

Neubestimmung der Gitterparameter, Dichten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silber und Gold, und Vollkommenheit der Struktur**

Von

M. E. Straumanis*

Aus dem Graduate Center for Materials Research
at the University of Missouri-Rolla, MO 65401, USA

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. März 1971)

Redetermination of Lattice Parameters, Densities and Thermal Expansion Coefficients of Silver and Gold, and the Perfection of Their Structures

The redetermined lattice parameters of Ag and Au are as follows: $a_{25} = 4.08626 \pm 0.00004$ and 4.07894 ± 0.00005 Å, resp., including the refraction correction of 0.00035; the densities are $d_{25} = 10.4976 \pm 0.0003$ and 19.2779 ± 0.0018 g cm⁻³, resp. The thermal expansion coefficients between 10 and 65° C are: $\alpha_{Ag} = 18.73 \cdot 10^{-6}$ and $\alpha_{Au} = 13.4 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹. Both metals showed a perfect structure (within the error limits).

A complete recovery of the 99.999% pure metals from the consequences of cold work (filing) occurred at room temperature in about 24 hr. (Ag) and in 5 days (Au). The displacement of atoms is strongly retarded by the presence of impurities.

A silver crystal quenched just below the melting point showed a lower density which increased during the heat treatment. This behavior can be explained by vacancies diffusing out of the crystal.

Die neu bestimmten Gitterparameter des Ag und Au sind $a_{25} = 4,08626 \pm 0,00004$ (Ag) bzw. $4,07894 \pm 0,00005$ Å (Au), die Brechungskorrektur + 0,00035 einbezogen. Die Dichten beider Metalle sind $d_{25} = 10,4976 \pm 0,0003$ (Ag) bzw. $19,2779 \pm 0,0018$ (Au) g cm⁻³. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind $\alpha_{Ag} = 18,73 \cdot 10^{-6}$ und $\alpha_{Au} = 13,4 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹ zwischen 10 und 65°. Beide Metalle weisen einen vollkommenen Aufbau (innerhalb der Fehlergrenzen) auf.

Die vollständige Erholung der reinen, 99,999proz. Metalle von den Folgen der Kaltbearbeitung (Feilen) erfolgt sogar bei Zimmertemperatur: Ag — in ungefähr 24 Stdn., Au — in 5 Tagen.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Mitteilung Nr. 132 aus dem GCMR, Univ. of Mo-Rolla.

Die Verschiebung (Platzwechsel) der Atome wird stark durch Verunreinigungen verzögert.

Der dicht unter dem Schmelzpunkt abgeschreckte Silberkristall zeigte eine geringe Dichte, die beim Tempern zunahm, was durch das „Herausdiffundieren“ von Leerstellen erklärt werden kann.

Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurde gezeigt, daß die Atom- und Molekulargewichte verschiedener kristalliner Stoffe aus deren Dichte und dem Volumen der Elementarzelle mit ziemlicher Genauigkeit berechnet werden können. Der Unterschied zwischen diesem und den chemischen Gewichten ließ sich dazu benutzen, um Aussagen über die Vollkommenheit des Gitteraufbaues der betreffenden Stoffe zu machen. Der Vergleich der Atom- und Molekulargewichte ist aber unübersichtlich. Viel besser eignet sich zu diesem Zweck die tatsächliche Zahl n' der Moleküle oder Atome per Elementarzelle². n' läßt sich nach der bekannten Formel

$$n' = v d N_0 / M \quad (1)$$

leicht berechnen, falls Präzisionsmessungen des Zellvolumens v und der Dichte d vorliegen. Als wahrscheinlichster Wert der Avogadroschen Konstante³ N_0 ergab sich $(6,024 \pm 0,0003) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Zur Berechnung des Zellvolumens v sind Präzisionsmessungen der Gitterparameter notwendig. Wenn diese bei verschiedenen, genau bekannten Temperaturen des Präparates durchgeführt worden sind, läßt sich auch der thermische Ausdehnungskoeffizient α in bestimmter kristallographischer Richtung nach

$$\alpha_t = \Delta a / \Delta t a_t \quad (2)$$

für einen kubischen Stoff berechnen. Die Gitterparameter müssen genau, z. B. nach der asymmetrischen Pulvermethode, bestimmt werden^{4, 5}.

Die Zahl n' gibt sofort Aufschluß über den Zustand des Gitters².

Unter Verwendung von Angaben in der Literatur¹ konnte zwar der ziemlich vollkommene Aufbau vieler kristalliner Stoffe festgestellt werden; der Grad der Vollkommenheit war jedoch unbestimmt, meistens wegen der unbekannteren Reinheit der Stoffe und, infolgedessen, wegen Abweichungen der Gitterparameter und Dichten von denen der reinsten Stoffe.

¹ M. E. Straumanis, Z. Physik **126**, 49 (1949).

² M. E. Straumanis, Chimia **12**, 136 (1958).

³ M. E. Straumanis, Physic. Rev. **92**, 1155 (1953); **95**, 566 (1954).

⁴ M. E. Straumanis und A. Ievins, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Berlin: Springer, 1940.

⁵ Siehe auch M. E. Straumanis, Österr. Chemiker-Ztg. **43**, 1 (1940).

Vor einiger Zeit wurden deshalb im Laboratorium des Verfassers Präzisionsmessungen von Gitterparametern und Dichten reiner Metalle und Verbindungen vorgenommen, um die Ganzzahligkeit von n und damit die Vollkommenheit des Aufbaues der kristallinen Stoffe zu prüfen. Es ergab sich dabei, daß Al Überschußatome (wahrscheinlich auf Zwischengitterplätzen) enthält⁶, daß jedoch Eisen⁷, Kupfer⁸ und sogar das tetragonale In⁹, innerhalb der Fehlergrenzen, ideal gebaut sind. Dasselbe wurde auch im Fall von GaAs und InAs gefunden¹⁰. Verbindungen wie TiN¹¹, ZrN¹², HfN¹³ und CdO¹⁴ wiesen aber Leerstellen in ihrer Struktur auf.

Es war deshalb das Ziel vorliegender Arbeit, diese Messungen auch auf Silber und Gold auszudehnen.

Das Material und die Dichtemessungen

Silber und Gold der Reinheit 99,999% wurde verwendet. Laut den Angaben der American Smelting & Refining Company enthielt das Ag als Verunreinigungen: Mg 0,0005, Si 0,0002, Fe 0,0002, Cu 0,0002 Gew%. Das Gold enthielt: Cu < 0,0001, Mg 0,0001, Fe < 0,0001, Pb 0,0002, Si < 0,0001 und Ag 0,0005 Gew%. Andere Elemente konnten spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Die beiden Metalle wurden im Vak. vollständig entgast und dann zur Herstellung von Einkristallen in Quarzglas-Röhrchen nach *Bridgman* durch langsames Abkühlen der Schmelze von einer Spitze aus verwendet.

Zur Bestimmung der Dichten wurden die geätzten und vakuumgetrockneten Kristalle an der Luft und dann in Xylol gewogen, wobei die Temperatur der Waage thermostatisch reguliert wurde. Die Sperrflüssigkeit, Xylol, befand sich in einem Becherglas, das zuerst zusammen mit dem Einkristall in einen Exsikkator übergeführt wurde, wo der Kristall durch eine magnetische Einrichtung kräftig geschüttelt und die anhaftende Luft abgepumpt werden konnte.

⁶ M. E. Straumanis und T. Ejima, *Acta Met.* **8**, 56 (1960); dieselben, *Nuovo Cim.* **18**, 48 (1960).

⁷ M. E. Straumanis und D. C. Kim, *Z. Metallkde.* **60**, 272 (1969), Tab. 4.

⁸ M. E. Straumanis und L. S. Yu, *Acta Cryst. A* **25**, 676 (1969), Tab. 2.

⁹ M. E. Straumanis, P. B. Rao und W. J. James, *Z. Metallkde.* **62**, 493 (1971).

¹⁰ M. E. Straumanis und C. D. Kim, *J. Appl. Physics* **36**, 3822 (1965).

¹¹ M. E. Straumanis, C. A. Faunce und W. J. James, *Acta Met.* **15**, 65 (1967).

¹² Dieselben, *Inorg. Chem.* **5**, 2027 (1966).

¹³ M. E. Straumanis und C. A. Faunce, *Z. anorg. allgem. Chem.* **353**, 829 (1967).

¹⁴ M. E. Straumanis und P. M. Vora, ebenda, im Druck (1971).

Erst dann, zusammen mit dem Glas auf die Waage übertragen, wurde der Kristall in Xylol gewogen. Natürlich wurde alles Notwendige berücksichtigt: die Temperatur, das Gewicht des W-Fadens, an dem der Einkristall hing, die Reduktion auf Vakuum und sogar der Barometerstand. Nach Angaben von *Smakula* und *Sils*¹⁵ läßt sich durch hydrostatische Wägung eine Genauigkeit von $\pm 0,00003 \text{ g cm}^{-3}$ erreichen, die wir allerdings nicht erreicht haben.

Herstellung der Röntgenpräparate

Um möglichst scharfe *Debye—Scherrer*-Linien zu erhalten, muß das Pulverpräparat möglichst dünn sein. Durch Feilen erzeugte Metallspäne wurden durch feinste Siebe gesiebt und an die zentrierte Glasfaser der Pulverkammern geklebt, wie schon beschrieben⁴. Mit solchen frisch hergestellten Präparaten lassen sich aber, wie allgemein bekannt, keine scharfen Pulveraufnahmen erhalten: die inneren Spannungen, die durch die Kaltbearbeitung entstehen, müssen zuerst durch Erhitzen im Vakuum beseitigt werden.

Wir beobachteten aber, daß sich in sehr reinen Metallen die inneren Spannungen schon bei Zimmertemp. ausgleichen. Dies soll zwar eine bekannte Tatsache sein; wir konnten aber die entsprechende Literaturstelle nicht finden. Abb. 1 soll deshalb zeigen, wie sich die Mikrophotometerkurve des letzten Doubletts $333 \alpha_1$ und α_2 (Cu-Strahlung) mit der Zeit bei Zimmertemp. ausbildet. Die erste Röntgenaufnahme wurde sofort nach Herstellung des Präparates gemacht. Die Aufnahme dauerte 50 Min. Schon während dieser Zeit erholte sich das Präparat teilweise von den Folgen der Kaltbearbeitung. Nach 2 Stunden löste sich die breite Linie in α_1 und α_2 auf; nach 24 Stdn. war schon die höchste Schärfe des Doubletts bei Zimmertemperatur erreicht. Es war deshalb interessant zu verfolgen, wie sich Beimengungen auf die Geschwindigkeit der Erholung und Rekristallisation bei Raumtemperatur auswirken werden. Bekanntlich nimmt Ag bei hohen Temperaturen leicht Sauerstoff auf, der dann wieder bei niedriger Temperatur abgegeben wird. Geschmolzenes 99,999proz. Ag wurde an Luft einige Stdn. gehalten und dann in kaltem Wasser abgeschreckt. Von einigen Stücken wurde Feilicht hergestellt und sofort damit eine Pulveraufnahme gemacht; die 333 -Linie wurde dann mikrophotometriert. Das Resultat war sehr ähnlich wie in Abb. 1 dargestellt, nur dauerte die Erholung viel länger: die Aufspaltung in α_1 und α_2 konnte erst nach 2 Tagen (statt 2 Stdn.) beobachtet werden. Die volle Schärfe der α_1 - und α_2 -Linien erschien erst nach 5 Tagen. Einen noch stärker verzögernden Einfluß haben metallische Beimengungen. 99,99proz. Ag-Feilicht erholte sich bei Zimmertemp. erst innerhalb

¹⁵ A. *Smakula* und V. *Sils*, *Physic. Rev.* **99**, 1744 (1955).

14 Tagen und die ersten Spuren der Aufteilung der 333-Linie in α_1 und α_2 konnten erst nach 4 Tagen erkannt werden.

Ganz ähnlich verhielt sich auch 99,999proz. Au. Die Erholung des Feilichts erfolgte aber viel langsamer als im Falle des Ag: die Aufteilung der Linie 420 (Co-Strahlung) in α_1 und α_2 konnte erst nach 6 Tagen erkannt werden und die höchste Schärfe des Doublets erschien nach 22 Tagen (bei Raumtemperatur).

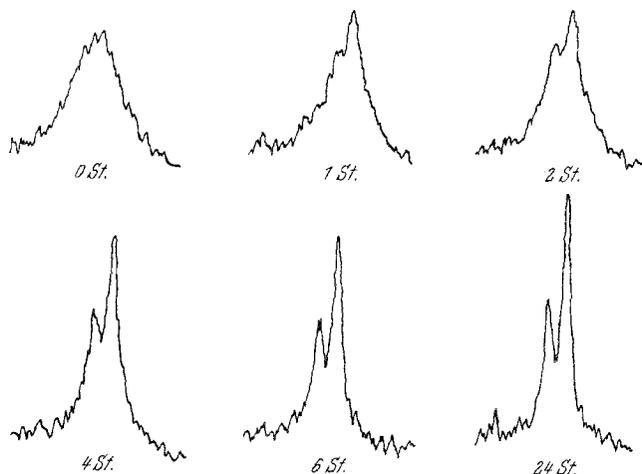


Abb. 1. Mikrophotometerkurven der letzten Linie 333 (Cu-Strahlung) sofort nach Darstellung des 99,999proz. Ag-Präparates und nach den angegebenen Zeiten

Wie ersichtlich, können innere Spannungen bei sehr reinen Metallen sich auch bei Raumtemperatur ausgleichen: die verschobenen Atome wandern und bilden schließlich ein perfektes Gitter aus, das die Röntgenstrahlen scharf reflektiert. Beimengungen verzögern diesen Prozeß sehr wesentlich. Es ist auch anzunehmen, daß Leerstellen sich in solchen Metallen viel schneller zusammenballen und sogar auswandern können, als das in verunreinigten Metallen der Fall ist.

Zur Beschleunigung der Erholungsprozesse wurde das Feilicht trotzdem bei 700° im Vak. kurze Zeit erhitzt, um möglichst scharfe Pulverlinien zu erhalten.

Gitterparameter und Ausdehnungskoeffizienten von Ag und Au

Die Aufnahmen zur Gitterparameterberechnung wurden in temperaturkonstanten Kameras zwischen 10 und 65° durchgeführt. Die thermische Gitterausdehnung beider Metalle zeigt Abb. 2. Aus der Neigung der

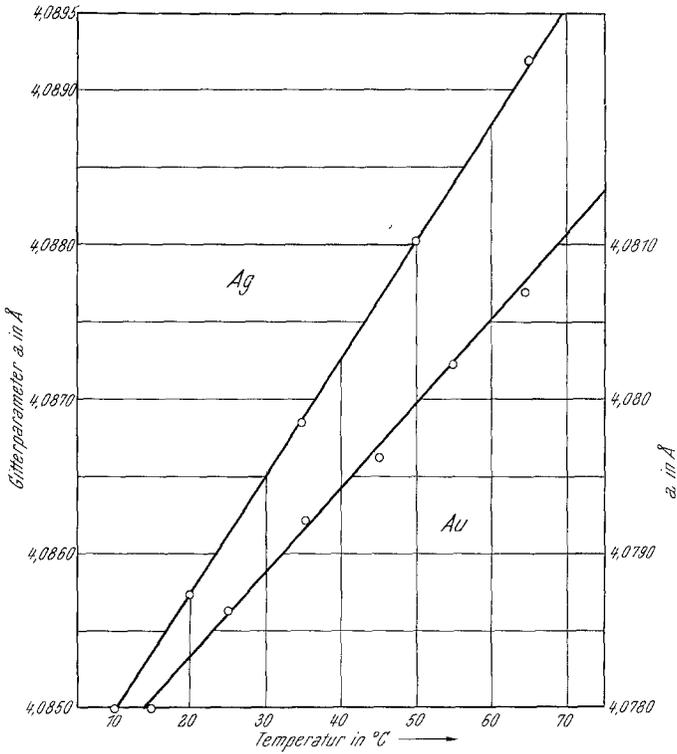


Abb. 2. Gitterparameter von Ag (links) und Au (rechts) gegen die Temperatur aufgetragen. Keine Brechungskorrekturen

Tab. 1. Gitterparameter a_t und a_{25} des Ag ($333 \alpha_1$; $K \alpha_1 Cu = 1,54050 \text{ \AA}$) und des Au ($420 \alpha_1$; $K \alpha_1 Co = 1,78890 \text{ \AA}$). Mittelwerte der Vermessung von 2 Filmen. $\alpha_{Ag} = 18,73 \cdot 10^{-6}$ und $\alpha_{Au} = 13,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Silber			Gold		
$t, \text{ } ^\circ\text{C}$	$a_t, \text{ \AA}$	$a_{25}, \text{ \AA}$	$t, \text{ } ^\circ\text{C}$	$a_t, \text{ \AA}$	$a_{25}, \text{ \AA}$
10,0	4,08500	4,08615	14,8	4,07799	4,07855
20,0	4,08574	4,08612	25,0	4,07868	4,07868
35,0	4,08695	4,08608	35,3	4,07923	4,07867
50,0	4,08804	4,08612	45,2	4,07963	4,07853
65,0	4,08919	4,08611	55,0	4,08022	4,07858
		<u>4,08612</u>	64,4	4,08069	4,07854
	Brech. Korr. 0,00014				<u>4,07859</u>
	$a_{25} = 4,08626$			Brech. Korr. 0,00035	
	$\pm 0,00004 \text{ \AA}^*$			$a_{25} = 4,07894$	
				$\pm 0,00005 \text{ \AA}^*$	

* Wahrscheinlicher Fehler.

Wie ersichtlich, liegt der Unterschied zwischen diesen besten Messungen in der vierten Dezimale. Ein Zusammenhang zwischen Reinheit und Parameter konnte nicht festgestellt werden.

Dichte und Vollkommenheit des Aufbaues des Ag und Au

Von den Größen der Formel (1) ist die Dichte am schwersten bestimmbar, weil systematische Fehler leicht übersehen werden können. Alles, was die Dichte erniedrigt, wie Bläschen, Haarrisse, Spalten zwischen Metallkörnern usw., kann als atomare Leerstellen innerhalb des Stoffes interpretiert werden. Um eine solche Fehldeutung möglichst zu vermeiden, wurden Einkristalle zu Dichtebestimmungen des Ag und Au verwendet, von denen angenommen werden muß, daß sie die erwähnten Defekte nicht besitzen. Um persönliche Fehler auszuschalten, wurden die Messungen von mehreren Beobachtern durchgeführt. Die gebrauchten Atomgewichte waren: Ag 107,87 und Au 196,967 (auf ^{12}C bezogen). Die gefundenen Dichten und die berechneten n' -Werte sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Wie ersichtlich, fallen die n' -Werte beiderseits von 4; beim Silber innerhalb der berechneten Fehlergrenzen ($\pm 0,00035$); nur der abgeschreckte Ag-Kristall weist ein niedriges n' auf. Das Gold lieferte allerdings höhere Dichten als erwartet. Es muß aber in Betracht gezogen

Tabelle 3. Dichten (auf Vak. reduziert) von Ag- und Au-Einkristallen bei 25°. Zahl der Atome n' per Elementarzelle

Metall	Reinheit, %	Gewicht des Einkristalls, g	d_{25} gem^{-3}	n' , Atom $\cdot \text{Elz}^{-1} \dagger$
Ag	99,9999	$\sim 37,5^*$	10,4982	4,00017
Ag	99,9999	$\sim 36,2$	10,4976	3,9999
Ag	99,999	$\sim 28,5$	10,4988	4,0004
Ag	99,999	$\sim 8,4^{**}$	10,4904	3,9972
Ag	99,999	$\sim 8,1^{***}$	10,4967	3,9996
Au	99,999	$\sim 14,2$	19,2754	4,0007
Au	99,999	$\sim 14,2$	19,2790	4,0013
Au	99,999	$\sim 14,2$	19,2794	4,0015
Au	99,999	$\sim 14,1$	19,2794 ₅	3,9998 ₄ ††

* Dieser Kristall wurde von „Research Crystals Inc.“, Richmond, Va, USA, durch Herrn Prof. H. Leidheiser bezogen und war in der [111]-Richtung gewachsen. Vor jeder neuen Meßreihe wurde der Kristall abgeätzt.

** Von unterhalb des Schmelzpunktes abgeschreckt.

*** Der Kristall (**) wurde dann abgeätzt und bei 800° im Vak. getempert.

† Elz = Elementarzelle.

†† Der Autor dieser Meßreihe (L. S. Yu) fand eine kleinere Gitterkonstante für das Au, nämlich $a_{25} = 4,0783_6 \text{ \AA}$, mit der dann n' berechnet wurde.

werden, daß die Dichtebestimmungen durch zwei Beobachter zu verschiedenen Zeiten durchgeführt wurden und die Präzision der Bestimmungen geringer ausfiel (etwa $\pm 0,0015$).

Der Einwand kann gemacht werden, daß zur Berechnung von n' die Avogadro'sche Zahl $N_o = 6,024 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ gebraucht worden ist. Wir betrachten diese Zahl als die wahrscheinlichste (im Falle der Anwendung auf Kristalle) innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,0003$. In letzter Zeit ist von *Bearden*^{29, 30} eine etwas niedrigere Zahl $N_o = 6,0225 \cdot 10^{23}$ vorgeschlagen worden, doch ändert sich dabei auch der Umrechnungsfaktor ($kX \rightarrow \text{Å}$) von 1,00202 zu 1,002056³¹. Zieht man beide Änderungen in Betracht, so ergibt sich für n' eine Erniedrigung von $-0,00057 \text{ Atome} \cdot \text{Elz.}^{-1}$. Gold würde dann in der Tabelle sehr nahe dem idealen Aufbau kommen, während Silber eine Anzahl von Leerstellen aufweisen würde. Weitere Präzisionsmessungen sind deshalb auf diesem Gebiete wünschenswert.

Schlußfolgerungen

Wie ersichtlich, haben die Metalle Ag und Au einen sehr regelmäßigen Aufbau. Falls ein Fehlbau vorhanden ist, so liegt dieser innerhalb der Genauigkeit der Bestimmungsmethode, deren Grenzen bis zu 1 : 10 000 oder höchstens 1 : 20 000 reichen. Der gefundene Fehlbau des Goldes ist allerdings größer. Wir zögern jedoch anzunehmen, daß Zwischengitteratome im Golde vorhanden sind, weil immerhin in den Dichte- und Gitterkonstantenmessungen noch unbemerkte systematische Fehler stecken könnten.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, daß Dichtemessungen an reinen Metallen, insbesondere in Form von Einkristallen, mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden können und daß die gefürchteten Defekte im Inneren des Stückes, wie Mosaikaufbau, Bläschen usw., nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen. Das bezieht sich aber nicht auf Legierungen, die in vielen Fällen mikroskopische Lunker enthalten, die durch Zusammenballung von atomaren Leerstellen beim Tempern entstehen, wie am Beispiel der festen Lösungen Cu—In gezeigt werden konnte⁸. Diese Legierungen weisen dann eine viel niedrigere Dichte auf als berechnet.

Auch der abgeschreckte Ag-Kristall (Tab. 3) besaß eine niedrigere Dichte. Es wurde deshalb nach Lunkern gesucht. Allein auf den polierten und geätzten Schnitten konnten keine Hohlräume auch bei höchsten

²⁹ *J. A. Bearden*, „X-ray Wavelengths“, p. 519, 520, U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge (1964).

³⁰ *J. A. Bearden*, Rev. Mod. Physics **39**, 79 (1967).

³¹ Siehe auch *H. Weyerer*, Mitt. Physik. Techn. Bundesanst. **1966**, 503; **1967**, 18.

mikroskopischen Vergrößerungen festgestellt werden. Es muß deshalb angenommen werden, daß der Durchmesser der Hohlräume unterhalb der mikroskopischen Auflösung lag. Möglicherweise waren die letzteren in Form atomarer Leerstellen vorhanden. Die Dichte des Kristalls nahm aber nach dem Tempern wesentlich zu (Tab. 3). Trotzdem waren auf den Schliffen keine Hohlräume zu sehen: ein Teil der Leerstellen diffundierte aus dem Kristall während des Erhitzens. Eine solche Diffusion ist durchaus möglich, da der Platzwechsel der Atome sogar bei Zimmertemperatur in sehr reinen Metallen erheblich ist, wie die Erholungsversuche an frisch hergestelltem Ag- und Au-Feilicht zeigen (Abb. 1). Es konnten auch *Clarebrough* und Mitarb. elektronenmikroskopisch beweisen, daß abgeschrecktes Cu, Ag und Au große Hohlräume, durch Zusammenballung von Leerstellen entstanden, enthalten³².

Meinen ehemaligen Mitarbeitern, Dr. *S. M. Riad* (Ägypten), Dr. *St. Zyszczyński* (Polen), den Herren *V. K. Patel* und *P. M. Vora* (Indien) und Herrn *L. S. Yu* (China) sei hiermit für die durchgeführten Beobachtungen und Messungen bestens gedankt.

³² *L. M. Clarebrough, P. Humble und M. H. Loretto, Acta Met.* **15**, 1007 (1967).