

DAS BINÄRE LEGIERUNGSSYSTEM
Ag-Te

VILLEM KOERN

TARTU 1940

Vorwort.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit ist von mir in mehreren Laboratorien ausgeführt worden, so im besonderen: die orientierenden Untersuchungen (im Jahre 1936) und die thermischen Analysen im Physikalischen Institut der Universität Tartu bei Prof. Dr. H. Perlitz und Prof. Dr. J. Wilip; die Züchtung der Kristalle im Vakuum, das optische Messen der Kristalle und die Präzisionspulveraufnahmen von Ag_2Te im Chemischen Institut der Universität Riga bei Doz. Dr. M. Straumanis; die röntgenographische Durcharbeitung des Systems mit der Pulvermethode, die Laueaufnahmen und die mikroskopische Untersuchung in Stockholm unter Leitung von Prof. Dr. A. Westgren im Metallographischen Institut und in dem Chemischen Laboratorium der Universität; Mikrophotometrierung der Filme im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Stockholm bei Prof. Dr. G. Borelius und endlich (1937/38) die Dreh- und Weissenbergaufnahmen, Hochtemperaturpulveraufnahmen und Strukturbestimmungen im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Göttingen bei Doz. Dr. F. Laves.

Allen genannten hochverehrten Gelehrten gelte mein bester Dank für das besonders liebenswürdige Entgegenkommen und die Hilfe in wissenschaftlicher wie in materieller Hinsicht, welches mir erst ermöglicht hat, diese experimentell nicht leichte und zudem beträchtliche Mittel erfordernde Untersuchung durchzuführen.

V. Koern.

Einleitung.

Die Angaben über die Legierungen von Silber und Tellur sind in der Literatur noch sehr spärlich. Man begegnet den Verbindungen von Ag-Te auch in der Natur, und zuweilen dabei in ziemlich reiner Form. Eine von diesen, welche nach H. Hess¹ Hessit genannt wird, ist schon seit über hundert Jahren bekannt und Gegenstand zahlreicher kristallographischer Untersuchungen gewesen. Da sich diese Untersuchungen nur auf die äusseren Formen der Kristalle erstreckten, ohne ihre Entstehungsgeschichte zu kennen, haben sie keine realen Resultate ergeben, ausser nebenbei erhaltenen Analysenangaben und Dichtewerten. Ja, selbst die Aussagen über die Kristallformen gehen denkbar weit auseinander. Zu ihrer Illustration sei angeführt, dass z. B. R. Pilz² das Hessit kubisch findet, H. Hess³ — rhomboedrisch, V. Soriano Garces⁴ — monoklin und Fr. Becke⁵ — sogar triklin.

Seiner Zusammensetzung nach ist Hessit Silbertellurid — Ag₂Te, wobei ein Teil von Ag oft durch Au ersetzt ist, sodass ein fast stetiger Übergang von Hessit zum Petzit (Au₂Te) besteht. Dementsprechend betrifft auch die Mehrzahl der Dichtangaben in der Literatur nicht das reine Ag₂Te, und die grossen Schwankungen in den Dichtewerten von 8,071 (G. A. Kenn-gott)⁶ bis 8,565 werden so verständlich (G. Rose)⁷. Ebenso

¹ H. Hess, Pogg. Ann. 28, 407. 1833.

² R. Pilz, Zs. f. prakt. Geol. 22, 373. 1914.

³ H. Hess, Pogg. Ann. 28, 407—411. 1833.

⁴ V. Soriano Garces, Estudio de algunos minerales de Espugla de Francoli. Tarragona 1932, 10.

⁵ Fr. Becke, Tschermaks min. petr. Mitt. 3, 301—314. 1881.

⁶ G. A. Kenn-gott, Sitzb. d. Akad. Wien, 11, 20, 1854.

⁷ G. Rose, Pogg. Ann. 18, 65. 1830.

sind die neueren Angaben schwankend. Nach den Literaturangaben sollen ausser Hessit noch Ag_4Te -Stützit entweder in hexagonaler (V. Goldschmidt und C. Hintze), in rhombischer (A. de Cloiseau)¹ oder monokliner (A. Schrauf)² Form und AgTe -Empressit^{3,4} in unbestimmter Form vorkommen. Diese Mineralien können aber keine Verbindungen darstellen, wie die in der vorliegenden Arbeit gebrachte röntgenographische Kontrolle des thermischen Diagramms zeigt.

Die Verbindungen zwischen Silber und Tellur stellte im Laboratorium auf thermischem Wege als erster J. Margottet⁵ her. Er leitete die Dämpfe von Tellur über das bis zur Rotglut erhitzte Silber und erhielt dabei reguläre gut optisch messbare Oktaeder in der Zusammensetzung Ag_2Te . Ihm folgen mit ihren Versuchen auf thermischem Wege B. Brauner⁶ und auf nassem Wege R. D. Hall und V. Lenher⁷, welche den Tellurwasserstoff durch die ammoniakalische Silbernitratlösung leiteten, und C. A. Tibbals⁸ und A. Bruke, welche die Natriumtelluridlösung mit dem Silbernitrat abkochten.

Das ganze System Ag-Te unterzieht N. Puschin⁹ als erster einer Betrachtung. Er hat die Potentialdifferenz der Zelle $\text{Ag}/\frac{1}{7}\text{nAgNO}_3/\text{Te}_x$ in Abhängigkeit von dem Tellurgehalt der Legierung AgTe_x gemessen. Dabei fand er nur einen Sprung in dem Potentialverlauf bei ca. 33At% Te-Gehalt. Daraus schliesst er auf das Vorhandensein der Verbindung Ag_2Te . Die Annahme, dass im System keine anderen Verbindungen mehr vorkommen, wäre nun auf Grund dieser Messungen unvorsichtig und der Wirklichkeit nicht entsprechend, wie die späteren Untersuchungen zeigen. Thermisch untersucht haben dieses System H. Pé-

¹ A. de Cloiseau: Manuel de Minéralogie. Paris 1893. 2, 312.

² A. Schrauf, Zs. f. Krist. 2, 242. 1878.

³ W. H. Bradley, Amer. Journ. Science, 38, 163. 1914.

⁴ E. J. Dittus, Amer. Journ. Science, 39, 220. 1915.

⁵ J. Margottet, Ann. Sc. de l'Ecole Norm. Supér. II, 8, 253. 1879.

⁶ B. Brauner, Monatsh. 10, 411. 1889.

⁷ R. D. Hall u. V. Lenher, J. Amer. Chem. Soc. 24, 918. 1902.

⁸ C. A. Tibbals, J. Amer. Chem. Soc. 31, 902. 1909.

⁹ N. Puschin, Ber. d. St.-Petersburg. Polyt. Inst. 1906.

Zs. f. anorg. Chem. 56, 7. 1908.

Journ. Russ. chem. Gesell. 1907.

labon¹ im Jahre 1909, G. Pellini und E. Quercigh² 1910 und zuletzt M. Chikashige und I. Saito³ 1916. Pélabon hat bloss den ungefähren Gang der Liquiduskurve bestimmt. Darnach kann man nur auf das Vorhandensein der Verbindung Ag_2Te schliessen. Pellini und Quercigh vervollkommen teilweise die Liquiduskurve. Unbestimmt blieb sie ihnen aber in dem Bereich von 90—66At% Ag. Aus den Haltezeiten in den Erstarrungskurven bestimmten sie mit ziemlicher Genauigkeit die eutektischen Punkte. Dagegen ist ihnen die Bestimmung der Haltezeiten auf der eutektischen Geraden bei 351° C in dem Bereich von 66—50At% Ag völlig misslungen. Neu finden sie noch zwei Haltestellen — bei 412° und 444° C zwischen der Liquiduskurve und 66 At% Ag. Die Bestimmung der Haltezeiten ist hierbei ebenfalls misslungen. Ihre Folgerung aus dem Diagramm, dass ausser der Verbindung Ag_2Te noch eine zweite, und zwar gerade AgTe , existiert, ist unbegründet und unrichtig, wie man aus der vorliegenden Arbeit ersehen kann.

Chikashige und Saito haben bei der Aufstellung des thermischen Diagramms sorgfältiger gearbeitet, und ihr Diagramm entspricht ausser einigen Einzelheiten der Wirklichkeit. Zweifelhaft ist ihre Behauptung, dass die Zusammensetzung der tellurreichen Verbindung gerade Ag_7Te_4 ist, denn ihre Beobachtungen zeigen das nicht direkt. Hat doch die nächste Zusammensetzung Ag_3Te_2 mit noch einfacherem Verhältnis nur 3,6At% Abstand von Ag_7Te_4 , und Chikashige und Saito führten gerade hier ihre Analysen nur in Intervallen von 5 Gewichtsprozenten aus, und das Extrapolieren aus den Haltezeiten ist hier völlig unsicher. Ihre mikroskopischen Beobachtungen aber sind, wie schon M. Hansen⁴ ganz richtig erkannt hat und meine späteren Beobachtungen bestätigen, nicht überzeugend, denn hier kann jedes kleinste Ausserachtlassen der Nebeneinflüsse zu völlig unrealen Schlüssen führen. Nach den obengenannten Autoren bringen das thermische Diagramm für das

¹ H. Pélabon, Ann. Chim. et Phys. (8) 17, 560. 1909.

² G. Pellini u. E. Quercigh, Atti d. Reale Accad. dei Lincei (5) 19II, 415. 1910.

³ M. Chikashige u. I. Saito, Mem. Coll. Kyoto I, 361. 1916.

⁴ M. Hansen, Zweistofflegierungen. Berlin 1936. 66.

System Ag-Te in zusammenfassenden Werken J. W. Mellor¹, in etwas vereinfachter Form, und M. Hansen², welcher leider auf die der Wirklichkeit ziemlich nahekommende Verbindung Ag_7Te_4 verzichtet und das viel tellurreichere Ag_3Te_2 oder sogar, nach irrtümlicher Meinung von Pellini und Quercigh, AgTe vermutet.

Die metallographische Untersuchung des Systems Ag-Te.

Als ich an die Untersuchung dieses Systems herantrat, war mir die Arbeit von Chikashige und Saito noch unbekannt; deswegen fing ich mit der Revision des thermischen Diagramms durch Registrierung der Abkühlungskurven und mikroskopischen Beobachtungen an. Als Ausgangsmaterial wurde dabei benutzt Ag „Kahlbaum pro Analysis“ in Blechform und Te Marke „Kahlbaum“ in Stangen, somit für diesen Zweck genügend reine Substanzen.

Die Legierungen wurden in 20—25 cm tiefen Quarzröhren mit 12 mm Durchmesser, die die Form eines Tammantiegels hatten, hergestellt. Oben wurden diese Tiegel zum Schutz vor dem Luftwechsel mit einem keramischen Stopfen verschlossen, durch welchen ein ebenfalls mit Quarzschutzrohr versehenes Ni-CrNi-Thermoelement in die Schmelze hineinragte.

Quarz wurde als Tiegelmateriale deswegen gewählt, weil Te mit gewöhnlichem Porzellan Verbindungen eingeht, und weil das noch zweckmässigere Alundum (Al_2O_3) unerschwinglich war. Das Schmelzen selbst wurde in Widerstandsöfen durchgeführt. Die Registrierung der Temperaturen geschah dauernd mit einer halb optischen, halb mechanischen Einrichtung (Fig. 1), auf einem auf einer sich drehenden Trommel befestigten berussten Papier so, dass der Schreibstift mittels einer Schraubenspindel von der Hand immer dem Lichtzeiger des Galvanometers nachgeschoben wurde. Diese in der Handhabung sehr anstrengende Einrichtung gibt in Fällen, wo eine Registrierung ca. 5—30 Minuten dauert, keine schlechteren Resultate als die photographische Registrierung. Bei noch schnellerer Registrierung

¹ J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorg. and theoret. chemistry. Vol. XI, 45. 1931.

² M. Hansen, loc. cit.

(Abkühlung) vermag die Hand den Schreibstift nicht mehr dem Lichtfleck genau nachzuschieben. Bei noch längerem Registrieren ermüden die Augen beim Verfolgen des Lichtflecks so sehr, dass wiederum die Genauigkeit darunter leidet. Einen beträchtlichen Vorzug hat diese kombinierte Registrierungsmethode, welche immer noch die Empfindlichkeit der rein optischen Methode besitzt, insofern als hier die Abkühlungs- resp. Schmelz-

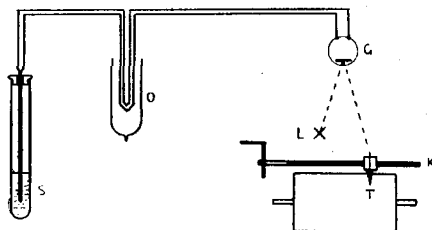


Fig. 1. Einrichtung zur Aufnahme der Abkühlungskurven.

kurven gleich während der Registrierung sichtbar sind und es möglich ist, bei jeder bemerkten Unstimmigkeit sogleich mit der Erhitzung oder Abkühlung ohne irgendwelche Änderungen in der Apparatur von neuem anzufangen; man braucht nicht wie bei der photographischen Registrierung erst abzuwarten, bis alles Papier benutzt und entwickelt ist. Ausserdem kann man hier wegen der sofortigen Sichtbarkeit der aufgenommenen Kurven mehrere von diesen eng nebeneinander aufnehmen, dazwischen auch in genügender Zahl die bei der Registrierung in jedem Fall notwendigen Kalibrierungskurven. Das setzt die Möglichkeit von Kalibrierungsfehlern beträchtlich herab und erleichtert den sicheren Vergleich der einzelnen Kurven. So habe ich z. B. auf einem einzigen Papierstreifen (30×90 cm) im ganzen 15 Abkühlungs- u. Erhitzungskurven zusammen mit 6 Kalibrierungskurven aufgenommen. Der Massstab der Kalibrierung war in den meisten Fällen: $1^{\circ} \text{C} - 0,25$ mm und 1 Sekunde $- 0,25$ mm. Die relative Genauigkeit der Temperaturmessung war dabei $\pm 1^{\circ} \text{C}$ und die absolute ca. $\pm 3^{\circ} \text{C}$.

Die Registrierungseinrichtung zusammen mit dem Thermoelement wurde wiederholt mit Hilfe der Schmelzpunkte von Sn (Smp. $231,8^{\circ}$), Cd ($320,9^{\circ}$), Zn ($419,4^{\circ}$), Sb ($630,5^{\circ}$) und Ag ($960,5^{\circ}$) kalibriert, wobei Sn, Cd, Zn und Ag „Kahlbaum pro Analysti“ und Sb „Kahlbaum für thermometrische Zwecke“ waren.

Die Einwagen in den Tiegel wurden so gemacht, dass die Menge der Schmelze bei jeder Zusammensetzung immer 20 g betrug. Das ermöglichte die Schaffung gleicher äusserer Bedingungen beim Abkühlen und Erwärmen der Legierungen mit verschiedener Zusammensetzung, was Voraussetzung ist, um die Kurven direkt miteinander vergleichen zu können. Der Tiegel mit der Einwage wurde im elektrischen Ofen so hoch erwärmt, dass der Inhalt flüssig wurde. Zur Erzielung der Homogenität wurde die Schmelze mit dem Thermolement tüchtig gemischt. Dann folgten mit gleichzeitigen Temperaturzeitkurvenregistrierungen Abkühlung, Erwärmung, wieder Abkühlung usw., und das bei jeder Legierung 4—5 mal, um mögliche Fehler zu vermeiden. Die Temperaturänderungsgeschwindigkeit war dabei 20—50°C pro Minute. Im ganzen wurden auf diese Weise ca. 150 Abkühlungs- u. Erwärmungskurven aufgenommen. Viel Verdruss machte dabei der Umstand, dass die Te-reichen Verbindungen (mit weniger als 65 At% Ag) beim Abkühlen unter 350°—400° C immer den Tiegel und das Thermolementschtutzrohr sprengten — vermutlich wegen der Volumenvergrösserung des Te während der Erstarrung und bei polymorpher Umwandlung der tellurreicheren Verbindung bei 403° C. Darum mussten jedes Mal nach der Unterschreitung der genannten Temperatur Tiegel und Schutzhrohr ausgewechselt werden, bevor man von neuem erhitzen durfte. Man könnte zweifeln, ob es bei einer solchen Legierungsherstellung in ziemlich tiefen Röhren, aber ohne Schutzgas — überhaupt möglich ist, die wirkliche Zusammensetzung der Legierungen ohne nachherige Analyse zu kennen, da ja Te gegen Sauerstoff sehr empfindlich ist. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass diese Befürchtung unnötig ist. Etliche Milligramm Sauerstoff, die in dem verschlossenen Tiegel befindliche Luft erhält, verbindet sich zwar zum Teil mit der Legierung, aber der Zufluss von Aussenluft ist unbedeutend klein. Auch die Wägung zeigte, dass der Gewichtsverlust, was fast nur auf Kosten der Verdampfung von Te geschehen kann, bei 20 g Schmelze nur 10—20 mg betrug. So kann man sagen, dass man bei Anwendung der beschriebenen Anordnung über die Zusammensetzung der Legierungen nach der Einwage mit einer Genauigkeit von 0,1—0,2% rechnen kann, selbst beim Arbeiten ohne Schutzgas. Das ist aber für den vorliegenden Zweck mehr als ausreichend.

Nach der Durchführung der thermischen Messungen im gan-

zen System Ag-Te in Abständen von 5—10At% der Zusammensetzung und nach dem Vergleich der gefundenen Werte mit der inzwischen eingetroffenen Arbeit von Chikashige und Saito stellte es sich heraus, dass meine Experimente die Bestimmungen der beiden Japaner vollauf bestätigen. Da keine Hoffnung

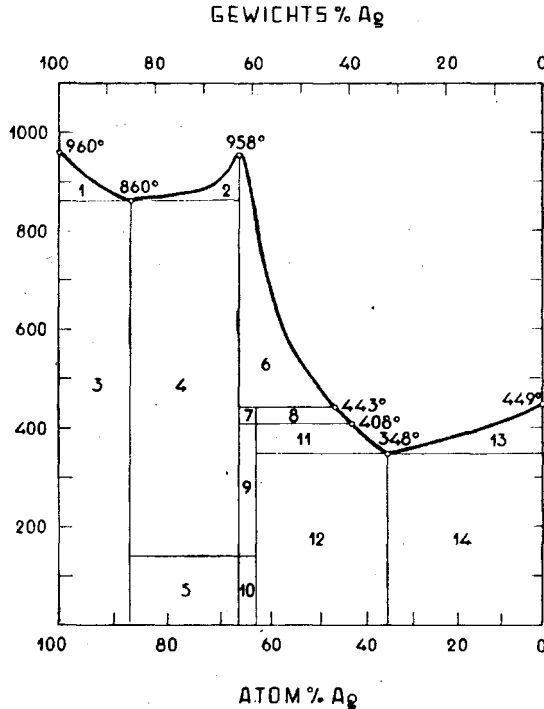


Fig. 2.

- | | |
|--|---|
| 1. Ag + Schmelze. | 8. β -Ag ₁₂ Te ₇ + Schmelze. |
| 2. β -Ag ₂ Te + Schmelze. | 9. β -Ag ₂ Te + α -Ag ₁₂ Te ₇ . |
| 3. Ag + Eutektikum E ₁ . | 10. α -Ag ₂ Te + α -Ag ₁₂ Te ₇ . |
| 4. β -Ag ₂ Te + Eutektikum E ₁ . | 11. α -Ag ₁₂ Te ₇ + Schmelze. |
| 5. α -Ag ₂ Te + Eutektikum E ₁ . | 12. α -Ag ₁₂ Te ₇ + Eutektikum E ₂ . |
| 6. β -Ag ₂ Te + Schmelze. | 13. Te + Schmelze. |
| 7. β -Ag ₂ Te + β -Ag ₁₂ Te ₇ . | 14. Te + Eutektikum E ₂ . |

bestand, mit eventuell noch sorgfältigerer thermischer Analyse die unter Zweifel stehende Zusammensetzung der Te-reicheren Verbindung eindeutig festzulegen, so fand ich es nicht mehr nötig, die Analyse in noch kleineren Schritten und grösseren Legierungsmengen fortzusetzen. So kann man das thermische Diagramm für

das System Ag-Te als endgültig bestimmt betrachten in der Form, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist.

Beim Umzeichnen des Diagramms ist vorauseilend und gestützt auf die später gebrachten röntgenographischen und mikroskopischen Beobachtungen die Zusammensetzung der Te-reicheren Verbindung $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ vermerkt. Ausserdem ist hier für Ag_2Te bei 140°C eine Linie der polymorphen Umwandlung eingezeichnet. Letztere konnten weder die obengenannten Forscher noch ich bemerken, denn der thermische Effekt ist hier viel zu klein. Dass es eine Umwandlung geben muss, war daraus ersichtlich, dass die Kristalle von Ag_2Te (Hessit) äusserlich zwar schön kubisch erscheinen, es aber im inneren Aufbau nicht sind. Das bedeutet, dass die Kristalle bei der Entstehung bei hoher Temperatur wirklich kubisch waren und bei Temperaturerniedrigung eine Umwandlung durchmachen müssen. Den Umwandlungspunkt haben bestimmt: C. T u b a n d t, M. R e i n h o l d und Anne-Lise N e u m a n n¹ für ein thermisch bereitetes pulverisiertes Präparat beim Erwärmen bei 141° und beim Abkühlen bei 135°C , und H. B o r c h e r t² für das natürliche Hessit bei $149,5^\circ\text{C}$.

Die Schlüsse aus der thermischen Analyse werden in vollem Umfang durch die mikroskopischen Beobachtungen, welche ich nicht nur bei den obigen Legierungen, sondern auch später bei allen für röntgenographische Zwecke hergestellten durchgeführt habe, gestützt. Meine Beobachtungen unterscheiden sich hier beträchtlich von denen von C h i k a s h i g e und S a i t o.

Schon die Beigabe von 0,5 At% Te zum Ag bringt in der Legierung dunklere Teilchen von Ag_2Te zum Vorschein. Das bedeutet, dass die Löslichkeit von Tellur in Silber, wenn überhaupt vorhanden, beträchtlich unter 0,5% liegen muss. Beim Übergang zu tellurreicheren Legierungen vermindert sich die Menge des heller aussehenden Ag stetig; an seine Stelle tritt eine dunkler scheinende Verbindung Ag_2Te (Tafel I, 1 u. 2), sodass beim Unterschreiten von 68 At% Ag allein die Verbindung Ag_2Te übriggeblieben und kein Silber mehr im Mikroskop wahrzunehmen ist. Im Bereich von 68—62 At% Ag sind mikroskopische Beobachtungen unmöglich, da Ag_2Te und $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ unter dem Mikroskop un-

¹ C. T u b a n d t, H. R e i n h o l d u. A. N e u m a n n, Zs. f. Elektrochem. 39, 229. 1933.

² H. B o r c h e r t, N. Jahrbuch f. Min. (A) Beilbd. 69, 465. 1935.

trennbar sind und die Legierungen in diesem Bereich homogen zu sein scheinen, obwohl sie das nicht sind.

In der Legierung mit 60 At% Ag treten aus dem gleichmässig dunkleren Grund die helleren Teilchen des Eutektikums E_2 schon deutlich hervor (Tafel I, 3). Das bedeutet, dass die nächste Verbindung Ag-reicher sein muss als 60 At%, so z. B. $Ag_{12}Te_7$, welche 63,2 At% Ag verlangt. Hier kann man denselben Einwand bringen, welchen Hansen¹ gegen die Arbeit von Chikashige und Saito macht — nämlich, dass die Legierung bei peritektischer Entstehung der neuen Verbindung das Gleichgewicht noch nicht erreicht hat. Dieser Einwand wird aber durch die Tatsache entkräftet, dass die Menge des Eutektikums bei verschiedenen bereiteten Legierungen immer gleichbleibt, und dass sie, soweit die mikroskopischen Beobachtungen die Mengen zu beurteilen erlauben, gerade dem Abstand der Zusammensetzung Ag_3Te_2 von $Ag_{12}Te_7$ entspricht. In der Richtung auf Te hin wächst am Anfang die Menge des Eutektikums E_2 stetig (Tafel I, 4). In dem Bereich von 49—44 At% Ag scheidet sich β - $Ag_{12}Te_7$ primär aus. Das ist auf Fig. 1, Tafel II schön erkennbar, wo dunkle langgestreckte Kristalle in das Eutektikum eingebettet sind. Dass sich die Kristalle bei Zimmertemperatur nicht mehr in ihrem primären Zustand befinden, kann man beim Betrachten im polarisierten Licht sehen — sie erscheinen dann, ungeachtet der Änderung der Polarisationsrichtung, immer gleichmässig dunkel, gegenüber Fig. 2, Tafel II, wo sich die Kristalle noch in der primären Form befinden. Im Bereich von 44—36 At% Ag soll sich α - $Ag_{12}Te_7$ primär ausscheiden. Das ist auf der entsprechenden Aufnahme (Tafel II, 2) ebenfalls gut zu sehen, denn bei dieser in polarisiertem Lichte gemachten Aufnahme ist die verschiedene Helligkeit der Kristallplatten bedingt durch deren zufällige Lagen gegen die Polarisationssebene des Lichtes.

Weiter vermindert sich die Menge des primär ausgeschiedenen α - $Ag_{12}Te_7$, und bei der Konzentration von 35,8 At% Ag (Tafel II, 3) erstarrt die Schmelze als fast gleichmässiges Eutektikum E_2 . Nur einige winzige Kriställchen von $Ag_{12}Te_7$ sind zurückgeblieben. Damit ist bewiesen, dass sich das Eutektikum E_2 zwischen den Konzentrationen 36 und 35 At% Ag befindet. Beim Weiterschreiten in der Richtung zu Te vermehrt sich die Menge

¹ M. Hansen, Zweistofflegierungen. Berlin, 1936. 66.

des helleren Te im Eutektikum stetig, doch kann man bis zu 0,5% Ag herunter zwischen den Te-Kristallen einzelne Eutektikumpartikel wahrnehmen, was bedeutet, dass noch hier die Verbindung $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ existiert. Daraus folgt, dass die Löslichkeit von Silber in Tellur unter 0,5% sein muss.

Ihrer Farbe nach sind die Verbindungen Ag_2Te und $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ stahlgrau, dabei ein wenig dunkler als Te. Entsprechend sehen auch die Legierungen meistens gräulich aus. Von 100 bis 90 At% Ag kommt noch die helle Farbe des Silbers zum Vorschein, aber von da an bis zu ca. 20 At% Ag herunter bleibt die Färbung fast völlig gleichmässig, mit einem kaum wahrzunehmenden Maximum der Dunkelheit bei Konzentration von 66 At% Ag, d. i. bei der Verbindung Ag_2Te . Weiter zu Te hin kommt dessen etwas helleres Aussehen ein wenig zum Vorschein.

Die mechanischen Eigenschaften der Legierungen verändern sich nicht gleichmässig beim Übergang vom zähen Silber zum spröden Tellur. Die Legierungen von reinem Silber bis zu 70 At% Ag besitzen noch eine geringfügige Zähigkeit — ein daraus geschnittener „Draht“ lässt sich bei Vorsicht etwas biegen. Hämmern lassen sich jedoch die Legierungen unter 95 At% Ag nicht. Legierungen in diesem Bereich sind in der ganzen Masse gleichmässig dicht und ohne Poren. Sie lassen sich auf der Scheibe leicht polieren. Die polierten Flächen sind gleichmässig und ohne Risse. Die Bruchflächen sind unregelmässig mit Rundungen. Alles Gesagte gilt ebenso für die Verbindung Ag_2Te .

Von Ag_2Te bis zum Tellur hin folgt aber eine rasche, fast sprunghafte Änderung der mechanischen Eigenschaften. Schon bei 65 At% Ag wird die Legierung plötzlich sehr spröde — lässt sich teilweise sogar zwischen den Fingern, sehr leicht aber im Mörser pulverisieren. Diese Eigenschaft bleibt bis zum reinen Tellur. Die Bruchfläche weist bei Legierungen bis zu ca. 50 At% Ag wie früher unregelmässige Rundungen auf, dann aber ist sie bis zum Tellur kristallin — zuerst überwiegen die Kristalle von $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ und dann die von Te. Entsprechend der Erstarrungsgeschwindigkeit der Schmelze ist sie sehr feinkörnig oder ganz grobkörnig. Das Schleifen ist bei diesen Legierungen schwer — beim Polieren auf der Scheibe brechen sie sofort. Auch das Polieren mit der Hand erfordert grosse Vorsicht. Die Schlifffläche weist bei 65—50 At% Ag unregelmässige Risse auf. Bei tellurreicheren Legierungen fallen diese Risse mit den Grenzen der im

Eutektikum befindlichen Kristalle von $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ zusammen, und beim Polieren werden letztere oft ausgebrochen. Bei einem geringeren Silbergehalt als 36 At% (primäre Te-Kristalle im Eutektikum) wird die Schlißfläche anscheinend wieder gleichmässig und risslos.

Alle Legierungen von 65 At% Ag bis zum reinen Te sind nicht mehr dicht, sondern weisen mehr oder weniger viele Poren auf.

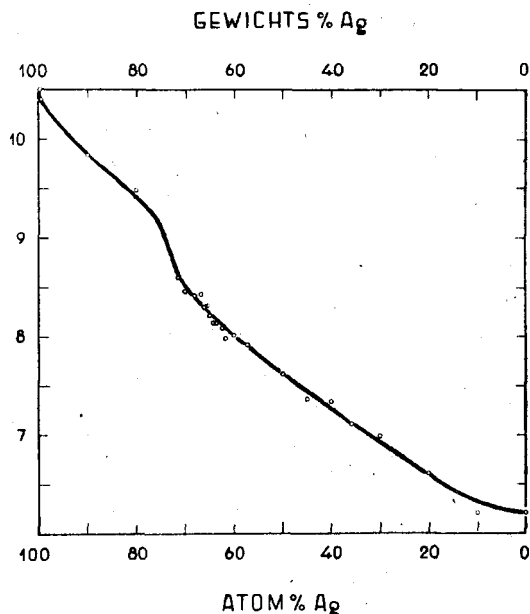


Fig 3. Die spezifischen Gewichte der Ag-Te Legierungen.

Die spezifischen Gewichte der Legierungen bleiben alle unter jenen nach der einfachen Mischungsregel berechneten — vgl. Tabelle 1 und Fig. 3. Das kann aber zum Teil auch nur so den Anschein haben und durch die Porosität bedingt sein. Die Diskrepanz zwischen den berechneten und den gemessenen Werten vergrößert sich plötzlich bei Unterschreitung von 70 At% Ag, und gerade dann fängt auch die Porosität an. Die spezifischen Gewichte sind bestimmt durch Wägungen in Benzol, wobei dessen spezifisches Gewicht 0,8789 bei 20° C und 0,8735 bei 25° C betrug. Da die Legierungen unter verschiedenen Bedingungen hergestellt worden sind, so ist in Tab. 1 in der letzten Spalte die jeweilige

Herstellungswiese angegeben worden, dabei bedeutet: V — im Vakuum geschmolzen ¹, L — an der Luft geschmolzen ² und Ar — geschmolzen im gleichen Apparat, jedoch unter Verwendung von Argon als Schutzgas. Die spezifischen Gewichte sind zwar vierstellig bestimmt worden, aber wegen der Schwankungen infolge der Porosität in der Tabelle nur dreistellig angeführt.

Tabelle 1.

Die spezifischen Gewichte der Legierungen von Ag-Te.

Atom %		d _{20/4}		Atom %		d _{20/4}	
Ag	Te			Ag	Te		
100,0	—	10,50		62,5	37,5	8,08	Ar
99,5	0,5	10,40	Ar	61,7	38,3	7,98	V
90,0	10,0	9,84	L	60,0	40,0	8,02	V
80,0	20,0	9,48	L	57,1	42,9	7,91	V
71,7	28,3	8,60	V	50,0	50,0	7,62	L
70,0	30,0	8,46	L	45,0	55,0	7,36	Ar
68,0	32,0	8,42	V	40,0	60,0	7,34	Ar
66,7	33,3	8,43	V	35,8	64,2	7,11	Ar
66,0	34,0	8,30	V	30,0	70,0	6,99	L
65,5	34,5	8,31	V	20,0	80,0	6,61	L
65,0	35,0	8,22	V	10,0	90,0	6,21	L
64,3	35,7	8,13	V	0,5	99,5	6,23	Ar
63,7	36,3	8,13	V	—	100,0	6,21	Ar

Die röntgenographische Untersuchung des Systems Ag-Te.

Die Potentialbestimmungen von Puschin deuteten auf das Vorhandensein von nur einer Verbindung in dem System Ag-Te hin. Die thermische Analyse und mikroskopische Beobachtungen bringen aber schon zwei Verbindungen zum Vorschein und dabei jede noch in zwei Modifikationen. Eine endgültige Entscheidung und die wirkliche Zusammensetzung der Verbindungen kann hier nur die röntgenographische Kontrolle ergeben.

¹ Siehe: Herstellung der Präparate für die röntgenographischen Analysen.

² Siehe: Legierungen für die thermischen Analysen.

Als Ausgangsmaterial für diese Kontrolle wurde das gleiche Ag und Te benutzt, das bei der thermischen Analyse Verwendung gefunden hatte. Die Legierungen wurden in zugeschmolzenen luftleeren Quarzröhren hergestellt. Diese Herstellungsweise war die einzige, die es gestattete, bei den erforderlichen langen Schmelz- und Abkühlungszeiten die notwendige Genauigkeit der Zusammensetzung zu erhalten. So wurden die Legierungen in Intervallen von 0,5—10 At% hergestellt, entsprechend dem ihnen zukommenden Platz im thermischen Diagramm. Um eine vollständige Mischung der Komponenten zu erhalten, wurde beim Schmelzen über 1000° C erhitzt; sowohl der Schmelzpunkt der schwerer schmelzbaren Verbindung wie auch der der Komponenten lag unter dieser Temperatur; und die Schmelzen wurden tüchtig geschüttelt (zusammen mit dem zum Schmelzen benutzten Ofen).

Die erste Serie von Legierungen wurde langsam — im Laufe von zwei Tagen — bis auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Reguli wurden in einem Achatmörser oder einige silberreiche (über 65 At% Ag) mit Hilfe einer Feile pulverisiert. Dieses Pulver wurde in luftleeren Glasröhren eingeschmolzen und, zur Beseitigung der beim Zerkleinern etwa entstandenen Deformationen und Spannungen, während 24 Stunden einer Temperatur von 300° C ausgesetzt und danach wieder langsam — mit einer Geschwindigkeit von 10° C/St — abgekühlt. Von allen so erhaltenen Pulvern wurden Aufnahmen gemacht. Nach früheren Vorversuchen in Tartu war es klar, dass ein schlechtes Reflexionsvermögen und sehr linienreiche Röntgendiagramme zu erwarten waren. Deshalb wurden für die Aufnahmen Kameras gewählt, die in solchen Fällen die besten Resultate ermöglichen — die Phragménen¹ fokussierenden Kameras, bei denen der ganze Glanzwinkelbereich von 90° auf drei Kameras verteilt ist, die in bezug auf die Dispersion normalen Rundkamaras mit folgenden Diametern entsprechen: 32 cm für den inneren, 20 cm für den mittleren, 15 cm für den äusseren Bereich.

Bei der Verwendung eines von G. H ä g g² konstruierten Ionenrohrs für Cr_K-Strahlung bei 10mA und 25kV erforderten die Expositionen trotz äusserster „Lichtstärke“ der benutzten Kameras dennoch 10—75 Stunden.

¹ A. Westgren, Transact. Amer. Inst. of Mining and Met. Engineers, New-York Meeting, Febr. 1931.

² G. H ä g g, Rev. Sc. Instr. 5, 117. 1934.

Die so erhaltenen Diagramme sind alle sehr linienreich, und man kann sie in sieben Gruppen einteilen, wie das in Tabelle 2 geschehen ist. Je ein Diagramm aus jeder Gruppe ist auf Tafel III abgebildet, und zwar aus reproduktionstechnischen Gründen nur die zur mittleren Kamera gehörigen Teile derselben.

Diese Diagramme beweisen, dass es im System Ag-Te bei Zimmertemperatur ($20^{\circ} \pm 3^{\circ} \text{C}$) zwei und nur zwei Verbindungen gibt. Die Zusammensetzung der ersteren (I) von ihnen ist Ag_2Te mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \text{ At}\%$, denn schon bei Zugabe oder Abnahme von $1,5 \text{ At}\%$ Ag werden die Linien des Silbers resp. der tellurreicheren Verbindung, die weiterhin als Verbindung II bezeichnet wird, sichtbar.

Tabelle 2.

Einteilung der Pulverdiagramme gemäss der Zusammensetzung der Legierungen.

Atom % Ag	Vorhandene Linien
100 — ?	nur Ag
90,0 — 68,0	Ag und Verbindung I
66,7 — 65,5	nur Verbindung I
65,0 — 64,3	Verbindungen I und II
63,6 — 50,0	nur Verbindung II
50,0 — 10,0	Verbindung II und Te
10,0 — 0	nur Te

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung II fehlen in diesen Diagrammen derartige augenscheinliche Merkmale. Auf der Seite von Ag ist zwar die Grenze des Erscheinens dieser Verbindung gut feststellbar und scharf — man braucht ja die Silbermenge nur um $2 \text{ At}\%$ zu vermindern, um von einem Diagramm, das bloss die Linien der Verbindung I enthält, über eines mit beiden Verbindungen zu einem Diagramm zu gelangen, das nur Linien der Verbindung II aufweist. Dagegen bleiben auf der Seite von Te die Linien der Verbindung II bis zu $50 \text{ At}\%$ Ag allein sichtbar, d. i. in einem Bereich von ca. $14 \text{ At}\%$, bevor auch die Linien von Te deutlich zum Vorschein kommen. Der Übergang ist dabei sehr allmählich. In diesem weiten Bereich liegt eine ganze Reihe von einfachen Atomverhältnissen zwischen

den Ag- und Te-Mengen, z. B. 7:4, 12:7, 3:2, 4:3 usw. Wenn man aber die Plötzlichkeit des Erscheinens von Linien der Verbindung II auf der Seite des Silbers ins Auge fasst, so kann man von diesen nur das Verhältnis 7:4 oder das dem sehr nahe 12:7 als alleinwahrscheinliches annehmen. Wenn man dagegen annahme, die Verbindung II wäre z. B. Ag_3Te_2 , welche 60 At% Ag voraussetzt, so bleibt unerklärbar, warum bei einer Legierung mit dem Atomverhältnis 7:4 resp. 12:7, d. h. mit 63,6, resp. 63,2 At% Ag, welche Zusammensetzung doch fast genau die Mitte von Ag_2Te und Ag_3Te_2 hält, keine einzige Linie der Verbindung I mehr zum Vorschein kommt, obwohl die Mengen der beiden Verbindungen da fast gleich sein sollten.

Umhüllungserscheinungen, die Puschin¹ nach einigen Forschern das Auffinden der Verbindung II bei Potentialmessungen unmöglich machten, können auf das Aussehen der Röntgendiagramme keinen störenden Einfluss ausüben, denn die Umhüllungsschichten können bei ihrer Dünne im äussersten Fall die aus dem Kerninneren kommenden Interferenzstrahlen etwas abschwächen, in keinem Fall jedoch völlig absorbieren. Den unanfechtbaren Beweis, ob in Wirklichkeit die Verbindung Ag_7Te_4 oder die sehr naheliegende $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ vorliegt, kann nur die vollständige Strukturbestimmung dieser Verbindung liefern.

Bemerkenswert bei diesen Röntgendiagrammen ist, dass in Fällen, wo zwei Phasen gleichzeitig existieren, keine messbaren Linienschiebungen gegenüber den Diagrammen der reinen Phasen auftreten. Daraus kann man folgern, dass die Phasen keine merkliche Löslichkeit ineinander besitzen, denn nur in einem solchen Falle können die Gitterkonstanten der Phasen konstant bleiben, weil die Atomvolumina von Ag und Te beträchtlich voneinander abweichen.

Schon mit der Röntgenanalyse dieser ersten Serie von Legierungen ist die in der Literatur oft vertretene Ansicht, als ob es noch die Verbindung Ag_4Te (Stützit) und AgTe (Empressit) gäbe, umgestossen. Natürlich will ich damit nicht die Existenz der Mineralien Stützit und Empressit ableugnen, sondern nur behaupten, dass diese Mineralien keine rein binären Verbindungen darstellen, sondern dass ihre Zusammensetzung $a\text{Ag} + b\text{Ag}_2\text{Te}$

¹ N. Puschin, Zs. f. anorg. Chem. 56, 7. 1908; vgl. M. Hansen, Zweistofflegierungen. 67.

resp. $a\text{Ag}_{12}\text{Te}_7 + b\text{Te}$ ist oder noch wahrscheinlicher, dass sie ternäre Legierungen sind mit Au als dritter Komponente.

Interessant ist es ferner, dass in Übereinstimmung mit meinen röntgenographischen Daten auch in der Natur keine tellurreichen Ag-Verbindungen, z. B. AgTe_2 , gefunden worden sind, da Au mit Te die Verbindung AuTe_2 (Calaverit u. Krennerit¹) eingeht. Als Grund dafür kann der grössere Elektronenreichtum der Au-Atome angesehen werden.

Man kann fragen, ob die Temperaturbehandlung bei der Herstellung der Legierungen wirklich ausreichend gewesen ist, um bis zum stabilen Endprodukt zu gelangen. Um die Möglichkeit des Vorkommens instabiler Zwischenprodukte zu erklären und dann vermehren zu können, wurden in dem Bereiche 70—50 At% Ag noch mehrere Serien von Legierungen in derselben Weise wie die erste hergestellt und verschiedenen sehr wirkungsvollen Temperaturbehandlungen unterworfen. Dabei wurde besondere Sorgfalt verwandt auf die Temperaturbehandlung von Legierungen der atomaren Zusammensetzung 2:1, 7:4, 3:2, 4:3 und 1:1 sowie auf die Temperaturbehandlung in der Umgebung der Erstarrungs-, peritektischen und Umwandlungstemperaturen. Aus diesen Legierungen wurden Pulver und Röntgenaufnahmen in genau derselben Weise hergestellt wie bei der ersten Serie, wobei natürlich das Tempern der Pulver unterlassen wurde. Interesse besitzen nur die beiden äussersten Serien, d. h. die, wo die Schmelzen der kürzesten und der längsten Temperaturbeeinflussung unterworfen worden sind. Die kürzeste Temperaturbehandlung, d. i. die schnellste Abkühlung wurde erreicht durch das Abschrecken in Eiswasser. Zu diesem Zweck wurde das Quarzröhrchen mit der flüssigen Schmelze aus dem Ofen bei 1000° C direkt ins Eiswasser geworfen. Solche abgeschreckten Präparate zeigten im Vergleich zu denen der ersten Serie (die in zwei Tagen langsam abgekühlt wurden) röntgenographisch wenig Verschiedenheiten, bis kleine Unterschiede in der Intensität der einzelnen Linien, die ja nicht durch die Unterschiede in den Strukturen bedingt sind, sondern durch die Unterschiede der Korngrösse, was seinerseits die Gestaltung der freien Aussenflächen der Kriställchen beim Zerpulvern beeinflusst. Es steht also fest,

¹ G. Tunnel & C. J. Ksanda, Journ. Washington, Acad. Sc. 26, 507. 1936. Dies., Amer. Miner. 21, N 12/2. 1936.

dass bei 66—49 At% Ag Gehalt aus der Schmelze und aus festem Ag_2Te die peritektische Bildung von $\beta\text{-Ag}_{12}\text{Te}_7$ bei ca. 440°C sehr schnell vonstatten geht und auch bei der Abschreckung kein ungebundenes Ag_2Te übrigbleibt.

Auf der anderen Seite zeigten die Aufnahmen der sehr langsam abgekühlten Legierungen auch keine Unterschiede in den Intensitäten der Linien. Die langsamste Abkühlung von 1000° bis 20°C erforderte ca. 1000 Stunden, wobei der Durchgang durch die Erstarrungs-, peritektischen und Umwandlungspunkte (ca. 15° vorher bis 15° nachher) mit einer Geschwindigkeit von $0,1^\circ\text{C}/\text{Stunde}$ erfolgte, sonst aber mit ca. 10°C pro Stunde.

Auf allen von diesen ungetemperten Pulvern gemachten Röntgenaufnahmen sind die Linien infolge der beim Zerpulvern entstandenen Spannungen und Deformationen ein wenig verbreitert, was bei einem Silbergehalt unter 65 At% Ag zwar nur kaum merkbar, bei einem Silbergehalt über 65 At% Ag aber schon beträchtlich ist. Bei letzteren lässt schon ein kurzes Tempern (20 Min.) bei 300°C die Unschärfe verschwinden, d. i. die Rekristallisation erfolgt schon bei dieser niedrigen Temperatur. Es wurden auch Versuche gemacht, mit dem Tempern bis zu 600°C zu gehen, bei welcher Temperatur Ag_2Te schon anfängt sich teilweise zu zersetzen. Das war nur möglich, wenn man dem Metallpulver etwas schwerschmelzendes Glaspulver beimengte, da andernfalls schon bei 310°C die zu rekristallisierenden Pulverkörnchen an den Berührungsstellen zusammenwachsen. Röntgenographisch zeigten diese rekristallisierten Präparate, ausser in der Linienschärfe, keine Unterschiede von den unrekristallisierten. Die Struktur war somit durch den Rekristallisationsprozess nicht beeinflusst worden.

Unter dem Mikroskop erscheinen die abgeschreckten und die langsam abgekühlten Legierungen verschieden, erstens natürlich in der Korngrösse — wenn diese sich bei den abgeschreckten in einer Grösse von $0,01\text{—}0,1\text{ mm}$ hält, steigt sie bei den abgekühlten bis zu einigen Millimetern an. Aber es kommen auch andersartige Verschiedenheiten vor, die mit den röntgenographischen Angaben scheinbar schon nicht mehr in vollem Einklang stehen wollen. So „scheidet“ in den Legierungen mit 70 und 68 At% Ag bei genügend langsamem Erstarren ein Teil des Ag aus, und der ganze obere Teil des Regulus scheint mikroskopisch völlig homogen zu sein und auch röntgenographisch nur aus Ag_2Te zu be-

stehen, da im Diagramm die Ag-Linien völlig fehlen. Dagegen kann man in den abgeschreckten Legierungen im Mikroskop im ganzen Regulus Ag-Teilchen in der Grösse von einigen Hundertstel Millimeter wahrnehmen (Tafel II, 4), und auf den entsprechenden Röntgendiagrammen kommen die Ag-Linien deutlich zum Vorschein. Andererseits aber verschiebt sich die scheinbare Homogenitätsgrenze auf der Te-Seite, die sich bei den abgeschreckten Legierungen bei 62 At% Ag befindet, bei langsamem Abkühlen herunter bis auf 60, ja sogar bis 57 At% Ag. Auf den Röntgendiagrammen sind dagegen keinerlei Unterschiede zu bemerken, bringen doch die Pulveraufnahmen nicht den Nachweis so kleiner Te-Mengen neben $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$, wie Ag-Mengen neben Ag_2Te , denn Te mit seiner hexagonalen Struktur gibt keine so intensiven Reflexe wie das kubische Ag, und das ist die Hauptursache, weswegen schon ein Überschuss von 1,5 At% Ag — d. h. ca. 4 Gewichts % Ag in der Mischung — Ag-Linien zum Vorschein bringt, wogegen wenigstens 10 At% Te-Überschuss, d. h. ca. 16 Gewichts % Te, in der Mischung nötig sind, um Te-Linien neben denen von $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ erscheinen zu lassen. Natürlich bleibt hier noch die Möglichkeit, dass der „verborgene“ Te-Bereich in Wirklichkeit gar nicht so gross ist, sondern dass sich das Te unter bestimmten Bedingungen teilweise in $\alpha\text{-Ag}_{12}\text{Te}_7$ löst. Die Realität dieser Möglichkeit wird aber von der Tatsache in Abrede gestellt, dass sich die Gitterkonstanten von $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ bei Austausch der kleineren Silberatome durch die grösseren Telluratome nicht verändern.

$\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$.

Die kristallographischen Daten in der Literatur über $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ oder richtiger über dessen in der Natur vorkommende Varietät — das Hessit — sind, wie wir früher gesehen haben, so widersprechend, dass man daraus keinen Anhaltspunkt für die Strukturbestimmungen finden kann. Hessit ist in alle Kristallsysteme eingeordnet worden — vom kubischen bis zum triklinen.

Theoretische Erwägungen über die zu erwartende Struktur, ausgehend von der Elektronenverteilung und den Atomradien,

bringt M. L. Huggins¹. Infolge der seinerzeit noch ungenügenden Kenntnis der Atomradien nimmt er für Ag — 1,60 Å und für Te — 1,23 Å an² und kommt nach diesen irrtümlichen Werten zu dem Schluss, dass die einzig mögliche Struktur die Fluoritstruktur ist.

Mit der experimentellen Bestimmung der Struktur von α -Ag₂Te haben, wie ich gehört habe, mehrere Laboratorien begonnen, haben aber nach den orientierenden Versuchen wieder davon Abstand genommen, da sehr wenig Aussicht auf Erfolg bestand. Über seine Versuche in dieser Richtung veröffentlicht L. Ramsdell³ einige Zeilen, wo er meint, die Struktur könnte orthorhombisch sein. Ausführlicher beschreibt seine Versuche L. Tokody⁴, welcher mit Cu_k- und Fe_k-Strahlung Dreh- und Pulveraufnahmen gemacht und dabei zusammen 34 messbare Reflexe erhalten hat. Aus ihnen errechnet er die monokline Gitterzelle mit: $a = 5,98$, $b = 6,31$, $c = 5,56$ Å, $\beta = 75^\circ 02'$ und $n = 3$. Zwei Jahre später behauptet er aber auf Grund desselben Beobachtungsmaterials, dass die richtige Gitterzelle sei⁵: $a = 6,57$, $b = 6,14$, $c = 6,10$, $\beta = 61^\circ 15'$ und $n = 3$. Wenn man die in seiner ersten Veröffentlichung gebrachten $\sin^2\theta$ Werte, deren Genauigkeit er nur bis ± 6 auf dritter Stelle angibt, näher betrachtet, so wird es klar, dass diese Angaben bei einer so verwickelten Struktur wie der vorliegenden weder eine reale Indizierung noch eine Strukturbestimmung überhaupt zulassen.

Die Pulveraufnahmen, die ich von den in der früher beschriebenen Weise hergestellten Präparaten mit gewöhnlichen Rundkamas und mit Straumanisschen Präzisionskamas⁶ mit Cu_k-Strahlung und zuletzt mit Phragménischen fokussierenden Kamas mit Cr_k-Strahlung gemacht habe, waren alle sehr linienreich. So waren sogar auf den mit langwelliger Cr-Strahlung gemachten Diagrammen über 100 messbare Linien vorhanden (Vgl. Tab. 3.). Die eindeutige Indizierung dieser linienreichen Diagramme, ohne sogar das Kristallsystem zu kennen, war sowohl

¹ M. L. Huggins, Phys. Rev. II. 21, 211. 1923.

² M. L. Huggins, Phys. Rev. II. 21, 205. 1923.

³ L. S. Ramsdell, Amer. Miner. 10, 289. 1925.

⁴ L. Tokody, Zs. f. Krist. (A) 82, 154. 1932.

⁵ L. Tokody, Zs. f. Krist. (A) 89, 416. 1934.

⁶ M. Straumanis & A. Jeviš, Zs. f. Phys. 98, 461. 1936.

graphisch wie auch numerisch nach der Rungeschen¹ Methode unmöglich. Für die Rungesche Methode reicht die Genauigkeit der Glanzwinkelmessungen nicht aus, denn diese kann man bei den vorhandenen Legierungen nur bis zu ± 1 bis ± 5 Einheiten der vierten Stelle für $\sin^2\vartheta$ Werte erlangen. Die Anwendung dieser Methode setzt aber die Kenntnis der um eine ganze Größenordnung genaueren $\sin^2\vartheta$ Werte voraus, um so mehr, als die ersten sichtbaren Reflexe nicht in der ersten Ordnung von den Flächen ($h00$) herkommen, sondern von einer höheren Ordnung sind, oder sogar von den Flächen (hkl) sind. Die Straumanische Präzisionsmethode, die bei guten Präparaten wirklich die hier geforderte Genauigkeit zu erreichen ermöglicht, ist ebenfalls unbrauchbar, da es nicht möglich ist, aus Ag_2Te überhaupt ein solches Pulverpräparat zu bekommen, dessen Kriställchen genügend spannungs- und deformationsfrei sind, um die nötigen scharfen Linien zu erhalten. Das ist dadurch bedingt, dass es bisher nicht gelungen ist, $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ primär herzustellen, sondern immer nur $\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$; und bei der Umwandlung in $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ bei ca. 140°C entstehen infolge von grossen Umlagerungen im Kristallgitter Deformationen bei den neu wachsenden $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ -Kriställchen, und die niedere Temperatur lässt ein Verschwinden dieser Deformationen durch Rekristallisation nicht mehr zu. Die Verbreiterung der Linien ist infolge von inneren Spannungen und Deformationen so gross, dass beim Arbeiten mit Cu-Strahlung bei Rundkameras im Bereiche von $\vartheta > 70^\circ$, wo die Zahl der Linien schon sehr hoch ist, keine Auflösung der einzelnen Linien mehr möglich ist. Etwas hilft hier die Benutzung von längerwelliger Strahlung.

Die genaue Ausmessung der Filme wird durch die starke Grundschwärzung, die von der Fluoreszenzstrahlung des Te herührt, erschwert. Die mittlere Wellenlänge der Te L-Serie ist, wie bekannt, $3,29\text{ \AA}$, und somit erregt die Cr_k -Strahlung mit ihrer Wellenlänge $2,29\text{ \AA}$ noch genügend die erstere; die L-Serie aber wird von der in der Kamera befindlichen Luft nur teilweise absorbiert.

Da sich die Pulverdiagramme sonst nicht indizieren lassen, bleibt nur übrig zu versuchen, Einkristalle aus der Verbindung

¹ C. R u n g e, Phys. Zs. 18, 509. 1917.

zu erlangen, um aus deren Messung auf optischem und röntgenographischem Wege der Lösung der Frage allmählich näherzukommen. Im vorliegenden Fall sind die Aussichten auf Erbeutung von Einkristallen sehr fraglich, liegt doch die Umwandlungstemperatur von Ag_2Te unbequem niedrig — bei 140°C , sodass man bei der thermischen Herstellung der Legierung immer die β -Modifikation bekommt. Bei der Temperatursenkung gibt es aber keine Mittel, den Umwandlungsprozess so zu leiten, dass dabei genügend grosse und voneinander trennbare Einkristalle entstehen. Die sog. „nassen Methoden“ zur Herstellung der Verbindung durch die Reaktion zwischen den Ag und Te enthaltenden Lösungen, wie das z. B. Hall und Lenher¹, Tibbals² und Bruke³ getan haben, geben zwar wegen der niedrigen Temperatur das primäre α - Ag_2Te , jedoch in einer Form, die selbst bei Pulvermethoden für die röntgenographische Untersuchung unbrauchbar ist.

Was im Laboratorium unerreichbar ist, kann aber der Natur während der grossen geologischen Zeitspannen gelingen. Ag_2Te kommt in der Natur, wie wir früher sahen, an vielen Stellen z. B. in Sibirien, Rumänien, Kanada in genügend reiner Form unter dem Namen Hessit vor, oft als äusserlich schöne Einkristalle. Hier darf man hoffen, dass wenigstens ein Teil davon primär in α -Modifikation entstanden oder in den ungeheuren Zeitspannen zu deren Einkristallen ausgewachsen ist. Deswegen wurden von der mineralogischen Spezialfirma Dr. Krantz in Bonn zwei Hessitkristalle, die nach Angabe der Firma aus Botes in Rumänien stammten, bezogen. Die Aussenflächen der Kristalle, deren Grösse ca. $3 \times 5 \times 15$ resp. $4 \times 6 \times 8$ mm³ betrug, waren nicht optisch reflektierend noch rein ausgebildet. Deshalb war die optische Formenmessung undurchführbar. Doch erinnerten die Kristalle stark an monokline Prismen. Aus diesen Kristallen vorsichtig orientiert ausgeschnittene Stückchen gaben bei Drehaufnahme statt diskreter Punkte völlig stetige Pulverlinien, was zeigt, dass diese Kristalle aus lauter ungeordneten Mikrokriställchen bestehen.

¹ R. D. Hall & V. Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 918. 1902.

² C. A. Tibbals, Bull. Univ. Wisconsin, 274, 1909.

³ A. Bruke, Rec. Trav. Chim. Pays-Pas, 45, 471. 1924.

Das natürliche Hessit half so zu einer Strukturbestimmung nicht weiter. Doch bewiesen die Pulveraufnahmen von aus den Kristallen ausgeschnittenen „Drähten“ und von aus den Kristallen hergestellten Pulvern, die mittels der Straumanisschen und der Phragménischen Methode hergestellt wurden, die völlige strukturelle Identität des Hessits mit der auf thermischem Wege hergestellten Verbindung Ag_2Te . Die Diagramme beider fallen in den Linienlagen wie in ihren Intensitäten völlig zusammen.

Künstlich α - Ag_2Te -Einkristalle zu züchten, ist unmöglich, doch gelingt es, diese in der β -Modifikation zu erhalten. Für die α -Modifikation darf man hoffen, dass die α -Kristalle bei der polymorphen Umwandlung nicht beliebig entstehen, sondern dass sie in bestimmten rationalen Lagen zu den ursprünglichen β -Kristallen liegen. Wenn die primären Kristalle dabei nicht zu gross sind, kann es vorkommen, dass die Zahl dieser Lagen klein bleibt, bestenfalls vielleicht nur zwei oder drei. Ein solcher Komplex von in bestimmter Lage zueinander stehenden Kristallen kann bei den röntgenographischen Untersuchungen zuweilen mit Erfolg den reinen Einkristall vertreten. In diesem Fall sind die Röntgendiagramme natürlich kompliziert und bestehen aus der Überlagerung von den den einzelnen Lagen entsprechenden einfachen Diagrammen. Wenn aber die einzelnen Lagen genügend rationell zueinander stehen, kann es gelingen, die erhaltenen Diagramme in ihre Komponenten für die einzelnen Lagen zu zerlegen.

Die Verbindungen von Silber mit Tellur stellte als erster Margottet¹ dar. Zu diesem Zweck leitete er Te-Dämpfe über das bis zur Rotglut erhitzte Ag. Als Resultat erhielt er meistens zusammengewachsene, aber leicht trennbare Oktaeder mit den Flächenwinkeln $109^{\circ}28' \pm 1'$. Ihre Zusammensetzung war: 62,13 Gewichtsteile Ag und 36,80 Gewichtsteile Te, was der Verbindung Ag_2Te sehr nahekommt. Analog, aber mit vervollständigter Apparatur² und quantitativ sehr genau (bis 0,001%) stellte Hönigschmid³ dieselbe Verbindung zwecks Atomge-

¹ J. Margottet, Ann. scient. de l'Ecole Norm. Supér. II, 8, 247. 1879.

² O. Hönigschmid u. R. Sachtleben, Zs. f. anorg. Chem. 195, 221. 1931.

³ O. Hönigschmid, Zs. f. anorg. Chem. 214, 281. 1933.

wichtsbestimmung des Te her. Das Ergebnis waren wiederum gut ausgebildete Oktaeder.

Ich fing mit der Kristallzüchtung nach der Hönigschmid'schen Methode an, mit dem zweckentsprechenden Unterschied — nur gut ausgebildete Kristalle zu erhalten und nicht alles Ag quantitativ in Ag_2Te zu verwandeln, — dass ich eine etwas umgeänderte Apparatur benutzte. Um den Kristallwachstum von Anfang an zu verfolgen und danach richtig leiten zu können, musste die ganze Apparatur mitsamt den erforderlichen elektrischen Öfen aus einem durchsichtigen Material hergestellt werden, wozu sich nur Quarzglas eignete. Da Wägungen der Produkte nicht nötig waren, wurde das Reaktionsrohr unzerlegbar

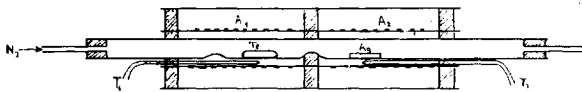


Fig. 4. Einrichtung zur Kristallzüchtung unter dem Schutzgas.

gewählt, und die ganze Apparatur erhielt die auf Fig. 4 dargestellte Gestalt. Das Reaktionsrohr (9 mm Φ , 30 cm lang) erhielt zwei Einschnürungen zum Festhalten des flüssigen Te, während Ag und die entstehenden Kristalle in festem Zustand bleiben und deswegen der Festhaltungsmassnahmen nicht bedürfen. Die elektrischen Öfen A_1 und A_2 sind aus $0,1 \times 1,0$ mm Chromnickeldraht auf eine gemeinsame Quarzglasröhre von 15 cm Länge, 15 mm Φ gewickelt, wobei der zwischen je zwei Windungen gelassene Zwischenraum von 2 mm das Betrachten der Reaktion im Rohrinern ermöglicht. Als Aussendeckung der Öfen dient ein Rohr aus Supremaxglas von 40 mm Durchmesser. Das Ganze wird durch Asbestringe zusammengehalten und in zwei Hälften geteilt. Zur Verfolgung der Temperaturen sind in die unmittelbare Nähe von Ag und Te zwischen den Öfen und dem Reaktionsrohr zwei Thermoelemente Te_1 und Te_2 eingeführt.

Nachdem die kompakten, je einige Gramm wiegenden Ag- und Te-Stückchen in das Reaktionsrohr eingeführt und dieses mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff aus einer Stahlflasche gefüllt war, wurden die Öfen soweit erhitzt, dass sich Te bei 450° — 470° (flüssig) und Ag bei 500° — 550° C befanden. Die erforderliche Heizstromstärke bei der benutzten Einrichtung war 0,8—1,2 Amp. Wenn dann der Stickstoffstrom mit einer

Stärke von 0,2—0,5 l pro Stunde durch das Reaktionsrohr durchgeleitet wurde, trug dieser den langsam entstehenden Tellurdampf zum Silber, an dessen Oberfläche dann oktaedrische Kristalle zu wachsen anfangen. Zur regelmässigen Bildung dieser Kristalle ist die richtige Einstellung der Temperaturen und des Stickstoffstromes sehr massgebend. Bei zu schnellem Wachsen der Kristalle (höhere Temperaturen und stärkerer N_2 -Strom) bleiben diese nicht getrennt, sondern wachsen meistens mit den Spitzen bis zu zehn Stück zusammen, und die Aussenflächen entwickeln sich nicht glatt, sondern stufenförmig. Unter den obengenannten Bedingungen bedeckte sich die ganze Oberfläche des Silberstückes ($0,5 \text{ cm}^2$) in 24 Stunden mit Kriställ-

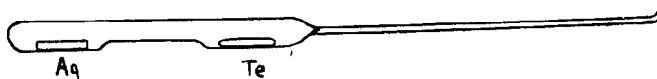


Fig. 5. Einrichtung zur Kristallzüchtung im Hochvakuum.

chen. Darunter befanden sich aber nur drei oder vier solche, die eine zweckentsprechende Grösse ($0,3\text{--}1 \text{ mm}$) hatten, bei denen alle Flächen richtig ausgebildet waren, und die mit den anderen Kristallen oder dem Silberstück leicht trennbar nur an einer Ecke zusammengewachsen waren.

Bevor man die Kristalle sich abkühlen liess, schaltete man die Heizung des Ofens A_1 aus, sodass Te erstarrte und damit dessen Dampfbildung beendet wurde. Die Temperatur des Ofens A_2 wurde dagegen noch um $10\text{--}20^\circ$ erhöht, und 2—6 Stunden so gehalten, um den Kristallen die Möglichkeit zu geben, sich zu homogenisieren, denn die Oberflächen können gleich nach Beendigung der Tellurierung etwas mit Te übersättigt sein, und es braucht einige Zeit, damit die Kristalle durch Ag-Zunahme völlig gleichmässig werden. Die Bildung der Verbindung $Ag_{12}Te_7$ braucht man dabei nicht zu befürchten, denn die Temperatur liegt ja mehr als 100° über deren Existenzgrenze. Auch kann kein Te-Überschuss in den Kristallen, die noch die geringste Bindung mit Ag haben, bleiben, denn Te hat bei dieser Temperatur eine grosse Affinität zu Ag, und die Wanderungsgeschwindigkeit der Ag-Atome ^{1, 2} ist ebenfalls gross.

¹ G. v. Hevesy, Zs. f. Elektrochem. 34, 463. 1928.

² G. v. Hevesy u. W. Seith, Zs. f. anorg. Chem. 180, 150. 1929.

Eine solche Kristallzüchtungsmethode ist, wenn sie den Wachstumsverlauf auch leicht verfolgen und regulieren lässt, dennoch wegen der Notwendigkeit des Schutzgases (z. B. N_2) umständlich. Da Te bei höheren Temperaturen gegen Sauerstoff sehr empfindlich ist, muss das Schutzgas sehr sorgfältig gereinigt und getrocknet werden, um die flüssige Te-Oberfläche auch während vieler Stunden metallisch rein zu erhalten. Deshalb wurde, um Kristalle im Vakuum zu züchten, eine einfachere Methode ausgearbeitet, die keine speziellen Einrichtungen erforderte. Ag und Te wurden in eine Röhre aus schwerschmelzendem Glas eingeführt, die die auf Fig. 5 gezeigte Form hat. Die Masse des Rohres waren: 8—20 mm im Durchmesser und 8—15 cm in der Länge. Das Rohr wurde mittels einer Diffusionspumpe unter Berücksichtigung aller Regeln der Vakuumtechnik soweit wie möglich evakuiert und dann abgeschmolzen. Bei meinen Versuchen zeigte ein Kontrollvakuummeter vor dem Abschmelzen ein Vakuum von unter 0,001 mmHg an.

Ein solches Rohr kann man jetzt in jeden gewöhnlichen röhrenförmigen horizontalen Laboratoriumsofen von passender Grösse so einführen, dass das Ende mit Te dem Aussenende und das mit Ag der Mitte des Ofens zugewendet ist. Bei den röhrenförmigen Öfen sinkt die Temperatur immer zu den Enden hin, und so kann man durch mehr oder weniger tiefes Einführen des Rohres in den Ofen immer eine solche Stellung finden, wo die Temperaturen gleichzeitig für Ag und Te passend sind. Natürlich muss die Temperaturverteilung im Ofen bei verschiedenen Heizstromstärken vorher bestimmt sein. Um die Einführung des Kristallisationsrohres in die richtige Stellung und die nachherige Verschiebung zu erleichtern, empfiehlt es sich, dessen Te-seitiges Ende ausserhalb der Abschmelzstelle zusammenzulassen und zu einem ca. 2 bis 3 mm dicken und 15 cm langen Glasstab als Handhabe auszuziehen. Erst eine solche Handhabe ermöglicht die einfache und leichte Benutzung von gewöhnlichen Laboratoriumsofen. Da die Widerstandsöfen keiner ständigen Aufsicht bedürfen, ist es möglich, den Kristallisationsverlauf sehr langsam zu wählen — z. B. 100 oder noch mehr Stunden, was seinerseits die Entstehung von regelmässiger ausgewachsenen Kristallen begünstigt. Um gegen Ende der Kristallisation die weitere Entwicklung von Tellurdämpfen zu unterbinden, braucht man nur das Kristallisationsrohr bis zum Ofenende zu schieben, wo Te

erstarrt, und zugleich den Heizstrom etwas zu vergrössern, um die Kristalle endgültig zu homogenisieren. Hier kann man zwar das Kristallwachstum nicht mehr mit dem Auge verfolgen, aber bei der genauen und leichten Reproduzierbarkeit der Bedingungen — es fehlt ja das fließende Schutzgas — kann man stattdessen mehr Vorversuche anstellen und doch bessere Resultate mit weniger Mühe und Materialvergeudung erreichen.

Wenn man das Kristallisieren irgendeiner anderen Verbindung durchführen will, oder wenn aus irgendeinem anderen Grund die direkte Verfolgung des Kristallisationsprozesses wünschenswert erscheint, dann kann man natürlich bei dünneren Kristallisationsröhren den gleichen durchsichtigen zweiteiligen Quarzofen, welcher beim Arbeiten mit dem Schutzgas in Gebrauch war, gebrauchen. Die Brauchbarkeit des durchsichtigen Ofens reicht jedoch nur bis zu ca. 700° C, da bei noch höheren Temperaturen das Leuchten der Heizwicklung die genaue Betrachtung des Ofeninneren sowieso verhindert.

Ihrem Äusseren nach differierten die im Stickstoff gezüchteten Kristalle fast gar nicht von denen im Hochvakuum gezüchteten. Strukturell erwiesen sie sich nach den röntgenographischen Aufnahmen als völlig identisch mit der Legierung in der atomaren Zusammensetzung 2:1 und dem Hessit. Das Material für die Röntgenaufnahmen wurde unter dem Mikroskop sorgfältig ausgesucht, wobei nur gute, mit scharfen Kanten ausgebildete Kristalle zur Verwendung gelangten. Diese wurden im Achatmörser zerkleinert und aus diesem Pulver vor, wie auch nach der Rekristallisation, Aufnahmen gemacht.

Da die Ag_2Te -Kristalle nicht genügend spröde sind, um im Mörser gut zerkleinert werden zu können, galt es, so kleine Kristalle zu züchten, dass diese selbst ein genügend feines Pulver ausmachten. Zu diesem Zweck wurde in das Kristallisationsrohr, dessen untere Seite diesmal platt gedrückt war, statt eines massiven Silberstücks eine hauchdünne Schicht feinen Silberpulvers eingeführt in der Hoffnung, dass aus jedem Silberkörnchen ein Kriställchen auswächst. Diese Methode führte aber zu keinem Ergebnis. Wenn man die Tellurierung bis zu Ende geführt und dann das überschüssige Tellur durch Erhitzen bei 600° C hat ausdestillieren lassen (hier gibt es ja kein freies Silber mehr, welches den Te-Überschuss binden könnte), so wächst

die Mehrzahl der feinen Kriställchen immer zu grösseren (einige Zehntel Millimeter) Stückchen zusammen.

Die ausgewählten, äusserlich schön oktaedrischen Kristalle, die vermutlich aus einfach orientierten α -Mikrokriställchen bestehen, zeigen auf den Laueaufnahmen kubische Symmetrie $O_h - m\bar{3}m$. Bei der Aufnahme für Tafel IV, 1 war die Primärstrahlrichtung perpendicular zur Würfelfläche, d. h. $\{100\}$. Hier kann man die vierzählige Symmetrieachse deutlich sehen. Bei der Aufnahme für Tafel IV, 2 war die Primärstrahlrichtung $[110]$. Diese Aufnahme zeigt auch tatsächlich eine zweizählige Symmetrieachse. Dasselbe Bild erhält man immer, einerlei welche von den Kubuskanten resp. Flächen man zur Aufnahme richtung wählt. Diese höchste kubische Symmetrie kann aber auch nur vorgetäuscht sein, wenn die den Oktaeder bildenden Mikrokristalle selbst gar nicht kubisch sind, sondern tetraedrisch oder orthorhombisch, und wenn deren Kanten parallel zu den Primärkubuskanten stehen. Dabei müssen die Richtungen der c -Achsen statistisch auf alle drei Achsenrichtungen des Primärkubus verteilt sein. In einem solchen Fall gibt die Überlagerung von Symmetriebildern $D_{4h} - 4/m\bar{3}m$ oder auch $V_h - m\bar{3}m$ nach Drehung immer um 90° dasselbe Lauebild $O_h - m\bar{3}m$ wie ein einziges wirklich kubisches Kristall. Da auf den Lauebildern keine zufällig gelagerten Reflexe zu sehen sind, ist die Behauptung, dass wenigstens die ausschlaggebende Mehrzahl der Mikrokristalle mit ihren c -Achsen parallel zu den Primärkubuskanten orientiert ist, berechtigt.

Auf den Drehkristallaufnahmen (Tafel IV, 3) sind die Punkte lang ausgezogen — das bedeutet: die Mikrokristalle liegen nicht genau parallel zu den Kubuskanten, sondern ihre Richtungen schwanken bis zu 1° um diese. Die Schichtlinien bei der Drehung um die primäre Kubuskante $[100]$ zerfallen in Triplets, sodass zugleich faktisch drei Schichtliniensysteme vorhanden sind. Aus diesen berechnet sich die Identitätsperiode für jedes System zu: $J_a = 13,0 \text{ \AA}$, $J_b = 12,7 \text{ \AA}$ und $J_c = 12,2 \text{ \AA}$. Alle mit einer Genauigkeit von nur $\pm 0,4 \text{ \AA}$, denn die ausgezogenen Punkte erlauben keine genaue Messung ihrer Lagen. Es scheint, dass man es wirklich mit orthorhombischen Kristallen, die sich von den kubischen nicht viel unterscheiden, zu tun hat. Wegen der viel zu geringen Genauigkeit der gefundenen Gitterkonstanten-

Tabelle 3.

 α -Ag₂Te. $C_{K\alpha}$ -Strahlung. ϑ = Glanzwinkel.

Nr.	$\sin^2 \vartheta$	I	Nr.	$\sin^2 \vartheta$	I	Nr.	$\sin^2 \vartheta$	I
Innere Kamera:			37	0.2926	st	62	0.5770	sss
			38	3160	s	63	5862	sss
1	0.0884	sss	39	3206	m	64	6050	sss
2	0939	sss	40	3250	sss	65	6109	sss
3	0971	sss	41	3292	ss	{67	6275	st
4	1036	ss	42	3439	s	{68	6291	m
5	1076	ss	43	3469	sss	69	6354	ss
6	1141	ss	44	3536	m	{70	6414	ss
7	1170	ss	45	3639	ss	{71	6425	sss
8	1200	sss	46	3719	sss	{72	6508	ss
9	1214	s	47	3808	s	{73	6530	sss
10	1302	st	48	3866	sss	{74	6588	sss
11	1329	sss	49	3912	ss	{75	6615	sss
12	1404	s	50	3972	s	{76	6645	ss
13	1455	s	51	4180	st	{77	6669	sss
14	1470	st	52	4252	sss	{78	6718	m
15	1577	sst	53	4368	ss	{79	6738	s
16	1604	ss	54	4584	m	{80	6771	st
17	1699	st	55	5126	m	{81	6794	s
18	1803	m	56	5223	m	{82	7287	m
19	1889	sss	57	5265	s	{83	7307	s
20	2013	ss	58	5357	s	{84	7662	m
21	2054	m	59	5410	sss	{85	7684	s
22	2148	ss	60	5572	sss	{86	7725	m
23	2183	ss	61	5625	s	{87	7750	s
24	2186	s	62	5774	ss	{88	7980	m
25	2270	s	63	5860	ss	{89	8003	s
26	2317	ss	64	6052	ss	90	8032	sss
27	2370	s	65	6112	sss	{91	8323	ss
29	2414	s	66	6188	ss	{92	8347	sss
30	2432	m	67/8	6290	st	{93	8400	m
31	2482	sst	69	6360	ss	{94	8428	m
32	2591	st	70/1	6420	ss	{95	8537	s
33	2605	m	72	6505	sss	{96	8564	ss
			74	6590	ss	{97	8663	sss
Mittlere Kamera:			75	6620	ss	{98	8684	sss
28	0.2393	ss	76/7	6663	ss	99	8898	sss
30	2436	st	78/9	6728	m	{100	9296	m
31	2486	sst	80/1	6785	st	{101	9126	s
33	2606	ssst				102	9356	sss
34	2747	st	Äussere Kamera:			103	9529	sss
35	2802	s	60	0.5568	sss			
36	2869	sst	61	5622	s			

werte reichen diese nicht zur Auswertung der Pulverdiagramme aus.

Auf den Weissenbergaufnahmen sind die Punkte noch mehr ausgezogen, was bei der ungenauen Orientierung zu erwarten ist.

Deswegen kann man diese selbst in die Teildiagramme nach den Orientierungsrichtungen der Mikrokristalle nicht mehr zerlegen. Soviel kann man jedoch herauslesen, dass man es mit orthogonalen Kristallen zu tun hat, was uns in der Annahme von orthorhombischen Kristallen nochmals bestärkt.

Die Pulverdiagramme, die bisher unindiziert geblieben und deren Messungsergebnisse in Tabelle 3 zusammengefasst sind, sind von mir im Chemischen Laboratorium der Stockholmer Hochschule mit den P h r a g m é n s c h e n ¹ fokussierenden Kameras gemacht worden. Die Kameras waren mit NaCl bei Benutzung von Fe_k und Ni_k-Strahlung kalibriert, wobei als Kubuskante für NaCl $a = 5,6284 \text{ \AA}$ und die Wellenlängen für Ni: $a_1 = 1,6545 \text{ \AA}$, $a_2 = 1,6584 \text{ \AA}$, $\beta = 1,4970 \text{ \AA}$; für Fe: $a_1 = 1,9323 \text{ \AA}$, $a_2 = 1,9365 \text{ \AA}$ angenommen wurden. Alle Aufnahmen sind mit Cr_k-Strahlung ($\bar{a} = 2,2863$, $a_1 = 2,2850$, $a_2 = 2,2889$ und $\beta = 2,0806 \text{ \AA}$) bei 10 mA und 25 kV mit 6—75-stündigen Expositionen gemacht. Die Daten sind Mittelwerte aus je zehn Filmen, die von verschiedenen Legierungen gemacht worden sind. Für jeden Bereich sind drei verschiedene Kameras benutzt worden. Die Genauigkeit von $\sin^2\vartheta$ ist $\pm 0,0001$ — $0,0004$. Die den a_1 - und a_2 -Linien gehörenden Werte sind mit Klammern zusammengefasst.

β -Ag₂Te.

Die β -Modifikation ist vorhanden in dem Temperaturbereich von 140° bis 958° C, d. h. bis zum Schmelzpunkt. Bei der thermischen Herstellung der Verbindung Ag₂Te scheidet sich die β -Modifikation primär aus. Da bei der Abkühlung unter den Umwandlungspunkt die äussere Form der Kristalle, ungeachtet der inneren Umlagerungen unverändert bleibt, ist es leicht, aus den optischen Messungen der äusseren Formen die Kristallklasse zu bestimmen. Sie erweist sich als kubisch, was schon M a r g o t t e t ² bemerkt hat. Bei den von mir gemäss der bei der

¹ A. Westgren, Transact. Amer. Inst. of Mining and Met. Engin. New-York Meeting, Febr. 1931.

² J. Margottet, loc. cit.

α -Modifikation beschriebenen Weise gezüchteten Kristallen ist die Hauptform $\{111\}$. Nur selten sind die Kubusflächen $\{100\}$ vorhanden, aber auch dann bleiben die Oktaederflächen immer der Grösse nach in dem Übergewicht. Die Kristalle wachsen mit den Flächen $\{100\}$ aneinander und bilden dann oft lange, gezähnte „Säulen“.

Die Struktur dieser Hochtemperaturmodifikation ist von P. Rahlfs¹ in Göttingen bestimmt worden. (Ich spreche von β -Modifikation, entgegen der Rahlfs'schen Bezeichnungsweise, um diese Bezeichnungsweise mit der bei $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ in Einklang zu bringen, denn es gibt leider bisher für die Reihenfolge der Modifikationen keine einheitliche Bezeichnungsweise.) Rahlfs findet für die Hochtemperaturmodifikation eine flächenzentriert kubische Gitterzelle mit $a = 6,572 \pm 0,010 \text{ \AA}$ und $n = 4$. Da er mit Cu_k -Strahlung nur 6 messbare Reflexe erhalten hat, wobei der äusserste von diesen nur bei $\vartheta = 37,5^\circ$ liegt, reichen seine Daten zur endgültigen Festlegung der Atomlagen eigentlich nicht aus, obwohl er Vorschläge dazu gemacht hat. Auch kann man aus seiner Arbeit nicht ersehen, ob seine Präparate aus reinem Ag_2Te bestanden haben, oder einen bedeutenden Te-Überschuss enthielten, was man nach der Beschreibung der Herstellungsweise der Verbindung vermuten kann, denn wenn man auf Ag-Pulver Te-Dämpfe einwirken lässt, kann man in der ganzen Masse eine reine Verbindung nur dann erhalten, wenn man Ag zuerst mit Te übersättigt und danach dessen Überschuss im Hochvakuum bei 500—600° C abdestilliert.

Ich versuchte, von der Verbindung, die schon die genaue Zusammensetzung hatte, bei 250° C bessere Pulveraufnahmen zu machen, als Rahlfs das gelungen war, musste mich aber aus Mangel an einer eigens für diesen Zweck abgestimmten Temperatorkamera mit ebenso mangelhaften Filmen begnügen. Die Westgrensche² Hochtemperaturkamera mit direkter Heizung, welche ich in Tartu gebaut habe, und welche für drahtförmige Präparate bestimmt ist, liess von Ag_2Te überhaupt keine Röntgenaufnahmen bei höherer Temperatur machen, denn die aus Ag_2Te durch Aussägen oder durch Einsaugen der Schmelze in

¹ P. Rahlfs, Zs. f. phys. Chem. (B) 31, 179—184. 1936.

² A. Westgren u. G. Phragmén, Zs. f. phys. Chem. 102, 1. 1922.

Quarzkapillaren hergestellten Drähte krümmten sich infolge der bei Temperaturerhöhung eintretenden Umkristallisierung und zerbrachen. Ebenso war die mir in Göttingen zur Verfügung stehende Siemenssche¹ Vakuunkamera mit indirekter Heizung für drahtförmige Preparate konstruiert und brachte von meinen Preparaten nur unbrauchbare Filme.

Versuche, die β -Modifikation durch Abschrecken auch bei niederen Temperaturen aufzubewahren, sind erfolglos — selbst die von 1000° C in Eiswasser abgeschreckte Legierung gab bei Zimmertemperatur immer Röntgendiagramme der α -Modifikation.

α -Ag₁₂Te₇.

Die Niedertemperaturmodifikation von Ag₁₂Te₇ ist beständig unter 408° C, und α -Ag₁₂Te₇ enthalten alle Ag-Te Legierungen mit 66—0. At% Ag-Gehalt, ob zusammen mit Ag₂Te, in reiner Form (bei 63,2 At% Ag), oder zusammen mit Te. Die als Legierung in der früher beschriebenen Weise hergestellte Verbindung gab, ebenso wie Ag₂Te, sehr linienreiche Pulverdiagramme; mit Cr_k-Strahlung konnte man weit über 100 messbare Linien erhalten. Die direkte Indizierung dieser Diagramme gelang nicht, da es sich herausstellte, dass sie jedenfalls nicht einem kubischen Kristall angehören.

Einkristalle direkt aus der Schmelze mit dem Atomverhalt- nis 12:7 zu züchten, ist nicht möglich, da die Verbindung peritektisch durch Reaktion zwischen dem festen Ag₂Te und der flüssigen Schmelze entsteht. Aus dem thermischen Diagramm wissen wir, dass in dem Bereich mit 44—36 At% Ag-Gehalt aus der Schmelze primär α -Ag₁₂Te₇ auskristallisiert. Es scheint, als ob man die Schmelze mit der obengenannten Zusammen- setzung nur so weit abzukühlen braucht, bis die Kristallisation beginnt; dann lässt man die Kristalle bis zur gewünschten Gros- se wachsen und zieht sie aus dem flüssigen Eutektikum heraus. In Wirklichkeit ist das aber nicht ausführbar. Man muss die Schmelze vollständig erstarren lassen, und erst dann kann man

¹ R. Berthold u. H. Böhm, Metallwirtsch. II, 567. 1932.

die Kristalle aus dem Regulus herausbekommen. Das sollte am besten auf chemischem Wege erfolgen, um jegliche innere Spannungen zu vermeiden. Dazu braucht man aber ein Lösungsmittel für Te, das auf die Verbindung $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ nicht einwirken darf. Als Lösungsmittel für Te kommt nur siedendes HNO_3 oder dessen Mischung mit HCl in Betracht. Beide aber lösen die Verbindung ebenso gut wie das reine Te. Als einzige Möglichkeit bleibt die mechanische Trennung. Diese muss aber sehr sorgfältig vorgenommen werden, um die Spannungen und Deformationen in engen Grenzen zu halten. Hier hilft die grosse Sprödigkeit der Legierung und die leichte Spaltbarkeit der Kristalle in einer Richtung. Wenn man die Schmelze genügend schnell — mindestens 10^0 C pro Sekunde — von nur einer Seite abkühlt, bekommt man ein Regulus, welches im Eutektikum 0,01—0,1 mm dicke und bis 2 mm breite, fast gleichgerichtete Einkristallblättchen enthält (vgl. Tafel II, 2), die man mechanisch, ohne sie viel zu deformieren, ausbrechen kann. Wenn die Abkühlung langsamer erfolgt, werden die $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ -Blättchen grösser — ich habe solche bis 1,0 mm Dicke und 8 mm Breite erhalten —, aber diese sind dann nicht mehr Einkristalle, sondern bilden einen Komplex mit den Basen in den verschiedenen Richtungen zusammengewachsener kleinerer Kriställchen, wie man auf den Schliften unter dem Polarisationsmikroskop feststellen kann.

Die strukturelle Identität dieser Blättchen mit der Legierung $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ wurde bestimmt, indem unter dem Mikroskop eine genügende Anzahl reiner Blättchen ausgesucht, diese pulverisiert und von dem Pulver Röntgenaufnahmen gemacht wurden. Diese Aufnahmen waren völlig identisch mit denen von $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$.

Die blättchenförmigen α - $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ -Kriställchen besitzen nur zwei parallele, optisch reflektierende Flächen — Spaltflächen —, und deswegen können sie in der Röntgenkamera optisch nur in einer Richtung justiert werden. Drehkristallaufnahmen in dieser Richtung, d. h. mit der Drehachse senkrecht zur Spaltfläche, ergeben eine Identitätsperiode von 8,34 Å. Die Weissenbergaufnahmen um dieselbe Drehachse vom Äquator, von der ersten und zweiten Schichtlinie zeigten eine hexagonale Symmetrie und ergaben in der Richtung der a -Achse, die somit in der Blattebene liegt, eine Identitätsperiode von 13,5 Å. Systematische Auslöschungen der Reflexe waren auf den Diagrammen nicht vorhanden.

Die Justierung der Blättchen mit der a -Achse als Drehachse war nur röntgenographisch nach der Näherungsmethode von Kratky¹ möglich, da mir die Justierungseinrichtung nach der Laueschen Methode, welche ein beträchtlich schnelleres Arbeiten ermöglicht, damals fehlte. Drehaufnahmen um die a -Achse geben im Einklang mit den obenerwähnten Weissenbergaufnahmen eine Identitätsperiode von 13,43 Å.

Aus den Weissenbergdiagrammen um die a - und c -Achse kann man für die Kristalle von $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ die Lauesymmetrie $D_{6h} - 6/mmm$ herauslesen. Auf Grund der bekannten Symmetrie und der Näherungswerte für die Gitterkonstanten kann man jetzt die Pulverdiagramme schon fehlerlos indizieren, wenn man in fraglichen Fällen noch die Intensitäten der Reflexe auf den Weissenbergdiagrammen zu Hilfe nimmt. Weiter setzt dann der normale Gang der Gitterkonstanten- und Atomlagebestimmung ein.

In Tabelle 4 sind die Messergebnisse der Pulverdiagramme für die Niedertemperaturphase von $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ zusammengefasst. Diese Diagramme sind mit denselben Einrichtungen wie die für Ag_2Te benutzte in der Röntgenabteilung des Chemischen Laboratoriums der Stockholmer Hochschule aufgenommen. Alle Aufnahmen machte ich mit Cr_k -Strahlung bei 10 mA und 25 kV mit Expositionen von 9—45 Stunden. Die $\sin^2 \vartheta$ Werte sowie die geschätzten Intensitäten sind die Mittelwerte von je sechs Filmen, welche je von einer anderen Legierung gemacht wurden. Für den inneren Bereich wurde eine Kamera, für den mittleren zwei und für den äusseren drei Kameras benutzt. Gemessen wurden die Filme mit der Glasskala. Zur Kontrolle der geschätzten Intensitäten ist je ein Film für jeden Bereich, welcher der Legierung Nr. 45 gehört, mit dem selbstregistrierenden Mikrophotometer von Kipp und Zonen photometriert worden, und die gefundenen Intensitätswerte wurden in der vorletzten Spalte von Tabelle 4 eingeordnet.

Die Gitterkonstanten sind aus den letzten zehn Linien (Nr.Nr. 143, 144, 147, 148, 152, 153, 154, 155, 156, 157), bei welchen keine Kollisionen stattfinden, nach der gewöhnlichen Ausgleichsrechnung berechnet worden, wozu die Sinuse der Glanzwinkel in der Form

$$\sin^2 \vartheta = A(h^2 + k^2 + hk) + C \cdot l^2$$

¹ O. Kratky u. G. Krebs, Zs. f. Krist. (A) 95, 253. 1936.

Tabelle 4.

 α -Ag₁₂Te₇Cr_k-Strahlung.

Nr.	hkl	sin ² θ		λ	Intensität		Δ
		Gemessen	Berechnet		Gesch.	Fotom.	
Innere Kamera							
1	112	0.1010	0.1022	α	m	13	+12
2	301	1041	1053	α	s	12	+12
3	221	} 1100	1112	β	} sss	8	
4	202		1118	α			
5	220	1148	1159	α	m	20	+11
6	112	—	1166	β	—	2	
7	310	1247	1256	α	sss	5	+ 9
8	221	1330	1342	α	s	20	+12
9	003	—	1364	β	—	3	
10	212	1396	1408	α	st	55	+12
11	311	1427	1439	α	s	23	+12
12	400	} 1558	1546	α	} s	28	
13	222		1566	β			
14	302	—	1601	α	—	2	
15	312	} 1636	1646	β	} m	36	
16	003		1647	α			
17	321	1660	1672	β	m	40	+12
18	103	—	1744	α	—	3	
19	320	1827	1836	α	ss	12	+ 9
20	402	} 1882	1886	β	} ssst	86	
21	222		1891	α			
22	231	} 1928	1924	β	} sss	11	
23	113		1937	α			
24	312	1978	1988	α	sst	100	+10
25	500	—	2000	β	—	5	
26	321	2012	2019	α	st	78	+ 7
27	303	2080	2084	β	ss	9	+ 4
28	322	2122	2126	β	ss	5	+ 4
29	330	2156	2160	β	ss	14	+ 4
30	402	} 2278	2278	α	} m	56	
31	412		1286	β			
32	331	} 2316	2312	β	} m	53	
33	213		2323	α			
34	500	} 2411	2415	α	} m	57	
35	004		2425	β			
36	303	2512	2516	α	s	38	+ 4
37	322	2562	2568	α	s	18	+ 6
38	501	—	2598	α	—	2	
39	502	} 2600	2606	β	} m	25	
40	330		2609	α			
Mittlere Kamera							
34	500	} 0.2414	0.2415	α	} m	34	
35	004		2425	β			
36	303	2514	2516	α	s	14	+ 2
37	322	2567	2568	α	s	25	+ 1
39	502	} 2606	2606	β	} m	29	
40	330		2609	α			

Nr.	hkl	sin ² θ		λ	Intensität		A	
		Gemessen	Berechnet		Gesch.	Fotom.		
41	511	—	0.2632	β	—	3		
42	412	2755	2761	α	sst	99	+6	
43	331	2798	2792	α	sst	59	-6	
44	600	}	2880	β	}	—	5	
45	323		2883	β				
46	004	2930	2928	α	st	68	-2	
47	214	—	2955	β	—	6		
48	512	—	3086	β	—	4		
49	502	3145	3147	α	s	24	+2	
50	511	3178	3178	α	s	21	0	
51	600	}	3478	α	}	m	43	
52	323		3483	α				
53	214	3605	3604	α	s	33	-1	
54	413	3672	3676	α	sss	16	+4	
55	512	3725	3727	α	s	32	+3	
56	440	—	3841	β	—	4		
57	521	3952	3951	α	sss	12	-1	
58	503	4065	4062	α	sss	11	-3	
59	314	4186	4184	α	sss	13	-2	
60	334	4587	4585	β	sss	8	-2	
61	440	4637	4638	α	s	29	+1	
62	{ 700 }	}	4735	}	}	ss	16	-1
	530							
63	541	—	5032	β	—	4		
64	604	}	5305	β	}	ss	8	
65	325		5311	5309				β
68	{ 702 }	}	5459	}	}	ss	5	+1
	532							
70	415	—	5470	β	—	7		
71/2	334	5534	5536	α	s	38	+2	
81	630	6080	6080	α_1	s	27	-4	
82	631	6263	6263	α_1	ss	9	0	
83/5	604	}	6406	α	}	st	100	
84/6	325		6409	6410				α
87	434	6494	6495	α_1	ss	17	+1	
89	434	—	6517	α_2	—	3		
91	415	6594	6596	α_1	ss	28	+2	
92	415	—	6619	α_2	—	4		

Ä u s s e r e K a m e r a

64	604	}	0.5310	}	}	s	—	
65	325							
66	523	}	5417	}	}	s	3	-2
67	523							
68	{ 702 }	}	5458	}	}	s	20	+2
	532							
69	{ 702 }	}	—	}	}	s	25	-2
	532							
71	334	5532	5530	α_1	m	25	-2	
72	334	5547	5550	α_2	s		+3	
73	424	}	5633	}	}	ss	31	0
74	424							
75	711	}	5692	}	}	ss	16	-2
76	711							
			5684	α_1				
			5703	α_2				

Nr.	hkl	sin ² θ		λ	Intensität		J
		Gemessen	Berechnet		Gesch.	Fotom.	
77	315	0.5836	0.5824	α_1	} sss	7	-4
78	315		5844	α_2		24	-3
79	713		5927	β	ss	26	-4
80	335		5953	β	s	26	+2
81	630		6078	α_1	ss		0
82	630		6101	α_2	st	100	
83	604	} 6405	6399	α_1	} s		
84	325		6403	α_2			
85	604	} 6424	6420	α_1	} ss	23	
86	325		6425	β			
87	434	} 6492	6495	α_1	} s	37	-1
88	316		6496	α_2			
89	434	—	6517	β	st	88	
90	624	} 6594	6585	α_1	} ss	24	
91	415		6596	α_2			
92	415	—	6619	β	s	36	
93	416	—	7136	α_1	} st		
94	713	7147	7146	α_2			
95	713	} 7176	7170	α_1	} s	36	
96	335		7175	α_2			
97	722	} 7203	7197	α_1	} sss	—	
98	335		7200	α_2			
99	722	} 7228	7221	α_1	} ss	23	-2
100	811		7228	α_2			
101	216	7258	7256	α_1	ss	17	-4
102	216	7284	7280	α_2	ss	27	-1
103	543	} 7533	7532	α_1	} ss	35	
104	543		7557	α_2			
105	444	} 7564	7557	α_1	} ss	11	
106	515		7561	α_2			
107	444	} 7586	7583	α_1	} s	16	-1
108	515		7587	α_2			
109	704	} 7654	7653	α_1	} ss	9	-1
110	534		7680	7679		α_2	
111	705	} 7718	7709	β	} ss	19	
112	535		7725	α_1			
113	633	} 7742	7738	α_1	} s	19	
114	226		7751	α_2			
115	633	} 7770	7761	β	} ss	11	
116	830		7764	α_2			
117	226	7807	7807	α_1	ss	20	0
118	731	7831	7833	α_2	ss	25	+2
119	731	7831	7833	α_1	ss	11	+1
120	316	7834	7835	α_2	sss	11	-2
121	316	7863	7861	α_1	} ss	41	
122	516	7945	7936	α_2			
123	624	} 7968	7943	β	} m	22	
124	552		7969	α_1			
125	624	} 7995	7970	α_2	} s		+1
125	552		7995	7996		α_1	

Nr.	hkl	sin ² θ		λ	Intensität		d
		Gemessen	Berechnet		Gesch.	Fotom.	
126	605	—	0.8044	α ₁			
127	742	—	8047	β			
128	642	—	8065	α ₁	—	18	
129	605	—	8071	α ₂			
130	416	8606	8607	α ₁	s	44	+1
131	416	8639	8636	α ₂	ss	28	-3
132	813	8687	8690	α ₁	sss	8	+3
133	544	8815	8811	α ₁	ss	21	-4
134	822	8844	8838	α ₁	}	ss	4
135	544		8841	α ₂			
136	822	8869	8868	α ₂	sss	8	-1
137	553	8886	8883	α ₁	ss	15	-3
138	553	8912	8913	α ₂	sss	19	+1
139	740	8973	8975	α ₁	ss	23	+2
140	634	9001	9004	α ₁	}	s	35
141	740		9006	α ₂			
142	634	9032	9035	α ₂	ss	12	+3
143	804	9099	9101	α ₁	s	15	+2
144	804	9129	9132	α ₂	ss	10	+3
145	336	9187	9186	α ₁	s	18	-1
146	336	9213	9217	α ₂	ss	7	+4
147	{705 535}	9300	9298	α ₁	}	s	41
148	{705 535}						
149	830	9358	9361	α ₁	ss	16	+3
150	724	9383	9390	α ₂	}	ss	19
151	830		9393	α ₂			
152	516	9570	9572	α ₁	ss	30	+2
153	516	9600	9603	α ₂	sss	12	+3
154	742	9703	9706	α ₁	m	79	+3
155	742	9739	9739	α ₂	s	48	0
156	823	9754	9751	α ₁	s	—	-3
157	823	9788	9784	α ₂	ss	—	-4

geschrieben wurden, wobei $A = 1/3 \cdot \lambda^2/a^2$ und $C = 1/4 \cdot \lambda^2/c^2$.
So wurden die Werte gefunden:

$$a = 13.429 \text{ \AA}, \quad c = 8.4508 \text{ \AA}, \quad c/a = 0,6293.$$

Daraus ergibt sich der Inhalt der Gitterzelle zu $V = 1320 \text{ \AA}^3$. Um die Zahl der Atome in der Zelle zu bestimmen, muss man das spezifische Gewicht möglichst genau kennen. Aus Fig. 3, wo die nach der hydrostatischen Wägung für die massiven Reguli gefundenen Werte für das spezifische Gewicht eingetragen sind, findet man für $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ den Wert $d = 8,15$. Da aber die Legierungen teilweise porös waren, muss man diesen Wert als etwas zu klein ansehen. Um den Einfluss der Poren auf das spezifische

Gewicht möglichst zu eliminieren, wurden die Messungen an der Legierung mit 63,6 At% Ag wiederholt und diesmal nicht mehr an dem massiven Regulus, sondern dieser wurde schrittweise immer mehr und mehr zerkleinert. Infolge der dabei immer grösseren Beseitigung der Poren fing das spezifische Gewicht an zu steigen, bis bei schon ziemlich fein zerpulvertem Material der Wert $d = 8,231$ erreicht wurde, welcher auch bei noch stärkerem Pulverisieren nicht mehr überschritten wurde. Damit kann man den Wert $d = 8,23 \pm 0,01$ für das spezifische Gewicht der Verbindung II (s. Tabelle 2) als endgültig annehmen. Da die aus den röntgenographischen Daten berechneten Werte für das spezifische Gewicht oft um einige Prozent grösser sind als

Tabelle 5.

Nr.	Zahl d. Atome		At% Ag	Erforderliches Gewicht	
	Ag	Te		d. Zelle	Spez.
1	35	22	61,4	10862	8,23
2	36	22	62,2	11040	8,36
3	36	21	63,2	10830	8,21
4	37	21	63,8	11008	8,32

die experimentell bestimmten und man noch nicht genau weiss, ob die Verbindung II gerade 63,6 At% Ag enthält oder ein bisschen weniger, so nehmen wir, um völlig sicher zu sein, dass keine Möglichkeit ausser acht gelassen wird, als Grenzen für das spezifische Gewicht bei der Atomzahlberechnung zuerst $d = 8,2$ — $8,4$ an. Damit muss das Gewicht der Gitterzelle im Intervall 10800 — 11100×10^{-24} g sein. Das Atomgewicht von Ag ist $107,88$ — somit wiegt ein Silberatom $178,00 \times 10^{-24}$ g; entsprechende Werte für Te sind $127,61$ und $210,56 \times 10^{-24}$ g. Nach thermischen, mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen steht es fest, dass das Atomzahlverhältnis von Ag zu Te in den Grenzen $61:39$ bis $65:35$ sein muss. Wenn man noch in Betracht zieht, dass die Zahl der Atome nur ganzzahlige Werte annehmen kann, so bleiben mit den oben angenommenen Grenzwerten für die Verbindung II nur vier in Tabelle 5 angeführte Kombinationen zwischen Ag und Te übrig. Die erste davon können wir noch ruhig beiseitelassen, denn würde die Verbindung

II wirklich $\text{Ag}_{35}\text{Te}_{22}$ sein, so hätte die Legierung mit 63,6 At% Ag aus ca. 6 Teilen $\text{Ag}_{35}\text{Te}_{22}$ und 4 Teilen Ag_2Te bestehen müssen, und somit hätten die Röntgendiagramme von dieser Legierung die Linien beider Verbindungen enthalten, was aber keineswegs der Fall ist. Auch die zweite Kombination können wir als sehr unwahrscheinlich fortlassen, denn sie erfordert ein von dem experimentellen zu viel abweichendes spezifisches Gewicht. Somit bleiben nur die Kombinationen mit $36 \text{ Ag} + 21 \text{ Te}$ und $37 \text{ Ag} + 21 \text{ Te}$ übrig, zwischen welchen die experimentellen Angaben keine sichere Entscheidung zu machen mehr gestatten. Aber von den Möglichkeiten zur Unterbringung der Atome in dem von der Zellengestalt vorgeschriebenen Raum ausgehend, muss man jedenfalls erstere Kombination bevorzugen.

Aus allen diesen Gründen schliesse ich, dass die Zusammensetzung der Verbindung II gerade $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ ist, und dass in der Gitterzelle drei solche Moleküle vorhanden sind.

Eine Verbindung Ag_7Te_4 , welche Chikashige und Saito vermuteten, und welche nach der prozentualen Zusammensetzung sehr nahe an $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ herankommt, kann nicht bestehen, denn wenn die Zahl der Moleküle Ag_7Te_4 in der Gitterzelle $n = 5$ wäre, so würde das spezifische Gewicht $d = 7,91$ erfordern; wenn man aber $n = 6$ annimmt, so verlangt das $d = 9,49$, und diese beiden Werte werden von dem experimentellen Material negiert.

In der hexagonalen Gitterzelle mit $a = 13,429 \text{ \AA}$ und $c = 8,4508 \text{ \AA}$ hat man damit 36 Ag und 21 Te-Atome unterzubringen. Die Weissenbergaufnahmen haben erwiesen, dass man es hier mit der Lauesymmetrie $D_{6h}^1 - 6/mmm$ zu tun hat. Diese Symmetrie befriedigen fünf Raumgruppen: $D_{6h}^1 - C6/mmm$, $D_6^1 - C62$, $C_{6v}^1 - C6mm$, $D_{3h}^1 - C6m2$, und $D_{3h}^3 - H6m2$. Von diesen besitzen die drei letzteren nicht genügend viele Plätze zur Unterbringung von 57 Atomen und scheiden deswegen aus. Es bleiben somit $D_{6h}^1 - C6/mmm$ mit 120 und $D_6^1 - C62$ mit 60 möglichen Lagen für die vorhandenen 57 Atome, also eine sehr grosse Anzahl von Unterbringungsmöglichkeiten. Wie es damit wirklich steht, kann man nur feststellen, wenn man für jede Möglichkeit einzeln die Intensitäten der Reflexe berechnet und mit den in Tabelle 4 gebrachten gemessenen Intensitäten vergleicht. Das erfordert aber eine ungeheure Rechenarbeit, da bei jeder Unter-

bringungsmöglichkeit auch die Lagen mit den Parametern vorkommen. Man kann als Richtlinie für diese Versuche, wenn man die äussere Form der Kristalle, die Spaltbarkeit, die Form der Einheitszelle und die Analogien ins Auge fasst, feststellen, dass mit Sicherheit ein Schichtengitter zu erwarten ist.

β -Ag₁₂Te₇

Für die Existenz der Hochtemperaturmodifikation von Ag₁₂Te₇ gab es bisher keinen direkten Beweis. Auf das Vorhandensein dieser Phase kann man nur aus den Haltezeiten im thermischen Diagramm schliessen. Darnach muss diese Phase entweder zusammen mit Te, allein (63,2 At% Ag), oder zusammen mit β -Ag₂Te im Konzentrationsbereich 45—66 At% Ag bei den Temperaturen zwischen 408—443° C vorkommen. Einen Beweis für das tatsächliche Vorhandensein dieser Phase zu bringen, indem man ihre Struktur bestimmt, ist sehr schwer. Die β -Phase bis zu Zimmertemperatur zu bewahren, ist unmöglich, wie die Pulverdiagramme von den abgeschreckten Legierungen beweisen. Im Gegensatz zu Ag₂Te kann man hier selbst die äussere Form der Kristalle in der β -Phase nicht bestimmen, da die Entstehung der Verbindung peritektisch erfolgt, wobei sich keine freien Kristalloberflächen ausbilden können. Das Erhalten von Röntgenpulverdiagrammen ist sehr erschwert. Der Temperaturbereich für die Beständigkeit der Phase ist klein — nur 35° C. Wenn man hier noch die möglichen Abweichungen in Betracht zieht, ist es im besten Falle nötig, die wirkliche Temperatur der Präparate im Laufe von sehr langen Expositionszeiten bis $\pm 10^\circ$ C genau einzustellen und konstant halten zu können. Die hohe Temperatur schreibt die Verwendung von Vakuumkammer vor, was einerseits die Erreichung der richtigen Temperatur erschwert und andererseits erfordert, dass das Präparat in zugeschmolzenen Glasröhren geschützt wird, da sonst besonders an der Aussenseite des Präparats ein Teil des Te verdampfen und so Ag₂Te übrigbleiben würde. Die Mark-Röhrchen aus Lindemanglas, die unter normalen Bedingungen geeignet sind, die Präparate zu schützen, sind hier nicht mehr verwendbar, da sie bei den erforderlichen Temperaturen schon erweichen. Man muss

Schutzröhrchen aus schwerer schmelzbarem Glas und etwas dickwandiger herstellen. Das macht aber die sowieso schon ungünstigen Expositionsbedingungen noch schlechter — wegen der Absorption steigen die Expositionszeiten, und die allgemeine Streustrahlung steigt bis zu einem solchen Betrag an, dass nur die stärksten Reflexe sichtbare Linien auf dem Film hervorrufen können.

Zur Verfügung stand eine Siemenssche Vakuumkamera, welche bis 10 Aufnahmen auf einem Film nebeneinander zu machen gestattet, ohne dass die Kamera geöffnet zu werden braucht. Als Präparate dienten Pulver und Stäbchen aus $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$, die in Röhrchen (0,5—1,0 mm) aus schwerschmelzendem Glas eingeschmolzen waren. Trotz der bis zu 25 Stunden dauernden Expositionen mit Cu_K -Strahlung bei 10 mA 35 kV in verschiedenen Temperaturen erhielt man keine brauchbaren Filme, doch kann man sehen, dass bei einer Temperaturerhöhung bis auf 420° C neue Linien im Diagramm erscheinen. Leider sind diese so unregelmässig und von so starker Grundschwärzung überlagert, dass sie keine Messung zulassen und man aus ihnen deshalb keine Schlüsse auf die Struktur der β -Phase ziehen kann. Es ist jedoch mit diesen Aufnahmen bewiesen, dass die Verbindung $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ bei Erhöhung der Temperatur bis auf 420° C ihre Struktur ändert, d. h. dass $\beta\text{-Ag}_{12}\text{Te}_7$ vorhanden ist.

Genauere Angaben würden sich nur mit technisch viel mehr vervollkommneten Temperaturkameras erreichen lassen.

Zusammenfassung.

Das Ag-Te-System wurde thermisch, mikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Dabei ergab sich:

1. die endgültige Form des thermischen Diagramms;
2. dass es im System nur zwei Verbindungen gibt, jede in zwei Modifikationen;
3. dass die Zusammensetzung der Verbindungen Ag_2Te und $\text{Ag}_{12}\text{Te}_7$ ist;
4. dass das $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$ (niedertemp. Modif.) wahrscheinlich orthorhombisch ist, mit $a = 13,0 \text{ \AA}$; $b = 12,7 \text{ \AA}$; $c = 12,2 \text{ \AA}$;
5. dass das $\alpha\text{-Ag}_{12}\text{Te}_7$ eine hexagonale Gitterzelle besitzt, mit $a = 13,429 \text{ \AA}$, $c = 8,4508 \text{ \AA}$ und $n = 3$. Die 57 Atome sind in der Raumgruppe $D_{6h}^1 - C6/mmm$ oder $D_{6h}^1 - C62$ untergebracht.

Tartu (Estland).

Laboratorium für theoretische
Physik und Physikalisches Institut
der Universität, Mai 1939.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort.	3
1. Einleitung.	4
2. Die metallographische Untersuchung des Systems Ag-Te.	7
3. Die röntgenographische Untersuchung des Systems Ag-Te.	15
4. α -Ag ₂ Te.	21
5. ζ -Ag ₂ Te.	32
6. α -Ag ₁₂ Te ₇	34
7. β -Ag ₁₂ Te ₇	43
8. Zusammenfassung.	45



Fig. 1. 90 At% Ag. Vergr. 75×.



Fig. 2. 70 At% Ag. Vergr. 75×.

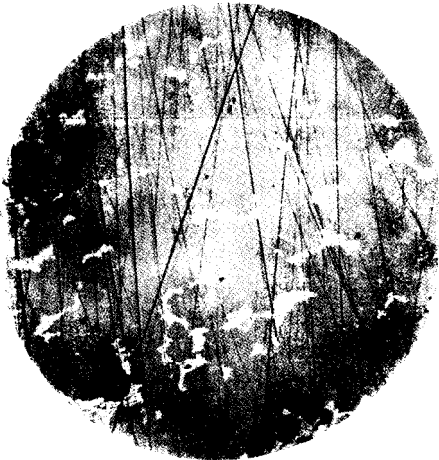


Fig. 3. 60 At% Ag. Vergr. 75×.

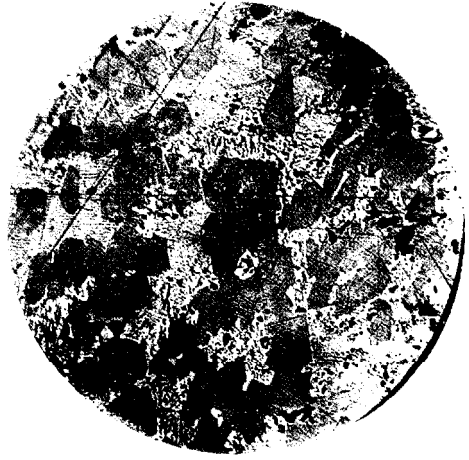


Fig. 4. 50 At% Ag. Vergr. 75×.

Tafel II.



Fig. 1. 45 At% Ag. Vergr. 75 \times .



Fig. 2. 40 At% Ag. Vergr. 75 \times .

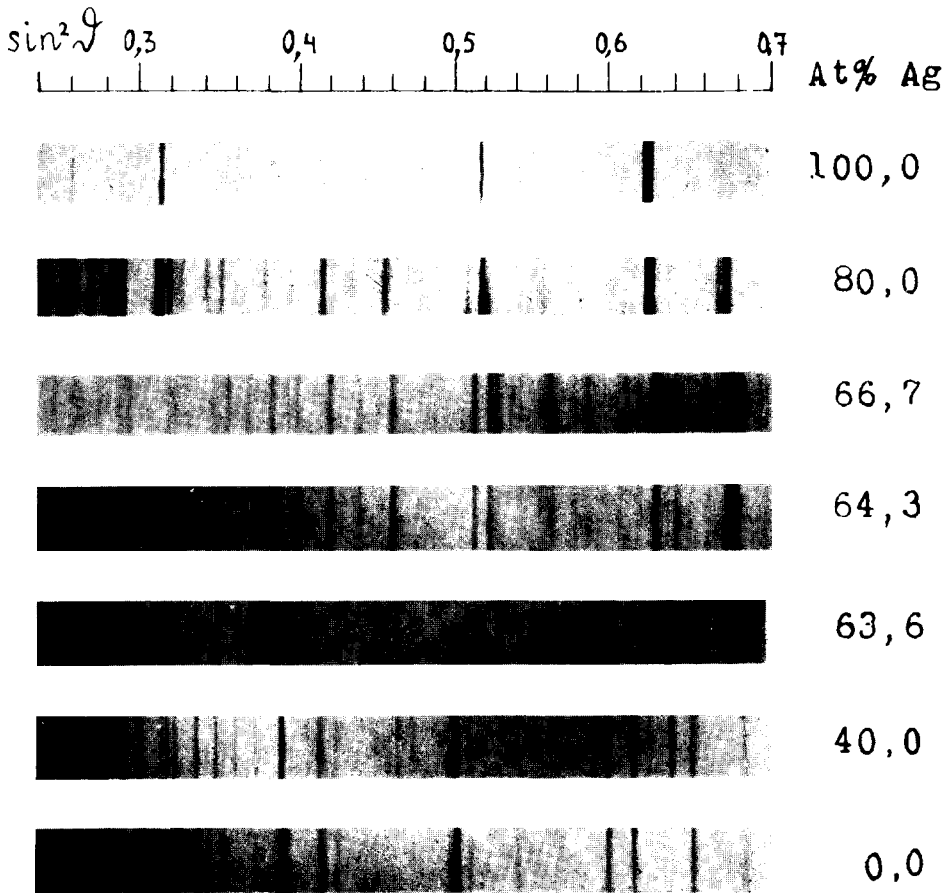


Fig. 3. 35,8 At% Ag. Vergr. 75 \times .



Fig. 4. 68 At% Ag. Vergr. 75 \times .
Abgeschreckt.

Tafel III.



Tafel III. Pulverdiagramme von Ag-Te Legierungen. Mittlere Kamera.
 Cr_k -Strahlung.

Tafel IV.

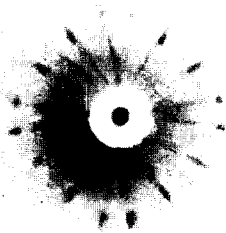


Fig. 1. Lauediagramm von α -Ag₂Te um die [100]-Richtung.

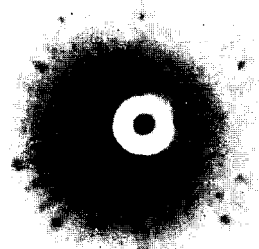


Fig. 2. Lauediagramm von α -Ag₂Te um die [110]-Richtung.

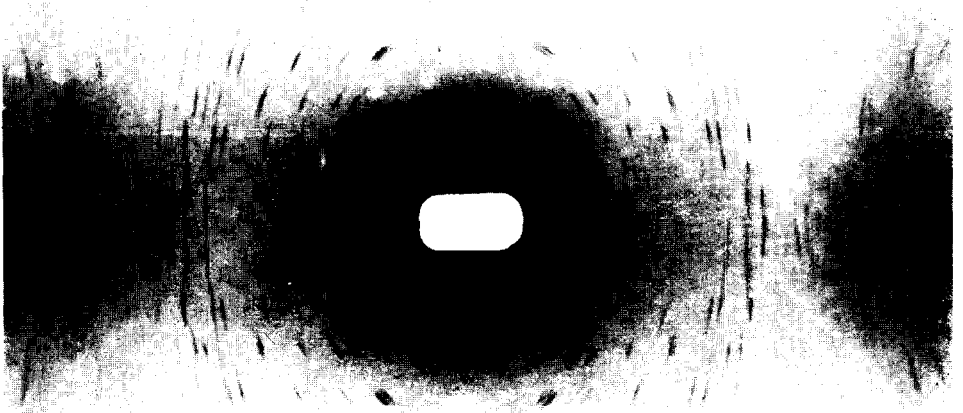


Fig. 3. Drehdiagramm von α -Ag₂Te um die [100]-Richtung.
Cu_K-Strahlung. R = 28,8 mm.