

Note

Das System AgCl–Ag₂S

R. BLACHNIK UND H.-D. KAHLEYSS

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld
(Deutschland)*

(Eingegangen den 24. Mai 1971)

Im Verlauf unserer Untersuchungen des Schmelzverhaltens von Chalkogeniden^{1–4} interessierten ternäre Silber(Kupfer)–Chalkogen–Halogenverbindungen.

Im System Ag–S–Cl wurde von Bell und Flengas⁵ der Schnitt Ag₂S–AgCl mit Hilfe der thermischen Analyse aufgeklärt. Die Autoren vermuteten eine peritektische Verbindung Ag₃SCl. Zur Überprüfung dieses Befundes wurde der Schnitt AgCl–Ag₂S durch Differentialthermoanalyse und metallografische Untersuchung neu bestimmt.

TABELLE I

Molprozent AgCl	Liquidus ^a	Eutektikale ^a	Umwandlung (°C)	
	(°C)	(°C)	β - γ	α - β
100	454			
95	436	397		
90	416	363		
85	400	370		
80	395	371		141
75	376	371		140
70		371		141
65	388	373		140
60		373		143
55	432	368		141
50	478	371		140
45	513	372		139
40	548	370		145
35	575	370		140
30	608	369		141
25	623	370		137
20	645	366		141
15	713	374		143
5	813			145
0	836		600	173

^aDie Liquiduspunkte wurden den Abkühlungs-, die Temperaturen der Eutektikalen und der Umwandlungen den Aufheizkurven entnommen.

Experimentelles

Ag_2S wurde aus einer wässrigen AgNO_3 -Lösung mit Na_2S gefällt. Der Niederschlag wurde getrocknet und zur Entfernung des überschüssigen Schwefels mit CS_2 gewaschen. Ein Verfahren, das nach Perrott⁶ geeignet ist, um stöchiometrisches Ag_2S herzustellen. Das verwendete AgCl wurde in hochreiner Form von der Firma Merck bezogen. Je 3 Gramm von Mischungen beider Substanzen wurden in Schritten von 5 Mol% in Quarzröhrchen eingewogen, evakuiert, abgeschmolzen und dann bei 350°C 170 h getempert. Der freie Raum in den Ampullen war geringer als 0.3 cm^3 , die Verdampfungsverluste der flüchtigeren Komponente wurden somit auf weniger als 0.1% geschätzt. DTA-Kurven der so hergestellten Proben wurden mit geeichten Ni-NiCr-Thermoelementen in einer modifizierten Linseis-DTA-Apparatur durch-

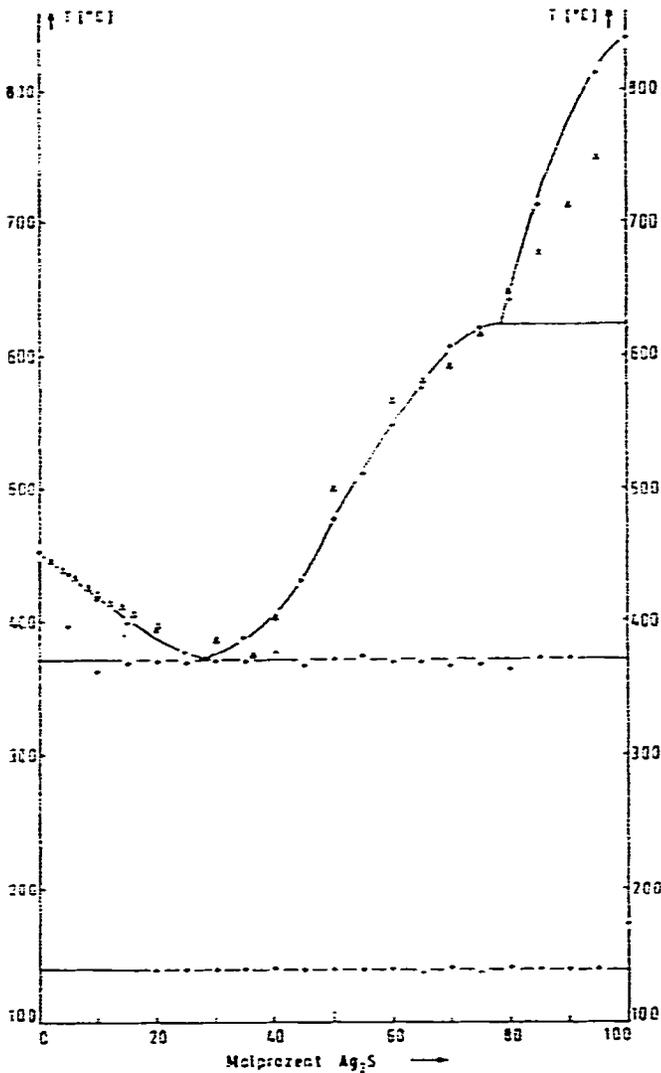


Abb. 1. Das System $\text{AgCl-Ag}_2\text{S}$. +, diese Arbeit; J, Bell und Flengas.

geführt. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit wurde zu $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ gewählt. Als Referenzprobe diente eine abgeschmolzene Quarzampulle, die mit hochreinem Si gefüllt war.

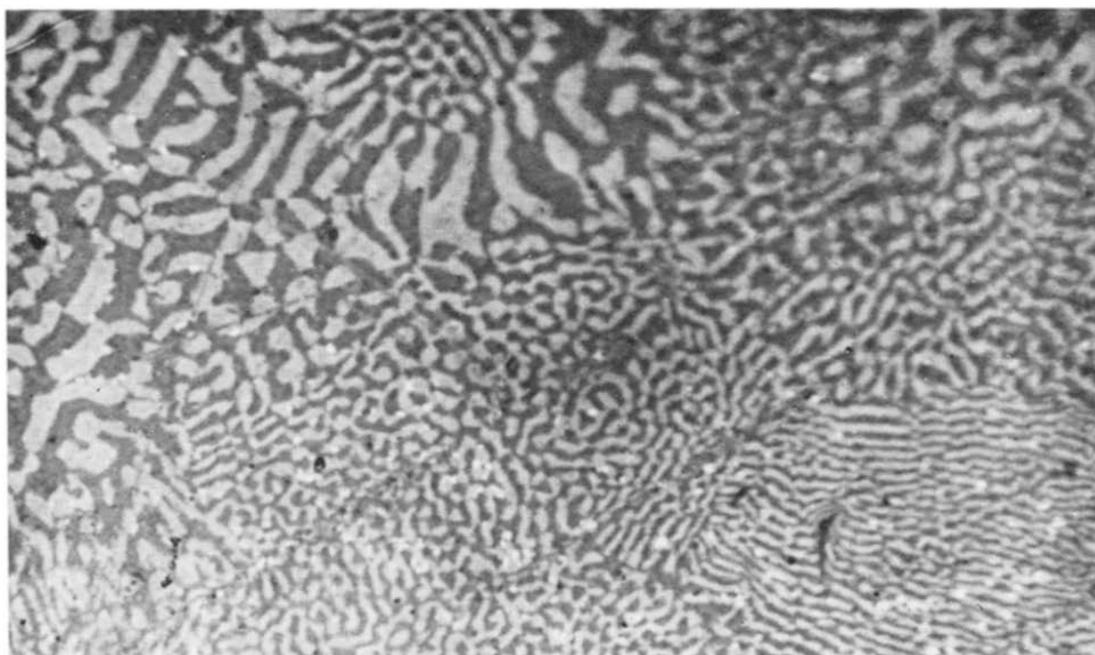


Abb. 2. 30 Mol % Ag_2S : Eutektikum (Vergr.: $550\times$).

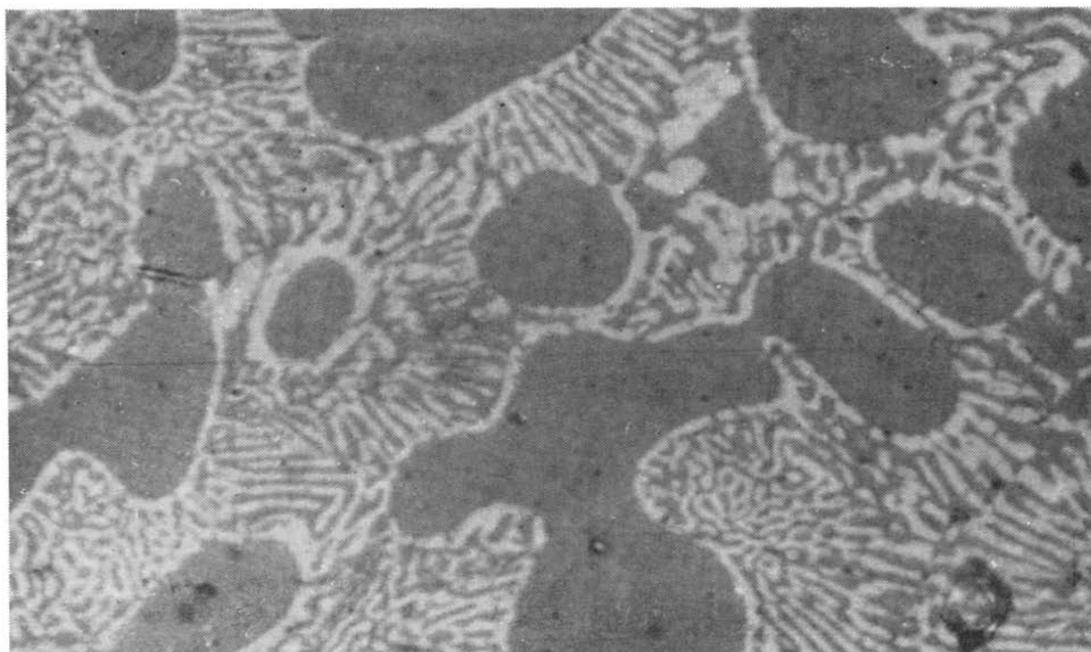


Abb. 3. 35 Mol % Ag_2S : Primärausscheidung Ag_2S + Eutektikum ($550\times$).

Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst. Der aus diesen Punkten konstruierte Schnitt $\text{AgCl-Ag}_2\text{S}$ ist in Abb. 1 gegeben. Er ist quasibinär von einfach eutektischem Typ mit einer Temperatur der Eutektikalen von $370 \pm 2^\circ\text{C}$ und einer Zusammensetzung am eutektischen Punkt von $30 \pm 2.5 \text{ Mol\% Ag}_2\text{S}$. Die Vergleichswerte von Bell und Flengas liegen bei 377°C und 35.8 Mol\% . Die eutektische Temperatur ist in relativ guter Übereinstimmung mit der von Bell ermittelten, während die Lage des eutektischen Punktes um 5 Mol\% variiert. Schiffe der Zusammensetzung 30 und $35 \text{ Mol\% Ag}_2\text{S}$ (Abb. 2 und 3) zeigen jedoch, dass der eutektische Punkt näher an der von uns gegebenen Zusammensetzung liegt. Diese Folgerung wird auch durch eine quantitative Auswertung der DTA-Effekte bestätigt, hier liegt der maximale thermische Effekt der eutektischen Erstarrung bei 30 Mol\% . Die von Bell und Flengas angegebene Unstetigkeit in der Liquiduskurve bei 50 Mol\% und 540°C , die sie als Verbindung Ag_3SCl interpretierten, konnte nicht bestätigt werden. Ein ähnlicher Effekt wurde von uns bei 80 Mol\% und 623°C gefunden. Dieser Effekt ist aber auf die β - γ Umwandlung des Ag_2S (in reinem Ag_2S zwischen 586 und 622°C) zurückzuführen. Schiffe von Proben der Zusammensetzung 50 Mol\% , die 160 h bei 350°C getempert wurden (Abb. 4), sind inhomogen.

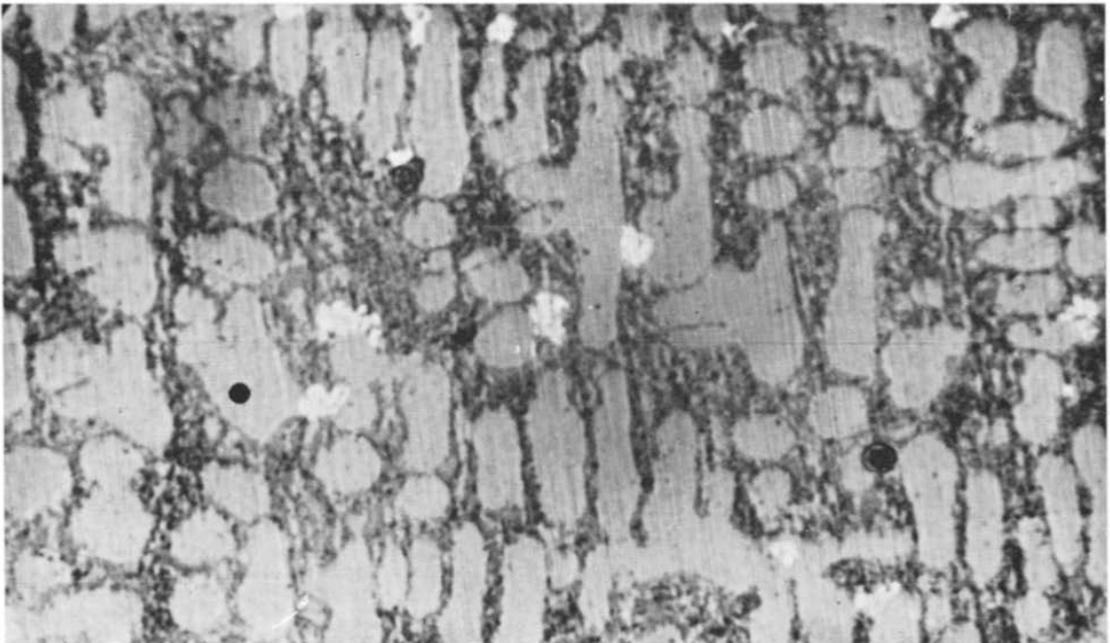


Abb. 4. $50 \text{ Mol\% Ag}_2\text{S}$: Primärausscheidung $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Eutektikum}$ ($550 \times$).

Die Liquiduskurve auf der AgCl -reichen Seite des eutektischen Punktes ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten von Bell und bis zu $15 \text{ Mol\% Ag}_2\text{S}$ mit einer nach dem Temkin-Modell berechneten Liquiduskurve. Der Zustand dieser Schmelzen entspricht also weitgehender Dissoziation und ionischer Bindung. Auf

der Ag_2S -reicheren Seite des eutektischen Punktes liegen unsere Werte durchweg höher als die von Bell gefundenen Messergebnisse, wahrscheinlich wegen der von Bell berichteten Schwierigkeiten bei der Erkennung der Haltepunkte der Proben. Berechnungen der Liquiduskurven auf der Ag_2S -reichen Seite nach dem Temkin-Modell erscheinen nicht sinnvoll, da hier nach Messungen der elektrischen Leitfähigkeiten von Bell⁸ nicht mehr mit einer ionischen Schmelze gerechnet werden kann, sondern kovalente Assoziationen vorliegen.

Dank

Herrn Prof. Dr. A. Schneider danken wir für Diskussionen und Bereitstellung von Institutsmitteln.

LITERATUR

- 1 R. BLACHNIK UND A. SCHNEIDER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 372 (1970) 314.
- 2 R. BLACHNIK UND M. BRODOWSKI, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 449.
- 3 R. BLACHNIK UND A. SCHNEIDER, *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971) 227.
- 4 R. BLACHNIK UND W. KLUGE, *J. Chem. Thermodyn.*, im Druck.
- 5 M. C. BELL UND S. N. FLENGAS, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1962) 569.
- 6 C. M. FERROTT UND N. H. FLETCHER, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 2344.
- 7 S. DIERLE, *Acta Chem. Scand.*, 12 (1958) 1427.
- 8 M. C. BELL UND S. N. FLENGAS, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1962) 575.

Thermochim. Acta, 3 (1971) 145–149