

Metallographische Untersuchung über das System von Silber und Tellur.

Von

Masumi Chikashige und Isaburo Saito.

(Eingegangen am 8. Mai 1906).

In der Natur kommt ein Mineral, Hessit genannt, mit der Zusammensetzung Ag_2Te vor. Um die Verbindung künstlich herstellen zu können, wurden die Versuche von Rose¹, Senderens², Hall und Lenher³, und Tibbals⁴ auf nassem Wege, und von Margottet⁵ und Brauner⁶ thermisch gemacht. Pélabon⁷ war aber der erste Chemiker, welcher das System von Silber und Tellur auf thermo-analytischen Grunde zu studieren versuchte, und dann kamen Péllini und Querciph⁸ in derselben Richtung. Obwohl die von den zuletzt genannten Autoren ausgeführte Arbeit viel tiefer eingedrungen war als die aller anderen, finden wir doch noch mehrere nicht klar gemachte Punkte, wo bestimmt eine genauere Untersuchung notwendig zu sein scheint. Unter anderen können wir wohl die folgenden Punkte erwähnen: 1. Nach Péllini und Querciph ist der Kurvenast, welcher die primäre Ausscheidung der Verbindung Ag_2Te aus der geschmolzenen Silberlösung betrifft, nur sehr unvollkommen gespürt; 2. die beiden Autoren halten die Zusammensetzung der zweiten Verbindung für AgTe , obwohl dadurch das Auftreten des Eutektikums bei 63 Atom-% gar nicht zu erklären ist. So kann es nicht nutzlos sein, dasselbe Thema wieder als einen

¹ Pogg. Ann., 18, 67 (1830).

² C. R., 104, 175 (1887).

³ J. Amer. Chem. Soc., 24, 918 (1902).

⁴ *Ibid.*, 31, 902 (1909).

⁵ C. R., 85, 1142 (1877).

⁶ J. Chem. Soc., 55, 388 (1889).

⁷ C. R., 142, 1147 (1906).

⁸ Atti R. Accad. Lincei (V), 19, 415 (1910).

Gegenstand der Untersuchung anzunehmen und zu sehen, ob wir die verschiedenen Mängel vervollkommen können.

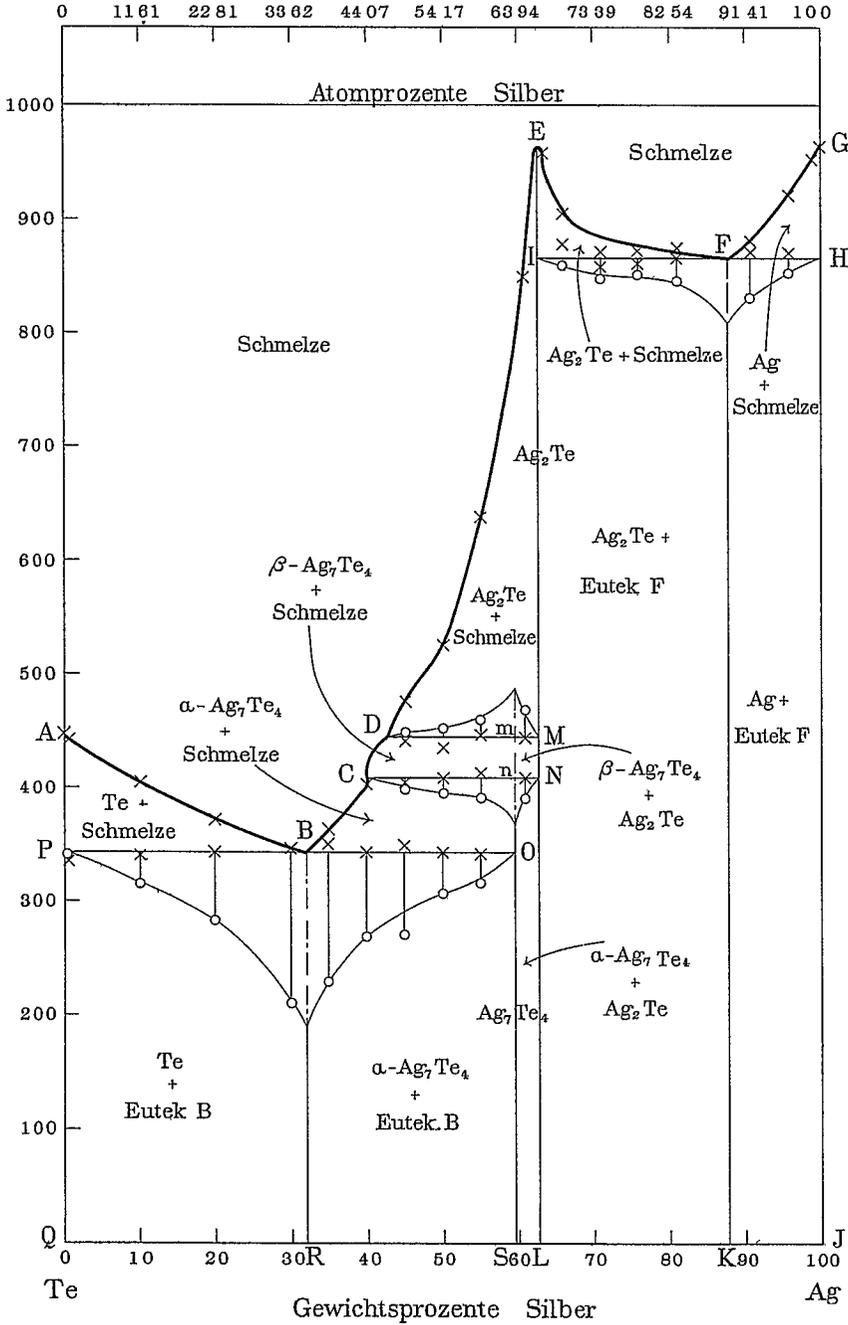
Das von uns gebrauchte Tellur schmilzt bei 447° und das Silber bei 961°. Sie wurden für uns als rein genug angenommen.

Die Menge des Gemisches für jeden Versuch wurde so gewiegt, dass das Gemisch einen Regulus im geeigneten Gewichtprozente, doch noch immer mit demselben Volumen von 2.5 c.c., geben würde. Dann wurde das Gemisch in einem Porzellanrohr eingetragen und im elektrischen Ofen von Heraeus unter einem Strome von Wasserstoff geschmolzen. Zur Temperaturmessung benutzten wir ein Platinrhodiumthermoelement und nahmen die Mittelwerte aus allen zweimaligen Bestimmungen für jede Schmelze. Das Thermolement wurde durch

TABELLE I.

Eingewogene Menge des Ag.		Primäre Krystallisation	Bildung der Verbindung Ag ₇ Te ₄			Polymorphe Umwandlung		Eutektische Krystallisation	
Gew.-%	Atom-%		Temp. in °C	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °C	Zeitdauer in Sek.
00	000	Schmpt.: 447°C; Zeitdauer der Kryst.: 380 Sek.							
05		441					335	15	
100	11.61	406					341	85	
200	22.81	372					347	183	
300	33.62						348	395	
350		366					351	318	
400	44.07	403					345	224	
450		476	446	13	403	20	352	221	
500	54.17	525	435	23	408	29	346	114	
55.0		638	447	40	413	36	344	97	
60.0	63.94	849	446	70	408	42			
62.5		957							
650		902					876	17	
700	73.39	869					847	18	
750		870					860	33	
80.0	82.54	873					869	50	
900	91.41	878					873	102	
950		919					870	42	
99.5		953					864	—	
100.0	100.00	Schmpt.: 961°C; Zeitdauer der Kryst.: 165 Sek.							

Fig. I.



die Benutzung der Schmelzpunkte des reinen Bleis, Zinks, und Silbers als Fixpunkte geeicht, und so wurde das nötige Korrigieren für die obigen Mittelwerte gemacht. In bezug auf die Verflüchtigung des Tellurs überzeugten wir uns durch Analyse, dass sie bis auf 60% Ag nicht eintritt, aber von dieser Konzentration ab für einige Prozente wegen der sehr hohen Temperaturen ganz merklich stattfindet, ungefähr zur Menge von 1% Te wird. Daher waren wir für die Herstellung der genannten Reguli einen kleinen Überschuss von Tellur einzuwiegen gewöhnt, und auch noch für die Fälle, wo die genaue Erkenntnis der Zusammensetzung nötig zu sein schien, führten wir immer die Analyse durch. Diese Resultate sind in Tabelle I. zusammengestellt.

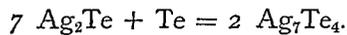
Auf Grund dieser Zahlen, und noch mit Rücksicht auf die Resultate der mikroskopischen Untersuchung wurde das vorliegende Zustandsdiagramm entworfen. Die Temperaturen sind durch die Kreuze im Massfabe von $100^\circ = 15$ mm, und die Zeitdauer durch die Kreise im Masstabe von 20 Sek. = 1 mm wiedergegeben.

Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, kommen in diesem Systeme zwei Verbindungen Ag_2Te und Ag_7Te_4 vor.

Die Verbindung Ag_2Te , welche schon lange her wohl bekannt ist, erfordert theoretisch 62.85% Ag. Experimentell finden wir auch eine maximale Temperatur der Kristallisation zwischen den Konzentrationen von 62.5% bis 65% Ag liegen. Wir stellten also einen Regulus mit 62.5% Ag her, welchem das Tellur durch Schmelzen in etwaiger Menge verloren ging, sodass die Zusammensetzung eher mehr theoretisch geworden sein musste. Er schmilzt fast constant bei einer Temperatur von ca. 957° . So spröde ist er, dass er an der elektrisch betriebenen Poliermaschine wegen der Zerspaltungsfähigkeit der Kristallchen sich nicht wohl schleifen lässt. Dagegen lässt er sich leicht am Leder handpolieren. Unter dem Mikroskop sieht das Schliff sogar nach dem Ätzen mit verd. Salpetersäure noch ganz homogen aus; das entspricht der Tatsache, dass der Regulus wirklich nichts anderes als eine Verbindung ist.

Aus der Schmelze, in welcher die Verbindung Ag_2Te das Tellur in Lösung enthält, scheidet sich die Verbindung bei der Wärmeentziehung primär aus, indem die Temperatur der Ausscheidung mit der Zunahme des Tellurs fast geradlinig erniedrigt wird, bis sie schliesslich den Punkt D, wo die Konzentration bei 43% Ag und die Temperatur bei 443° liegt, erreicht. Bei dieser Temperatur reagiert die Verbindung mit dem geschmolzenen Tellur, um eine andere Verbindung Ag_7Te_4

zu bilden, sodass eine Horizontale MD zwischen den Konzentrationen der Verbindung Ag_2Te und des Punktes D sich zu erstrecken kommt. Die maximale Zeitdauer wird durch Interpolation bei der Konzentration zwischen 55% Ag und 60% Ag zu liegen gefunden. Nach der Formel Ag_7Te_4 berechnet, ergibt sich die Konzentration 59.69% Ag. Daher müssen wir die Tatsache so verstehen, dass die Verbindung hier mit dem verdeckten Maximum zur Bildung kommt. Die Reaktion geht also bei der Temperatur von 443° vor, wie folgt:—



Die Richtung der Reaktion muss bei der Wärmeentziehung natürlich von links nach rechts gehen.

Nun fragt es sich hier, ob die bei der Reaktion im festen Zustande sich bildende Verbindung eine andere Formel wie Ag_3Te_2 habe. Diese Formel erfordert 55.93% Ag. Um diese Frage entscheiden zu können, stellten wir drei Arten der Reguli mit 55.6%, 55.8% und 55.9% Ag her, und untersuchten sie mikroskopisch. Dabei fanden wir bei allen Reguli noch die Gegenwart einer Menge vom Eutektikum B. Mit der Absicht, das letztere wegen der zu schnellen Abkühlungsgeschwindigkeit durch ein unvollkommenes Gleichgewicht zur Existenz zu bringen, haben wir jeden von den Reguli zwölf Stunden lang ungefähr bei 360° gehalten. Trotz des Versuchs zeigten die Reguli noch keinen merklichen Untergang des Eutektikums. So muss es ganz klar sein, dass gar keine Verbindung mit der Konzentration von 55.9% Ag zur Entstehung kommt.

Nun haben wir wieder einen Regulus mit 59.5% Ag (nicht analys.) hergestellt. Das Schliff war von dem Eutektikum B schon ganz frei, trotzdem zeigte es noch eine zwei-phasige Struktur, obwohl der zweite Komponent nur von sehr geringer Menge war. Die Analyse der verschiedenen Teile des Regulus zeigte, dass die Zusammensetzung durchaus fast gleich, und zwar durchschnittlich 60.5% Ag, war. Der Überschuss von Silber zu 1% soll dann den Regulus mit einer kleinen Menge der ersten Verbindung Ag_2Te zur Vermischung kommen lassen, sodass das Schliff, wie eben erwähnt, nicht ganz homogen ist. Das Photogramm ist hier nicht wiedergegeben, aber es ist fast ähnlich wie das des Regulus mit 60% Ag, nur mit dem Unterschiede, dass die Menge der hellerscheinenden Kristalle der ersten Verbindung Ag_2Te viel kleiner ist.

Die Existenz der Verbindung Ag_7Te_4 wird abermals durch die

polymorphische Umwandlung bei 408° wohl bestätigt. Die Entstehung der Horizontale CN entspricht gleich dieser Umwandlung, wobei gefunden wird, dass die maximale Zeitdauer gerade auch bei der Konzentration der Verbindung liegt. So nimmt die Verbindung unter 408° die Form von $\alpha\text{-Ag}_7\text{Te}_4$ und sie über derselben Temperatur bis auf 443° die Form von $\beta\text{-Ag}_7\text{Te}_4$ an.

Der Regulus mit 59.5% Ag (nicht analys.) wurde bei einer Temperatur zwischen 443° und 408° abgeschreckt, um die Verbindung in β -Form herzustellen. Der so-erhaltene Körper bestand aus grauschweissen, hellglänzenden Kristallen, und der zähste, wesentlich aber nicht sehr gross, unter den Tellursilberverbindungen.

Pellini und Querciph¹ haben auch die Entstehung zweier Horizontalen bei 444° und 412° bemerkt, aber sie strebten, diese Erscheinung durch die Existenz der Verbindung mit der Formel AgTe zu erklären. Bei der Konzentration von 45.8% Ag, d.h. der Konzentration, welche die chemische Formel AgTe erfordert, tritt aber das Eutektikum B noch in beträchtlicher Menge auf, welches durch Exponieren über Nacht bei 360° nicht im geringsten verkleinert wurde. Man findet also gar keinen Beweis, dass hier eine Verbindung mit der Formel AgTe zur Existenz kommen wird. Ein Lichtbild, Fig. 3, Taf. I, zeigt die mikroskopische Struktur des Regulus mit 45.7% Ag, und sie ist nichts anderes als die des Regulus, welchen Pellini und Querciph einer Verbindung entsprechend glaubten.

Zwischen den Konzentrationen von Ag_7Te_4 bis Ag_2Te bleibt noch ein Überschuss von Ag_2Te , nachdem es mit Tellur, um Ag_7Te_4 zu bilden, reagiert hat. So müssen die Reguli zwischen diesen Konzentrationen aus den Gemischen der beiden Verbindungen bestehen. Von dieser Tatsache kann man sich wohl durch die mikroskopische Untersuchung überzeugen lassen. Dass es keine Mischkristalle inzwischen gibt, kann man auch gleich daraus schliessen, dass die Zeitdauer der Reaktion erst bei der Konzentration von Ag_2Te Null wird.

Von der Konzentration von Ag_7Te_4 nach links bis zu der des Eutektikums B bleibt vom Tellur nach der Entstehung jener Verbindung durch Reagieren mit Ag_2Te immer noch etwas übrig. Nachdem die Verbindung mit einem Umwandlungspunkt bei 408° sich primär ausgeschieden hat, erreicht die Schmelze bei 334° eine Konzentration von 32% Ag, und sie erstarrt bei weiterer Wärweentziehung zu einem Eutektikum, welches aus 53.6% Ag_7Te_4 und 46.4% Te besteht.

¹ *Loc. cit.*

Zwischen der Konzentration von B und der des reinen Tellurs kristallisiert das Tellur primär aus, wodurch die Temperatur bis auf 334° erniedrigt wird, und dann erstarrt der Rest der Schmelze durch weitere Wärmeentziehung wieder zum Eutektikum B. Die mikroskopische Struktur des Regulus mit 20% Ag wird hier auf dem Lichtbild, Fig. 2, Taf. I, wiedergegeben, und daraus kann man gleich schliessen, dass die wirkliche Struktur mit dem Resultate der thermischen Analyse gut übereinstimmt.

Dass das Tellur und die Verbindung Ag_7Te_4 nicht mit einander irgend ein Mischkristall bilden, kann man daraus ersehen, dass die eutektische Horizontale sich vom Punkt P bis ganz nach dem Punkt O hin erstreckt. Auf dem Schliffe mit 0.5% Ag, ebenso wie auf dem mit 55.9% Ag, kann man daher mikroskopisch das Auftreten des Eutektikums noch ganz bedeutend erkennen; vergl. die Lichtbilder, Fig. 1, Taf. I und Fig. 8, Taf. II.

Was nun die Struktur der Reguli zwischen den Konzentrationen von E bis G betrifft, so mischt sich die Verbindung Ag_2Te und das Silber mit einander gut in der Schmelze, aus welcher die Verbindung sich zwischen den Konzentrationen von E bis F primär, und das Silber sich zwischen den Konzentrationen von F bis G primär ausscheidet. Wenn die darauf sich abkühlende Schmelze endlich die Temperatur von 865° erreicht, so bekommt der Rest der Schmelze ungefähr die Konzentration von 87.5% Ag und erstarrt bei weiterer Wärmeentziehung zu einem Eutektikum F. Hier werden die Strukturen der Reguli mit 70% Ag (Fig. 5, Taf. II), ebenso wie mit 95% Ag (Fig. 6, Taf. II), wiedergegeben, woraus man sich davon überzeugen kann, dass die Strukturen mit den thermisch hergeleiteten Resultaten wohl übereinstimmen.

Nach Pellini und Querciph¹ bleibt die Liquidus-Kurve EF noch nicht wohl gespürt. Weil die Kurve vom Punkt E mit dem Zusatz von Silber sogar in kleiner Menge sehr steil abfällt, so verläuft die Kurve schon in der Gegend von 70% Ag ganz genähert und fast parallel mit der eutektischen Horizontale HI. Wenn sie auch einander so sehr nahe liegen, konnten wir doch noch die jeder entsprechenden Haltepunkte in der Abkühlungskurve ganz klar erkennen. Mikroskopisch können wir auch, wie schon erwähnt, bei allen Reguli in dieser Gegend die primär ausgeschiedenen Kristalle der Verbindung, welche durch das Eutektikum F umgeben sind, ersehen. Infolgedessen können wir

¹ *Loc. cit*

ganz einwandfrei darauf bestehen, dass wir den Kurvenast EF vollgezeichnet haben.

Dass die Reguli in der Gegend von 70% Ag eine wie im Lichtbilde gezeigte schöne Struktur zeigen, wobei die langen schnurartigen weissen Kristalle der primär ausgeschiedenen Verbindung in der eutektischen Grundmasse sich verlaufen, bietet uns vielleicht ein technisches Interesse für Anwendung der Legierungen durch Giessen. Weil die Struktur jedoch, je öfter die Reguli wiedergeschmolzen werden, desto feiner werden muss, so hat man wahrscheinlich das frische Gemische der beiden Komponenten im nötigen Verhältnisse direkt für den Guss zu schmelzen.

Zwischen der Verbindung Ag_2Te und dem Tellur existiert kein Mischkristall. Bei der Konzentration von 65% Ag bemerkt man ja schon, dass eine kleine Zeitdauer für die eutektische Kristallisation nötig ist. Beim Regulus mit 0.5% Te sieht man auch mikroskopisch das Auftreten einer kleinen Menge des Eutektikums, wie auf dem Lichtbilde, Fig. 7, Taf. II, gezeigt.

Zusammenfassung :

1. Silber und Tellur gehen miteinander 2 Verbindungen Ag_2Te und Ag_7Te_4 ein.
 2. Die Verbindung Ag_2Te ist eine spröde, grauschweisse, kristallinische Substanz, die bei 957° schmilzt.
 3. Die Verbindung Ag_2Te mischt sich nicht mit Silber im festen Zustande, und so bildet sie mit ihm ein Eutektikum.
 4. Ag_2Te reagiert mit Tellur in der Schmelze bei 443° , um eine andere Verbindung $\beta\text{-Ag}_7\text{Te}_4$ zu bilden, welche sich bei 403° in die α -Form umwandelt.
 5. Ag_7Te_4 löst sich nicht in Ag_2Te , sondern bleibt mit dieser Verbindung nur mechanisch gemengt.
 6. Ag_7Te_4 und das Tellur mischen sich nicht mit einander im festen Zustande, und so schliessen sie das Erstarren mit der Bildung eines Eutektikums.
 7. Die Reguli mit den Konzentrationen in der Gegend von 70% Ag bieten uns Legierungen von schöner Struktur vielleicht mit technischem Interesse.
-

Taf. I.

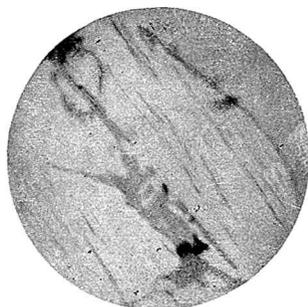


Fig. 1.
Regulus mit 0.5% Ag;
Te+Eutek. B. 555 fache Vergr.



Fig. 2.
20% Ag; geätzt mit konz. HNO₃;
Te+Eutek. B. 178 fache Vergr.

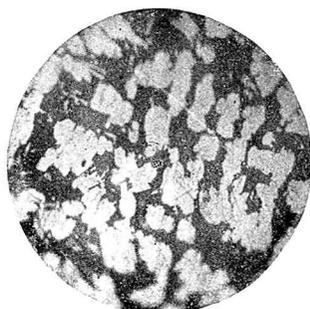


Fig. 3.
45.7% Ag; geätzt mit verd. HNO₃;
 α -Ag₇ Te₄+Eutek. B. 85 fache Vergr.



Fig. 4.
60% Ag; geätzt mit verd. HNO₃;
Ag₂ Te+z-Ag₇ Te₄. 250 fache Vergr.

Taf. II.



Fig. 5.
70% Ag; Ag_2Te + Eutek. F.
28 fache Vergr.

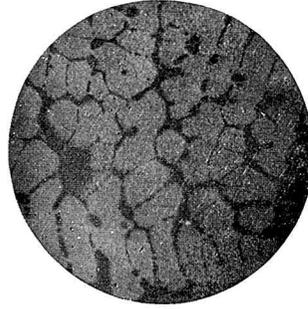


Fig. 6.
95% Ag; Ag + Eutek. F.
250 fache Vergr.

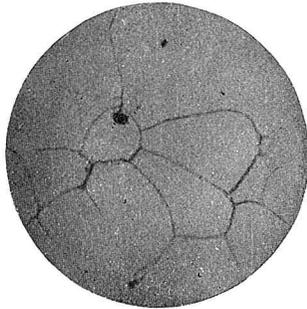


Fig. 7.
99.5% Ag; 178 fache Vergr.



Fig. 8.
55.9% Ag; nach dem zwölfstündigen
Exponieren auf 360°C . 85. fache Vergr.