

Metallographische Untersuchung über das System von Tellur und Aluminium.

Von

Masumi Chikashige und Jitsuzo Nosé.

(Eingegangen am 23. März 1917.)

Es fehlt uns noch an systematische Untersuchungen über das System von Tellur und Aluminium, mit Ausnahme davon, dass die Verbindung Te_3Al_2 , womit L. M. Dennis und R. P. Anderson¹ das Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen versuchten, in der Literatur vorkommt. Infolgedessen haben wir uns das vorliegende Thema zur Untersuchung vorgenommen.

I. Das Zustandsdiagramm.

Das von uns gebrauchte Tellur schmolz bei 437.9° , und das Aluminium bei 649° . Die beiden Substanzen sind zwar nicht ganz rein, aber doch noch rein genug für unseren Zweck der Untersuchung, so wie man es aus der Natur der Abkühlungskurven beurteilen konnte.

Zur Schmelzung der Legierungen benutzten wir die Porzellanröhre der Schöfû'schen Chemischen Porzellanfabrik (Kyoto), welche den Tammannschen Schmelzröhren völlig nachgemacht waren. Das Gesamtgewicht der beiden Elemente wurde bei jedem Versuche verschieden aufgenommen, um das Volumen des Regulus stets in 2 c.c. bleiben zu lassen. Weil das Tellur sich mit dem Aluminium mit explosiver Hefigkeit vereinigt, so mussten wir für die Legierungen von 100–50% *Te* in der Weise arbeiten, dass wir zuerst das Tellur sämtlich in Schmelze brachten und dann das Aluminium in kleinen Teilchen allmählich hinzufügten, wobei noch immer eine Reihe kleiner Explosionen verkamen.

¹ J. Amer. Chem. Soc., **36**, 882.

Durch die Explosion wird eine Verbindung mit der Zusammensetzung Te_3Al_2 zur Existenz gebracht, welche gegen Hitze sehr beständig ist und nicht mehr zum Detonieren kommt. Für die Legierungen mit unter 50% Te wird die Menge der zu bildenden Verbindung immer kleiner, und so ging die Schmelzung der Gemische ganz ruhig vor sich. Die Schmelzung geschah unter einem langsamen Wasserstoffstrome mit Hilfe eines electrischen Widerstandsofens von Heraeus, und die Temperaturmessung wie gewöhnlich nach sorgfältiger Umrührung der Schmelze und mit nötiger Vorsicht für die Abkühlung. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen wurde das Mittel genommen.

Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und auf Grund derselben ist das Zustandsdiagramm entworfen. Die Temperaturen (mit Kreuzen gezeichnet) sind im Masstabe von $10^\circ = 1 \text{ mm}$, und die Zeiten (durch Kreise gezeichnet) im Masstabe von $40 \text{ Sek.} = 1 \text{ mm}$, mit Ausnahme von denjenigen, welche auf der Horizontalen KL stehen, wo $10 \text{ Sek.} = 1 \text{ mm}$.

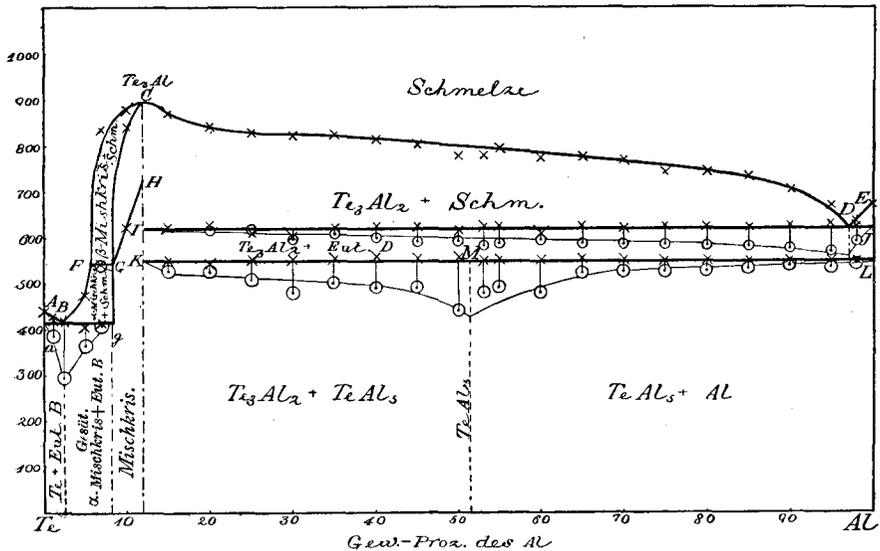
Zustandsdiagramm des Systems von Te und Al .

Tabelle.

Gew.-% d. Aluminiums	Temp. d. primären Kristallis. in °C.	Umwandl. d. Mischkr. in °C.	Zeitd. f. Umw. in Sek.	Temp. d. Bildung d. $TeAl_5$ in °C.	Zeitd. f. Bild. in Sek.	Erstarrung d. Eutek. B in °C	Zeitd. f. Er- star. in Sek.	Erstar. d. Eutek. D in °C.	Zeitd. f. Erstar. in Sek.
0	439.9								
1	428					421	110		
3	—					418	470		
5	475					402	200		
7	836	541	10			415	25		
10	879-839	621	—						
15	869			553	25			624	10
20	842			541	25			628	20
25	828			550	45			608	15
30	820			550	70			602	100
35	822			553	50			621	50
40	812			556	60			624	95
45	802			553	60			624	120
50	777			556	110			614	120
53	777			550	70			623	150
55	794			553	60			625	130
60	772			553	70			607	110
65	775			554	30			627	145
70	767			552	25			620	140
75	743			550	25			626	150
80	739			549	25			624	155
85	731			549	20			624	155
90	700			550	10			627	170
95	669			552	15			630	205
98	630			548	10			626	120
100	649								

Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, bildet das System von Tellur und Aluminium zwei Verbindungen Te_3Al_2 und $TeAl_5$. Die erste Verbindung Te_3Al_2 erfordert theoretisch 12.4% Al; thatsächlich findet man ein Maximum auf der Schmelzkurve zwischen den Konzentrationen von 10-15% Al. Sie schmilzt bei einer Temperatur von ca. 895° ohne Zersetzung. Diese Schmelze kann einerseits mit Tellur und andererseits mit Aluminium eine homogene Lösung bilden. Ist die Lösung

eine solche, wo die Verbindung sich in Tellur mischt, so werden die Temperaturen der primären Ausscheidung mit den zunehmenden Mengen des gemischten Tellurs allmählich erniedrigt. Die Kristalle bestehen aus einer Reihe von Mischkristallen, welche bei der Konzentration von rund 8% *Al* mit dem Tellur gesättigt werden. Die Richtung der Kurve des Endes der Kristallisation wurde durch die Messung des Zeitintervalls, welches das Gemisch mit der Konzentration von 10% *Al* bei der Erstarrung erleidet, bestimmt. Die Mischkristalle erfahren nach der Erstarrung eine Umwandlung, deren Temperaturen mit der Zunahme des Tellurgehaltes mehr und mehr erniedrigt werden, sodass sie endlich bei der Konzentration der Mischkristalle 541° erreichen. Diese Temperatur bleibt immer constant, wo die gesättigten Mischkristalle zum Auftreten kommen. Daher läuft die Kurve *HG* von der Konzentration der Verbindung bis nach 8% *Al* schief, und von da bis nach 5.5% *Al* *GF* horizontal. Wenn weniger als mit 5.5% *Al*, so fällt die Temperatur der primären Ausscheidung der Mischkristalle unter 541°, und so kommt nur die umgewandelte Form zur Existenz.

Der Überschuss des Tellurs bildet mit dem gesättigten Mischkristallen ein Eutektikum bei der Temperatur von 414°, wo man daher findet, dass eine Horizontale *ag* auftritt. Das Zeit-Maximum für Erstarrung liegt ungefähr bei 2.8% *Al*; diese Konzentration muss also die des reinen Eutektikums sein.

Bei der Tellurseite kristallisiert das Tellur primär ganz rein aus, sodass die Kurve der Zeiten der eutektischen Kristallisation gerade bei 0% *Al* null wird.

Wie sich die Verbindung Te_3Al_2 mit Aluminium benimmt, kann man auch aus dem Zustandsdiagramme leicht ersehen. Diese Bestandteile bilden miteinander ein Eutektikum, welches die Zusammensetzung von ca. 97% *Al* hat und bei der Temperatur 621° erstarrt. Von der Konzentration der Verbindung bis nach der des Eutektikums scheidet sich die Verbindung primär, und von der letzten bis nach der des Aluminiums scheidet sich das Aluminium primär aus. Aus der Erstreckung der eutektischen Horizontalen *IJ* kann man schliessen, dass diese beiden Kristalle bei der Erstarrung nirgend zur Bildung von Mischkristallen kommen.

Das Konglomerat wandelt sich bei der Temperatur von 551° durch Wärmeentziehung in eine neue Verbindung $TeAl_3$ um. Dementsprechend bekommt man wieder eine Horizontale *KL*, bei welcher das Maximum der Zeiten für die Umwandlung zwischen den Konzentrationen

50–53% *Al* liegt. Die chemische Formel $TeAl_5$ erfordert 51.43% *Al*. Infolgedessen muss man die Tatsache so verstehen, dass hier eine umkehrbare Reaktion stattfindet, wie folgt:—



Bei der Wärmeentziehung geht die Reaktion natürlich von links nach rechts vor, wobei die Geschwindigkeiten aber nicht ganz regelmässig zu sein scheinen, wie aus der Gestalt der Zeitkurve für die Umwandlung sich urteilen lässt.

Die mikroskopischen Untersuchungen bestätigen auch wohl die Resultate der thermischen Analyse. Die Reguli zwischen den Konzentrationen von *B* bis nach *g* unter 414° müssen aus den primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristallen zusammen mit dem Eutektikum *B* bestehen; auf dem Lichtbilde Fig. 1, welches dem Gefüge eines Regulus mit 5% *Al* entspricht, sieht man wohl die hell erscheinenden Mischkristalle umgeben vom Eutektikum. Das Feld zwischen den Konzentrationen der beiden Verbindungen Te_3Al_2 und $TeAl_5$ unter 551° muss aus dem Konglomerate von Kristallen der beiden Verbindungen bestehen; auf dem Lichtbilde Fig. 2 sind die hell erscheinenden Polygone die Kristalle der ersten Verbindung, und im Zwischenraume dieser Polygone treten die Kristalle der letzten hervor. Die Bilder Fig. 3 und Fig. 4 zeigen die Struktur der fast reinen Verbindung $TeAl_5$. Das Bild Fig. 5, welches das Gefüge eines Regulus mit 80% *Al* zeigt, besteht aus den Kristallen des Aluminiums, zwischen denen kleine Mengen der Verbindung $TeAl_5$ dunkel erscheinend existieren.

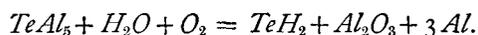
II. Der Verbindungen Te_3Al_2 und $TeAl_5$.

Alle Reguli im System von Tellur und Aluminium zersetzen sich und entwickeln so ein verhasstes, giftiges Gas in die Luft. Je mehr die Reguli Tellur enthalten, desto mehr wird die Wirkung der Zersetzung merklich. Daraus kommt man gleich zum Schlusse, dass diese Erscheinung ihre Ursache in leichter Zersetzbarkeit der Verbindungen, besonders der Form Te_3Al_2 , hat. Wenn man einen Regulus, welcher die Verbindung Te_3Al_2 enthält, mit einem Becher bedeckt, so beobachtet man, dass nach einiger Zeit ein dunkler Spiegel auf der Oberfläche des Glases sich zu belegen anfängt. Fügt man Wasser hinzu, so wird ja die Wirkung viel heftiger unter Wärmeentwicklung. Diese Belegung wurde nach der Auflösung mit conc. Salpetersäure als nur aus

Tellur bestehend gefunden. Infolgedessen muss die Reaktion so aufgefasst werden, wie folgt:—



Das Gas TeH_2 ist farblos und riecht. Es ist aber sehr unbeständig und spaltet sich sofort in Tellur und Wasserstoff, von denen das erste sich auf dem Glase als Sammet niederlegen lässt. Die zweite Verbindung $TeAl_5$ ist viel beständiger als die erste, obwohl sie ebenfalls eine ähnliche Veränderung durch Wasser erleidet. Sie läuft vielleicht im folgenden Sinne:—



Alle Reguli mussten also unter gutem Abzuge mit Oel rasch geschliffen werden. Auch war das Objektglas während der mikroskopischen Untersuchung durch das belegte Tellur immer in Gefahr verdunkelt zu werden.

Zusammenfassung:

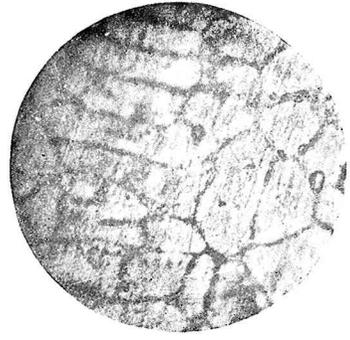
1. Tellur und Aluminium bilden zwei Verbindungen Te_3Al_2 und $TeAl_5$ mit einander.
 2. Te_3Al_2 schmilzt bei 895° , und bildet eine Reihe von Mischkristallen mit Te , mit dessen 4.4% sie gesättigt wird.
 3. Die Mischkristalle zeigen zwei allotrophische Formen α und β . Der Umwandlungspunkt des gesättigten Mischkristalls liegt bei 541° .
 4. β -Mischkristalle und Tellur erstarren zu einem Eutektikum im Verhältnisse von 2.8% Al bei 414° .
 5. Te_3Al_2 und Al bilden auch ein Eutektikum im Verhältnisse von 97% Al bei 621° .
 6. Das Konglomerat, welches aus Te_3Al oder Al und dem Eutektikum besteht, wandelt sich bei 551° in eine neue Verbindung $TeAl_5$ um.
 7. Diese beiden Verbindungen werden durch Wasser zersetzt und entwickeln ein verhasstes, giftiges Gas mit der Zusammensetzung TeH_2 , welches sich sogleich in Tellur und Wasserstoff zerspaltet.
-

Fig. 1.



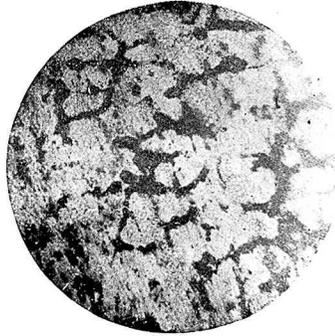
Regulus m. 5% Al;
m. Wasser geätzt.
390 f. Verg.

Fig. 2.



Regulus m. 30% Al;
m. HCl geätzt.
128 f. Verg.

Fig. 3.



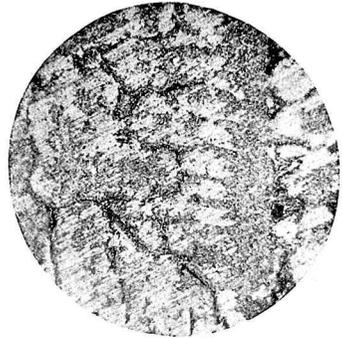
Regulus m. 50% Al;
geätzt m. HCl.
128 f. Verg.

Fig. 4.



Regulus m. 53% Al;
m. HCl geätzt.
128 f. Verg.

Fig. 5.



Regulus m. 80% Al;
m. HCl geätzt.
128 f. Verg.