538				
Zn ₃ Sb ₂ -In	Zn ₃ Sb ₂	In	三元低共熔 (E_{T_1})	$L_{(In)} + Zn_3Sb_2 = InSb + Zn$ (P)	$\epsilon Zn_3Sb_2 = \zeta Zn_3Sb_2$	$\zeta Zn_3Sb_2 = \eta Zn_3Sb_2$	二次 结晶	(?)	$\beta Zn_4Sb_3 = \gamma Zn_4Sb_3$	$\gamma Zn_4Sb_3 = ? Zn_4Sb_3$	一次 结晶
	1.25	98.75	138	—			—				145
	10.00	90.00	144	—			276				343
	25.00	75.00	138	319			385				419
	33.33	66.67	138	320			383				451
	50.00	50.00	142	316	359	369	—	451			487
	66.67	33.33	138	306	349	362	385		(453)	(469)	519
	80.00	20.00	—	—	366	428	403		(450)	(463)	546
	90.00	10.00	—	—	417	442	405		(461)	(461)	549
InSb-In-Zn	InSb	In·Zn	三元低共熔 (E_{T_1})	$L_{(In)} + Zn_3Sb_2 = InSb + Zn$ (P)	$\epsilon Zn_3Sb_2 = \zeta Zn_3Sb_2$	$\zeta Zn_3Sb_2 = \eta Zn_3Sb_2$	二次 结晶	(?)	一次结晶		
	40.00	60.00	142	316	—	360	369	452	487		
	30.00	70.00	140	315	—	360	369		462		
	25.00	75.00	140	318	338	—	371		441		
	20.00	80.00	145	320	342	—	—		387		
	10.00	90.00	140	316	368		371		398		
	2.50	97.50	140	—			—	288	340		
	1.25	98.75	143	—			—	242	361		

注: 根据表列数据绘制的截面图中, 未被实验测得的热效应在表中用横线表示。表中括号中的数据表示在绘制的截面图中不应出现该热效应。(?)表示该热效应本质不详。空格表示不应有该热效应。

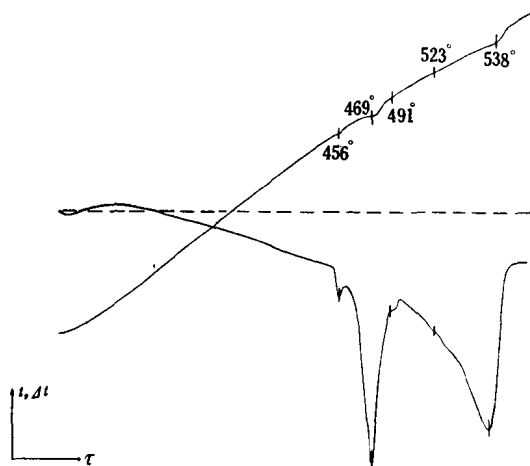


图 2a 含 10.00 分子% InSb 及 90.00 分子% ZnSb 熔合体之热谱图

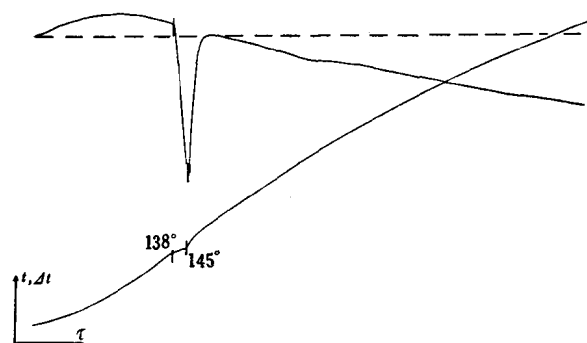


图 2c 含 1.25 分子% Zn_3Sb_2 及 98.75% In 熔合体之热谱图

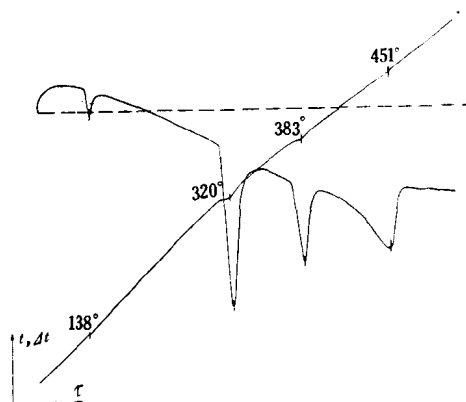


图 2b 含 33.33 分子% Zn_3Sb_2 及 66.67% In 熔合体之热谱图

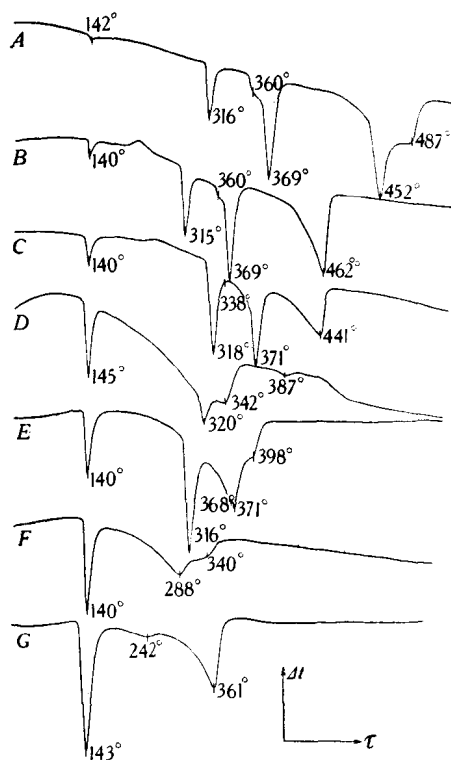
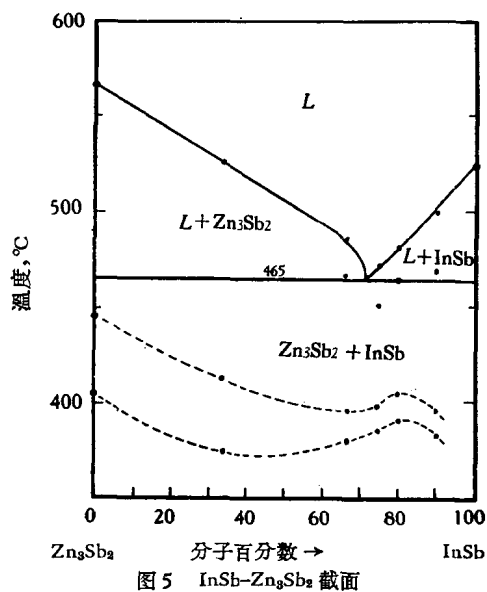
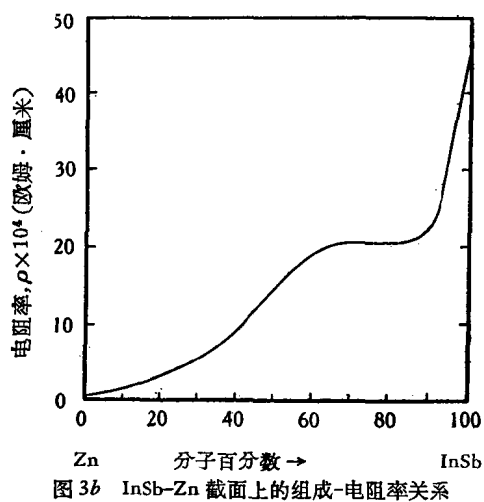
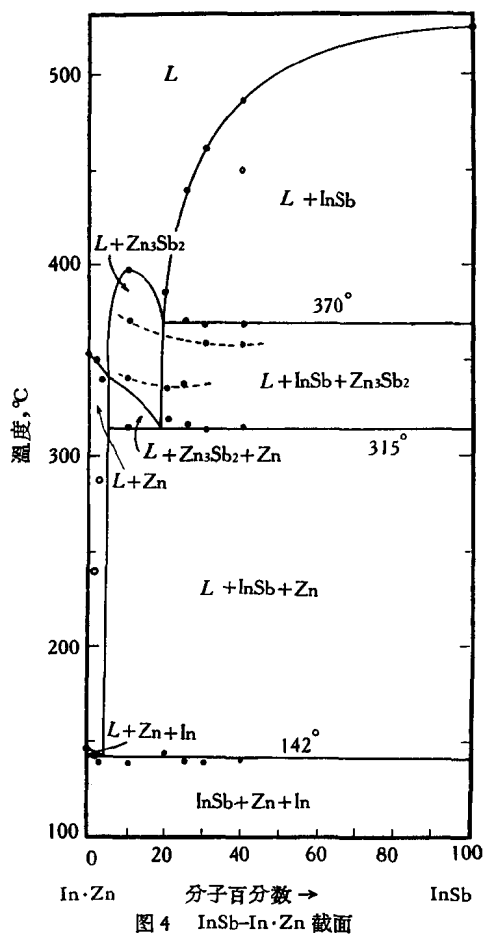
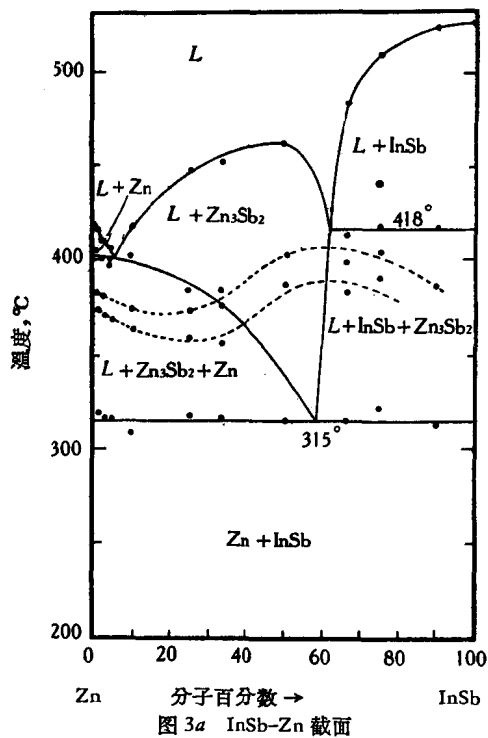


图 2d InSb-In·Zn 截面上熔合体之差热曲线

- A—含 40.00 分子% InSb 及 60.00 分子% In·Zn;
 B—含 30.00 分子% InSb 及 70.00 分子% In·Zn;
 C—含 25.00 分子% InSb 及 75.00 分子% In·Zn;
 D—含 20.00 分子% InSb 及 80.00 分子% In·Zn;
 E—含 10.00 分子% InSb 及 90.00 分子% In·Zn;
 F—含 2.50 分子% InSb 及 97.50 分子% In·Zn;
 G—含 1.25 分子% InSb 及 98.75 分子% In·Zn.



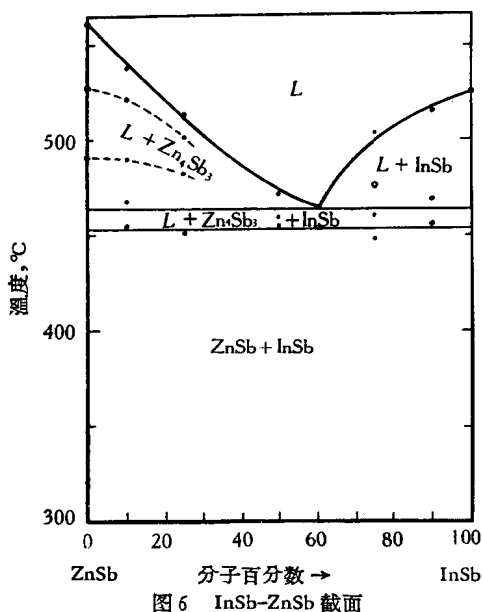
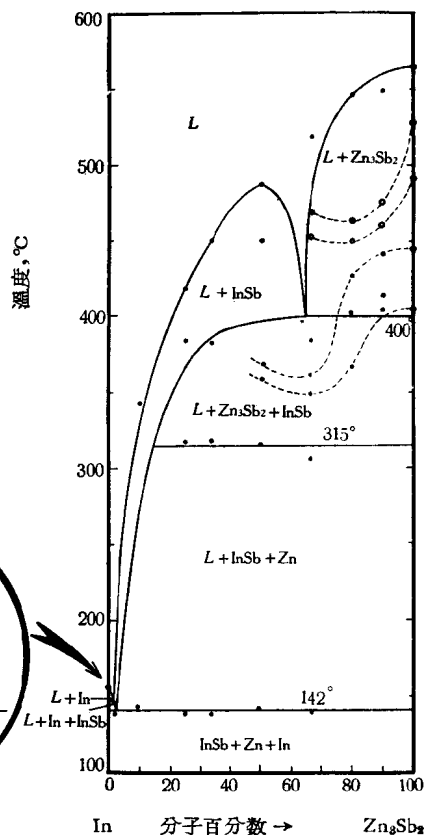


图6 InSb-ZnSb 截面

图7 Zn_3Sb_2 -In 截面

在图 2a—d 中,列出了一些典型的热谱图例子。

根据表 1 数据得到五个截面图,分别列于图 3—7 中。InSb-Zn 截面的组成-电阻率关系亦一并列于图 3b 中。

根据上列截面图,获得 In-Sb-Zn 体系在浓度三角形上的投影图及等温线(图 8)。为比较起见,我们也把 Скуднева 等的投影图复制于图 8 左上角。

从图 8 可见,在 In-Sb-Zn 体系的投影图中包括了七个一次结晶区,即: InSb, Zn_3Sb_2 , Sb, ZnSb, Zn_4Sb_3 , Zn 及 In。其中前二者最大,后二者最小。

从图中可见,体系包括五个无变点,即: E_{T_1} , E_{T_2} , p'_1 , p'_2 及 P。

E_{T_1} 的组成约为 95.4 原子% In, 4.2 原子% Zn 及 0.4 原子% Sb, 温度为 $142 \pm 3^\circ$ 。于 E_{T_1} 有 $L = \text{InSb} + \text{Zn} + \text{In}$ 无变平衡。

E_{T_2} 的组成约为 58.1 原子% Sb, 21.3 原子% In 及 20.6 原子% Zn, 温度约为 440° 。于 E_{T_2} 有 $L = \text{InSb} + \text{ZnSb} + \text{Sb}$ 无变平衡。

P 点的组成约为 66.5 原子% In, 30.8 原子% Zn 及 2.7 原子% Sb, 温度为 $315 \pm 5^\circ$ 于