

Enthalpien von Kupfer- und Silberchalkogeniden

Roger Blachnik und Paul-G. Gunia

Anorganisch-Chemisches Institut der T.U. Clausthal

Z. Naturforsch. **33a**, 190–195 (1978); eingegangen am 25. November 1977

Enthalpies of Copper and Silver Chalcogenides

The enthalpy contents of Cu_2Se , Cu_2Te , Ag_2Se and Ag_2Te at temperatures between 350 K to 50 K above the melting points were measured in an isoperibolic drop-calorimeter. Thermodynamic data of the compounds were derived from these measurements. An analysis of the data leads to the conclusion that a high degree of order is retained in the melts of these compounds, and that the bond character of these melts is partially ionic. An unusual decrease of C_p with increasing temperature immediately after the transition temperatures could be confirmed.

1. Einleitung

Kupfer- und Silberchalkogenide wurden bereits intensiv erforscht. Den Leitfähigkeitsmessungen, Difusionsmessungen und Strukturuntersuchungen widmete man besondere Aufmerksamkeit, während thermodynamische Daten für höhere Temperaturen noch fehlten.

Die unterhalb 395 K stabile α -Phase des Kupferselenids besitzt ein tetragonales Gitter [1, 2, 3]. Kürzlich durchgeführte Strukturuntersuchungen an α - Cu_2Se von Asadov et al. [4] kommen zu demselben Ergebnis, dagegen finden Stevles und Jellinek [5] eine orthorhombische Struktur für die Tieftemperaturphase des Cu_2Se . Oberhalb von 395 K stabilisiert sich β - Cu_2Se in einem kubisch-flächenzentrierten Anionengitter, auf dessen Lücken die Kupferionen mehr oder weniger statistisch verteilt sind [1, 6]. α - Cu_2Se ist ein überwiegend metallischer Leiter. β - Cu_2Se dagegen ist ein gemischter Leiter mit vorwiegender Defektelektronenleitung. Kubaschewski [7] hat die spezifische Wärme von Cu_2Se in einem großen Temperaturintervall von 283 K bis 750 K untersucht, von Gul'tyaev und Petrov [8] stammt ein Tieftemperaturwert der spezifischen Wärme bei 80 K. Bellati und Lussana [9] berichten über Enthalpiemessungen an Cu_2Se im Bereich von 273 K bis 488 K.

Kupfertellurid existiert bei Normaldruck in sechs verschiedenen Phasen. Kubaschewski [7] fand fünf Umwandlungspunkte, sie liegen bei 433, 531, 590, 635 und 835 K. Für die bei Raumtemperatur stabile Modifikation gibt Nowotny [10] eine hexa-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Blachnik, F.B. 8 Anorganische Chemie der G.H. Siegen, Adolf-Reichwein-Straße 2, D-5900 Siegen 21.

gonale Struktur an. Diese Struktur bleibt auch noch bei höheren Temperaturen bis in die Nähe von 770 K bestehen [11]. Die zwischen 635 K und 835 K beständige nicht kubische Phase ist wie das β - Cu_2S weitgehend fehlgeordnet [7]. Die oberhalb 835 K stabile Hochtemperaturphase besitzt ein kubisch-flächenzentriertes Anionengitter mit struktureller Fehlordnung der Kationen [11]. Die Wärmekapazitäten von Cu_2Te wurden von Kubaschewski [7] von 298 K bis 950 K und von Mills und Richardson [12] von 200 K bis 800 K gemessen. Ein Tieftemperaturwert stammt von Gul'tyaev und Petrov [8].

Silberselenid der stöchiometrischen Zusammensetzung Ag_2Se existiert in zwei Phasen. Die unterhalb 406 K beständige α -Phase hat rhombische Struktur [1, 13, 14]. Die Hochtemperaturmodifikation besitzt ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit zwei Molekülen in der Elementarzelle [1, 6]. α - Ag_2Se leitet praktisch rein metallisch [15]. Die Hochtemperaturmodifikation (β -Phase) ist ein gemischter Leiter, die Ionenleitung ist relativ hoch, wird jedoch vom Elektronenleitungsanteil um Größenordnungen übertroffen [15]. Bellati und Lussana [9] haben die Enthalpien von Ag_2Se im Temperaturintervall von 273 K bis 460 K gemessen. Spezifische Wärmemassen von Ag_2Se liegen von Walsh et al. [16] für den Bereich von 17 K bis 350 K und von Gul'tyaev und Petrov [8] für den Bereich von 80 K bis 300 K vor. Weitere Wärmekapazitätsmessungen an Ag_2Se wurden von Jost und Kubaschewski [17] von 200 K bis 630 K und von Baer et al. [18] von 298 K bis 473 K vorgenommen. Baer [18] gibt für das Ag_2Se eine weitere Umwandlung bei ca. 360 K an, die von anderen Autoren nicht erwähnt wird.

Silbertellurid existiert ebenfalls in zwei Modifikationen. α - Ag_2Te ist beständig unterhalb 423 K und



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

besitzt ein monoklines Gitter [1, 19]. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die Hochtemperaturmodifikation ist kubisch-flächenzentriert mit ebenfalls vier Molekülen in der Elementarzelle [1, 6]. Das stöchiometrische α -Ag₂Te ist ein fast rein metallischer Leiter. β -Ag₂Te ist wie β -Ag₂Se ein gemischter Leiter mit stark überwiegender Elektronenleitung [15]. Gul'tyaev und Petrov [8] berichten von Wärmekapazitätsmessungen an Ag₂Te im Temperaturintervall von 80 K bis 300 K, Mills und Richardson [12] haben im Bereich von 200 K bis 800 K die C_p -Werte gemessen.

Im Rahmen unserer thermochemischen Untersuchungen an Chalkogeniden haben wir die Enthalpien und Schmelzenthalpien der Verbindungen Cu₂Se, Cu₂Te, Ag₂Se und Ag₂Te bestimmt, um einmal Aussagen über Ordnungsscheinungen in den binären Edelmetall-Chalkogen-Schmelzen machen zu können und zum anderen genaue thermodynamische Daten der Randsysteme ternärer chalcogenhaltiger Systeme bereitzustellen.

2. Experimentelles

Probenherstellung

Die Verbindungen Cu₂Se, Cu₂Te, Ag₂Se und Ag₂Te wurden durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Elemente hergestellt. Die Ausgangsstoffe waren hochrein. Se (99,999%, Fa. PREUSSAG) und Te (99,997%, Fa. PREUSSAG) lagen in Form von Körnern vor, Ag (99,999%, Fa. DEGUSSA) als 1 mm starker Draht und Cu (Elektrolytkupfer, 99,999%, Fa. PREUSSAG) war verspant worden. Die Ausgangsstoffe wurden auf 0,1 mg genau in Quarzampullen eingewogen. Die Chalkogene wurden in einem geringen Überschuß gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung zugegeben. Die Quarzampullen mußten anschließend auf 10⁻³ Torr evakuiert und abgeschmolzen werden. Die so vorbereitete Probe heizte man nun in einem elektrischen Ofen langsam bis auf die Schmelztemperatur der niedriger schmelzenden Komponente auf. Nach 24-stündiger Haltezeit auf dieser Temperatur wurde der Ofen höhergeregelt. Die Aufheizrate betrug etwa 30 °C/h. Die Probe wurde nun 24 h bei dem Schmelzpunkt der zweiten Komponente gehalten. Für weitere 24 h wurde der Ofen auf eine Temperatur eingestellt, die etwa 20 °C über dem Schmelzpunkt der erwarteten Verbindung lag. Um eine homogene Substanz zu erhalten, folgte eine drei-

wöchige Temperung etwa 50 °C unter dem Schmelzpunkt der Verbindung. Am Ende der Präparation wurde die Probe im Ofen abgekühlt und metallographisch auf Homogenität untersucht.

Meßmethode

Das benutzte isoperibole Dropkalorimeter wurde bereits ausführlich beschrieben [20]. Die Eichung des Kalorimeters erfolgte elektrisch. Die Messung der Probentemperatur erfolgte bis 900 K mit einem Platin-Widerstandsthermometer, über 900 K mit einem Platin/Platinrhodium-Thermoelement [21]. Widerstandsthermometer und Thermoelement wurden von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (Braunschweig) überprüft. Die Meßgenauigkeit des Widerstandsthermometers liegt bei $\pm 0,5$ °C, die des Thermoelements beträgt ± 1 °C.

Von der zu untersuchenden Substanz wurden ca. 20 g in Quarzampullen eingewogen. Die Ampullen wurden auf 10⁻³ Torr evakuiert und zugeschmolzen. Die Genauigkeit des Kalorimeter wurde mit α -Al₂O₃ (NBS-Standard 720) [22] überprüft. Die

Tab. 1. Cu₂Se.

T (K)	$H_T - H_{298}$ (J/Mol)	C_p (J/Mol · K)	$S_T - S_{298}$ (J/Mol · K)	$G_T - H_{298}$
				$\frac{T}{(J/Mol \cdot K)}$
300	163	75,23	0,46	129,62
350	4 282	89,55	13,14	130,60
395	8 602	102,43	24,73	132,65
395	15 085	84,64	41,14	132,65
400	15 508	84,51	42,93	133,86
450	19 705	83,46	58,78	144,69
500	23 860	82,78	71,80	153,78
550	27 988	82,35	82,82	161,63
600	32 098	82,09	92,37	168,57
650	36 199	81,95	100,81	174,82
700	40 295	81,90	108,36	180,50
750	44 390	81,90	115,21	185,72
800	48 486	81,96	121,47	190,56
850	52 586	82,06	127,25	195,08
900	56 692	82,18	132,63	199,34
950	60 805	82,33	137,65	203,34
1000	64 925	82,49	142,37	207,14
1050	69 054	82,67	146,82	210,75
1100	73 341	82,86	151,03	214,06
1150	77 341	83,07	155,04	217,49
1200	81 499	83,28	158,86	220,64
1250	85 669	83,50	162,51	223,67
1300	89 849	83,73	166,01	226,59
1350	94 041	83,96	169,37	229,41
1390	97 403	84,14	171,97	231,60
1390	106 461	157,50	178,49	231,60
1400	108 036	157,50	179,62	232,15
1450	115 911	157,50	185,15	234,91
1500	123 786	157,50	190,49	237,67

Abweichungen unserer Meßergebnisse am α -Al₂O₃ von den NBS-Werten lag zwischen 700 und 1500 K bei $\pm 0,5\%$.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Enthalpien von Cu₂Se, Cu₂Te, Ag₂Se und Ag₂Te wurden von 350 K an bis oberhalb der Schmelzpunkte der einzelnen Verbindungen in Schritten von ca. 30° gemessen. Die ermittelten Werte wurden auf 298, 15 K bezogen und durch Ausgleichsfunktionen ausgeglichen. Durch Ableitung der Enthalpiefunktion nach der Temperatur sind die spezifischen Wärmen bestimmt worden. Aus den Enthalpiefunktionen wurden außerdem

Tab. 2. Cu₂Te.

<i>T</i>	$H_T - H_{298}$	C_p	$S_T - S_{298}$	$\frac{G_T - H_{298}}{T}$
(K)	(J/Mol)	(J/Mol · K)	(J/Mol · K)	(J/Mol · K)
300	331	76,03	0,47	134,09
350	4 135	76,15	12,20	135,10
400	7 946	76,27	22,38	137,23
433	10 464	76,35	28,42	138,97
433	11 174	86,64	30,06	138,97
450	12 641	86,86	33,39	140,02
500	17 062	89,96	42,70	143,30
531	19 881	91,89	48,17	145,45
531	21 458	106,49	51,14	145,45
550	23 538	112,52	54,78	146,70
590	28 293	125,19	62,70	149,48
590	28 857	132,35	63,69	149,48
600	30 180	132,35	65,91	150,33
635	34 813	132,35	73,42	153,32
635	37 624	97,59	77,85	153,32
650	39 087	97,47	80,13	154,73
700	43 953	97,18	87,34	159,27
750	48 804	96,88	94,03	163,68
800	53 641	96,58	100,28	167,95
835	57 018	96,38	104,41	170,84
835	58 432	92,92	106,10	170,84
850	59 823	92,57	107,75	172,09
900	64 423	91,42	113,01	176,15
950	68 965	90,27	117,93	180,05
1000	73 450	89,12	122,53	183,80
1050	77 877	87,96	126,85	187,40
1100	82 246	86,81	130,91	190,86
1150	86 558	85,66	134,75	194,20
1200	90 812	84,51	138,37	197,41
1250	95 009	83,36	141,79	200,50
1300	99 148	82,21	145,05	203,50
1350	103 230	81,06	148,12	206,37
1398	107 094	79,95	150,93	209,04
1398	117 048	170,64	158,05	209,04
1400	117 389	170,64	158,29	209,16
1450	125 921	170,64	164,28	212,16
1500	134 453	170,64	170,07	215,15

Tab. 3. Ag₂Se.

<i>T</i>	$H_T - H_{298}$	C_p	$S_T - S_{298}$	$\frac{G_T - H_{298}}{T}$
(K)	(J/Mol)	(J/Mol · K)	(J/Mol · K)	(J/Mol · K)
300	150	81,00	0,51	149,15
350	4 260	83,49	12,21	150,20
400	8 515	86,96	23,52	152,39
406	9 020	87,49	24,76	152,70
406	15 820	85,28	41,51	152,70
450	19 579	85,59	50,30	156,95
500	23 866	85,94	59,34	161,77
550	28 172	86,29	67,55	166,49
600	32 495	86,64	75,07	171,07
650	36 836	86,99	82,02	175,51
700	41 194	87,34	88,48	179,79
750	45 570	87,69	94,51	183,91
800	49 963	88,04	100,18	187,89
850	54 374	88,39	105,53	191,72
900	58 802	88,74	110,59	195,41
950	63 247	89,09	115,40	198,98
1000	67 710	89,44	119,98	202,43
1050	72 191	89,79	124,35	205,76
1100	76 689	90,14	128,54	208,98
1150	81 205	90,49	132,55	212,10
1170	83 016	90,63	134,11	213,32
1170	91 254	108,54	141,15	213,32
1200	94 511	108,54	143,90	215,30
1250	99 937	108,54	148,33	218,54
1300	105 364	108,54	152,59	221,70
1350	110 791	108,54	156,68	224,77
1400	116 218	108,54	160,63	227,78
1450	121 645	108,54	164,44	230,71
1500	127 071	108,54	168,12	233,56

$\{S(T) - S(298,15)\}$ und $\{G^\circ(T) - H(298,15)\}/T$ berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tab. 1 bis 4 dargestellt.

Zur Bestimmung der Umwandlungs- und Schmelzenthalpien sind ebenfalls die ausgeglichenen Enthalpiewerte benutzt worden. In Tab. 5 sind die gemessenen Enthalpien zusammen mit Literaturwerten aufgeführt.

Die Übereinstimmung der eigenen Werte für die Umwandlungsenthalpien mit den Werten anderer Autoren ist recht gut. Stärkere Abweichungen treten nur beim Cu₂Te auf. Das wird verständlich, da Cu₂Te fünf Umwandlungspunkte besitzt und die Vollständigkeit der Umwandlungen bei der Arbeitsweise eines Drop-Kalorimeters nicht immer gegeben ist. Die Umwandlungsenthalpien sind außerdem hier so gering, daß sie schon fast in der Größenordnung der Meßfehler liegen.

Bei der Diskussion der Wärmekapazitäten muß man berücksichtigen, daß die C_p -Werte nicht direkt gemessen, sondern aus Enthalpiewerten abgeleitet

Tab. 4. Ag_2Te .

T (K)	$H_T - H_{298}$ (J/Mol)	C_p (J/Mol · K)	$S_T - S_{298}$ (J/Mol · K)	$\frac{G_T - H_{298}}{T}$ (J/Mol · K)
300	164	88,75	0,44	153,44
350	4 650	91,07	14,24	154,51
400	9 275	93,80	26,54	156,90
423	11 450	95,50	31,81	158,29
423	18 431	86,49	48,31	158,29
450	20 758	85,91	53,64	161,06
500	25 029	84,95	62,64	166,13
550	29 256	84,15	70,70	171,06
600	33 446	83,40	77,99	175,80
650	37 608	82,99	84,66	180,35
700	41 748	82,64	90,79	184,70
750	45 874	82,44	96,49	188,87
800	49 994	82,39	101,80	192,86
850	54 115	82,49	106,80	196,68
900	58 246	82,75	111,52	200,35
950	62 393	83,16	116,01	203,88
1000	66 564	83,72	120,29	207,28
1050	70 768	84,43	124,39	210,54
1100	75 010	85,30	128,34	213,70
1150	79 300	86,32	132,15	216,74
1200	83 645	87,49	135,85	219,70
1232	86 457	88,31	138,16	221,53
1232	95 230	114,95	145,28	221,53
1250	97 299	114,95	146,95	222,66
1300	103 047	114,95	151,46	225,75
1350	108 794	114,95	155,79	228,75
1400	114 541	114,95	159,97	231,70
1450	120 288	114,95	164,01	234,60
1500	126 036	114,95	167,90	237,43

Tab. 5. Umwandlungs- und Schmelzenthalpien.

Substanz	eigene Werte ΔH^{Umw} (J/Mol)	Literaturwerte ΔH^{Umw} (J/Mol)	ΔH^{Schm} (J/Mol)
Cu_2Se	6485 ± 120	6830 ± 200 [7]	9055 ± 450
Cu_2Te	710 ± 110 1575 ± 205 565 ± 285 2810 ± 360 1415 ± 575	220 ± 20 [7] 1900 ± 50 970 ± 20 2500 ± 100 1970 ± 50	9955 ± 500
Ag_2Se	6800 ± 135	7029 ± 620 [18]	8240 ± 410
Ag_2Te	6980 ± 140	7400 ± 370 [12]	8775 ± 440

wurden. Hinzu kommt, daß die meisten Umwandlungen sich bei Temperaturen vollziehen, die unterhalb des optimalen Arbeitsbereiches des Drop-Kalorimeters liegen. Durch diese Einwände wird der Aussagegehalt der ermittelten Wärmekapazitäten erheblich eingeschränkt. Die unterhalb von 600 K ermittelten C_p -Werte sind sicherlich für thermodynamische Berechnungen zu ungenau, eignen sich jedoch für qualitative Diskussionen.

Die von Mills [23] aus Dissoziationsdampfdruckmessungen für Cu_2Te und Ag_2Te berechneten Freien Enthalpiefunktionen stimmen gut mit den eigenen Werten überein.

Eine Berechnung der Mischungsenthalpien für das Cu-Te- und Ag-Te-System bei $X_{\text{Te}} = 0,33$ aus den Literaturwerten (C_p der Elemente, ΔH_f^0 der Verbindungen Cu_2Te und Ag_2Te) und den Enthalpiedaten dieser Arbeit ergab für Cu-Te bei 1400 K einen Wert von 21,17 kJ/mol und für Ag-Te bei 1250 K einen Wert von 20,34 kJ/mol verglichen mit Literaturwerten von 19,66 kJ/mol [24] bzw. 21,76 kJ/mol [25] für Cu-Te bei 1400 K und 16,74 kJ/mol [26] bzw. 17,57 kJ/mol [25] für Ag-Te bei 1250 K. Berechnungen der Mischungsenthalpien für das Cu-Se- und Ag-Se-System bei $X_{\text{Se}} = 0,33$ liefern Werte von 30,13 kJ/mol für Cu-Se bei 1400 K und 19,42 kJ/mol für Ag-Se bei 1250 K *.

Es scheint einigermaßen sichergestellt zu sein, daß die Atome in Schmelzen von Metallen und Nichtmetallen kaum chemische Wechselwirkungen aufeinander ausüben und sich wie harte, von einander unabhängige Kugeln verhalten, so daß der Vorgang des Schmelzens hier also einen Übergang vom geordneten in den ungeordneten Zustand bedeutet [27]. Gleiche Überlegungen gelten für intermetallische Phasen mit überwiegend metallischer Bindung. Wesentlich ungeklärter dagegen ist das Schmelzverhalten von intermetallischen Phasen, insbesondere solchen mit Partnern aus der V. und VI. Hauptgruppe. Viele Anomalien in den Schmelzen deuten darauf hin, daß hier starke chemische Wechselwirkungen zwischen den Komponenten zu Elektronenübertragungen führen, die entweder die Bildung von Assoziaten oder einen starken heteropolaren Charakter der Schmelze zur Folge haben; beide Erscheinungen bewirken einen von der statistischen Verteilung abweichenden erhöhten Ordnungsgrad in der Schmelze [28].

Rückschlüsse auf solche Ordnungsscheinungen läßt die Größe der Schmelzentropie zu, insbesondere bei einem Vergleich mit dem Wert, der sich nach Wagner [29] aus den Entropien der beteiligten Partner berechnen läßt.

*Im Gegensatz zu den thermodynamischen Daten der Verbindungen, die auf 1 Mol der Verbindung (stöchiometrische Formeleinheit A_2B in Gramm) bezogen sind, wurden die Daten für die flüssigen Mischungen nach der Zusammensetzung $A_{0,67}B_{0,33}$ berechnet.

$$\Delta S_{A_2B} = 2\Delta S_A + \Delta S_B - 3R(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) + 2 \int_{T_A}^{T_{A_2B}} \frac{C_{PA}}{T} dT + \int_{T_B}^{T_{A_2B}} \frac{C_{PB}}{T} dT.$$

ΔS_{A_2B} Schmelzentropie der Verbindung A_2B ,
 ΔS_A Schmelzentropie der Komponente A,
 ΔS_B Schmelzentropie der Komponente B,
 R allgemeine Gaskonstante,
 N Molenbruch,
 T_{A_2B} Schmelzpunkt der Verbindung,
 T_A Schmelzpunkt der Komponente A,
 T_B Schmelzpunkt der Komponente B.

Tab. 6. Schmelzentropien.

Substanz	Schmelzpunkt (K)	$\Delta S_{\text{schm}}^{\text{exp}}$ (J/Mol · K)	$\Delta S_{\text{schm}}^{\text{theor}}$ (J/Mol · K)	$\sum \Delta S_{\text{exp}}$ (J/Mol · K)	$\Delta S_{\text{schm}}^{\text{ber}}$ (J/Mol · K)
Cu_2Se	1390	6,52	16,41 1,64 2,97	22,93	76,61
Cu_2Te	1398	7,12	0,99 4,43 1,69	18,84	83,60
Ag_2Se	1170	7,04	16,75	23,79	73,49
Ag_2Te	1232	7,12	16,50	23,62	77,70

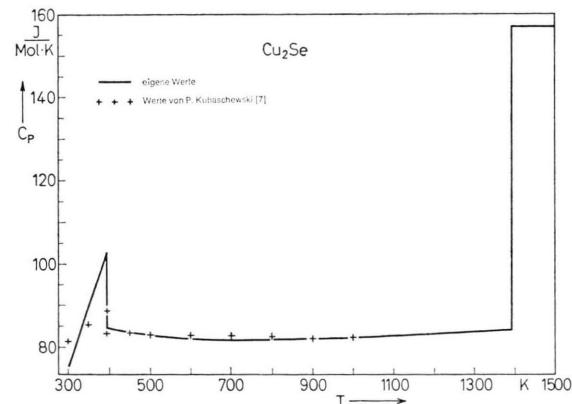
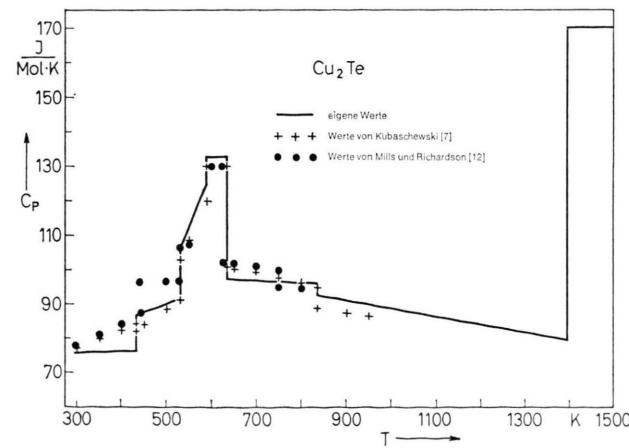
In Tab. 6 werden die gemessenen und berechneten Schmelzentropien gegenübergestellt.

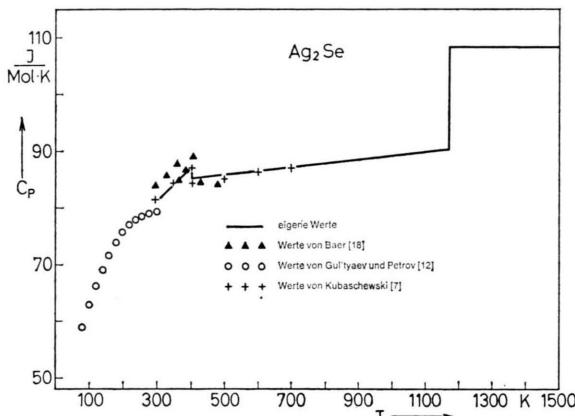
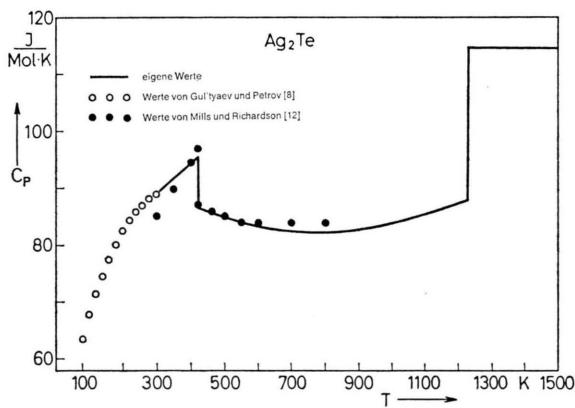
Ein Vergleich der berechneten mit den gemessenen Entropiewerten stößt bei den Kupfer- und Silberchalkogeniden auf Schwierigkeiten, da bei der Berechnung der Entropiewerte vollständige Ordnung bis zum Schmelzpunkt vorausgesetzt wird, durch die zahlreichen Umwandlungen jedoch schon im festen Zustand erhöhte Unordnungen, insbesondere auf den Edelmetallgitterplätzen, eingeführt sind. Schmalzried und Navrotsky [30] weisen darauf hin, daß beim Ag_2S und Cu_2S die Reaktionsentropie weniger negativ ist als bei anderen Sulfiden — die beiden Verbindungen besitzen ein strukturell fehlgeordnetes Kationenteilgitter. In Spalte 5 der Tab. 6 werden aus diesem Grunde die Umwandlungsentropien zu den Schmelzentropien hinzugefügt, dennoch bleiben die berechneten Werte deutlich größer als die experimentell gefundenen. Diese erheblichen Abweichungen lassen sich nicht mehr allein durch das Auftreten von Ordnung in der Schmelze erklären, da sie wesentlich über dem Betrag des statistischen

Gliedes $R(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$ liegen. Die Abweichungen können auch dadurch bewirkt werden, daß deutliche Veränderungen der Art der chemischen Bindung im Gitter der Verbindung gegenüber den Gittern der Partner auftreten, in diesem Falle wahrscheinlich erhebliche heteropolare Bindungsanteile in den Edelmetallchalkogeniden. In ähnlicher Weise deutet die Exzeßstabilitätsfunktion $\partial^2 \Delta G / \partial X^2$ auf solche Anomalien in den Schmelzen der Chalkogeniden hin [31].

Spezifische Wärmen

In den Abb. 1 bis 4 sind die eigenen Ergebnisse zusammen mit den Resultaten anderer Autoren dargestellt. Unsere Ergebnisse stimmen in qualitativer Hinsicht gut mit den Werten der in der Einleitung zitierten Autoren überein, wobei die Tief temperaturdaten von Ag_2Se und Ag_2Te sich gut anschließen.

Abb. 1. Spezifische Wärme von Cu_2Se .Abb. 2. Spezifische Wärme von Cu_2Te .

Abb. 3. Spezifische Wärme von Ag_2Se .Abb. 4. Spezifische Wärme von Ag_2Te .

Beim Verlauf der Wärmekapazitäten der untersuchten Kupfer- und Silberchalkogenide ergibt sich folgendes Bild: Bis zur Umwandlungstemperatur steigen die C_P -Werte mit steigender Temperatur an, oberhalb der Umwandlung nehmen lediglich die Wärmekapazitäten von Ag_2Se kontinuierlich zu, während sie beim Ag_2Te und beim Cu_2Se zunächst abfallen, dann einen Minimalwert annehmen und schließlich wieder ansteigen. Beim Cu_2Te steigen die Wärmekapazitäten zwischen den Umwandlungspunkten, bleiben konstant oder fallen ab.

Beim Schmelzpunkt weisen die C_P -Kurven einen deutlichen Sprung auf. Die Wärmekapazitäten der geschmolzenen Substanzen sind wesentlich höher als die der festen Stoffe. Die C_P -Werte der Telluride sind größer als die der Selenide, während zwischen den Kupfer- und Silberverbindungen ebenfalls große Unterschiede bestehen.

Ein Abfallen der C_P -Werte wurde auch von Mills und Richardson [12] für Ag_2Te und von Kubaschewski [7] für Cu_2Se und Cu_2Te gefunden. Für $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ und $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ [17] wurde ebenfalls ein negativer Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme gefunden.

Die spezifische Wärme setzt sich aus folgenden Termen zusammen:

$$C_P = C_{\text{Gitter}} + C_{\text{Ausdehnung}} + C_{\text{elektronisch}} + C_{\text{defekt}} + C_{\text{anharmonisch}}.$$

Da bei höheren Temperaturen bis auf C_{Gitter} alle Terme mit steigender Temperatur zunehmen, sollte im allgemeinen Fall die spezifische Wärme zunehmen. Diese Annahme wird von den untersuchten Substanzen lediglich von Ag_2Se erfüllt, während bei den anderen Substanzen oberhalb der Umwandlungen Abweichungen auftreten.

Für eine Deutung dieser Erscheinungen bieten sich mehrere Möglichkeiten an:

- 1) Mills und Richardson [12] führen den Abfall der C_P -Werte oberhalb der Umwandlung bei Ag_2Te auf ein breites Umwandlungsintervall zurück.
- 2) Jost und Kubaschewski [17] sind der Ansicht, daß ein geringer Abfall der spezifischen Wärme unmittelbar oberhalb des Umwandlungspunktes, wie er z.B. beim $\alpha\text{-AgJ}$ auftritt, auf das Verschwinden von Nahordnungen zurückzuführen sein könnte, wie es für Ordnungs-Unordnungs-umwandlungen bekannt ist. Dieses Verhalten könnte eine Analogie zum Verlauf der spezifischen Wärmen in manchen Schmelzen (z.B. Na, K, Pb, Hg) darstellen, da beim $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ und $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ das Kationengitter vielfach als „quasi geschmolzen“ bezeichnet wird. Für ein ausgeprägtes Abfallen der C_P -Werte über ein weiteres Temperaturintervall reicht diese Deutungsmöglichkeit jedoch nicht aus.
- 3) Die Erscheinung kann auf eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Fehlordnungsenthalpie zurückzuführen sein [7].
- 4) Mit der Annahme eines Assoziationsgleichgewichtes zwischen den zweiwertigen Kupferionen und den negativ geladenen Kationenleerstellen gelingt eine Anpassung der errechneten Werte an die spezifischen Wärmen bei den Kupferchalkogeniden nur, wenn man eine exponentielle Änderung der Dissoziationsenthalpie der Assoziate mit der Temperatur annimmt [7].

- 5) Eine weitere prinzipielle Deutungsmöglichkeit für den eigentümlichen Verlauf der C_p -Werte bestünde darin, daß mit steigender Temperatur die Schwingungen der Kationen in eine Translation übergehen, entsprechend dem Verhalten eines gehemmten Rotators.

Die Autoren neigen auf Grund der an Schmelzen von Chalkogeniden gewonnenen Erfahrungen hinsichtlich des Abbaus von Assoziaten in der Schmelze in relativ großen Temperaturintervallen zu der zweiten Deutungsmöglichkeit.

Tab. 7. C_p -Werte der Schmelzen und der festen Substanzen am Schmelzpunkt.

Substanz	C_p^{Schmelze} (J/Mol · K)	C_p^{fest} (J/Mol · K)
Cu ₂ Se	157,50	84,14
Cu ₂ Te	170,64	79,95
Ag ₂ Se	108,54	90,63
Ag ₂ Te	114,95	88,31

Am Schmelzpunkt steigen die Wärmekapazitäten wesentlich stärker an, als für intermetallische Phasen zu beobachten ist. Ein Vergleich mit den Salzen liegt nahe, sie weisen in der Schmelze ähnlich hohe Wärmekapazitäten auf. Aus den Meßergebnissen läßt sich folgern, daß die untersuchten Chalkogenide in der Schmelze starke heteropolare Bindungsanteile aufweisen.

Neuere Messungen [32] am Cu_{1-x}TeX scheinen diese Annahme zu bestätigen, denn NMR-Daten zeigen, daß die chemische Bindung im Cu_{1-x}TeX einen relativ hohen Ionencharakter besitzt. Dadurch würden auch die konstanten Schmelzentropien und die aus dem Vergleich mit den berechneten Entropien gefolgerten Ordnungserscheinungen verständlich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für materielle Hilfe.

- [1] A. Kitsos, Dissertation, Universität Göttingen 1970.
- [2] A. Böttcher, G. Haase u. H. Treupel, Z. angew. Phys. **7**, 478 (1955).
- [3] W. Borchert, Z. Kristallogr. **106**, 5 (1945).
- [4] Y. G. Asadov, G. A. Dzhabrailova u. V. I. Nasirov, Izv. Akad. Nauk SSR, Neorg. Mater. **8**, 1144 (1972).
- [5] A. L. N. Stevles u. F. Jellinek, Rech. Trav. Chim. Pays-Bas **90** (3), 273 (1971).
- [6] P. Rahpls, Z. Phys. Chem. (B) **31**, 157 (1936).
- [7] P. Kubaschewski, Dissertation, Universität Göttingen 1969.
- [8] P. V. Gul'tyaev u. A. Petrov, Sov. Phys. Solid State **1**, 330 (1959).
- [9] M. Bellati u. S. Lussana, Atti. Veneto Sci., Ser. 6, **17**, 1051 (1888).
- [10] H. Nowotny, Z. Metallkd. **37**, 40 (1946).
- [11] K. Anderko u. K. Schubert, Z. Metallkd. **45**, 371 (1954).
- [12] K. C. Mills u. M. J. Richardson, Thermochim. Acta **6**, 427 (1973).
- [13] J. B. Conn u. R. C. Taylor, J. Electrochem. Soc. **107**, 977 (1960).
- [14] G. A. Wiegers, Mineral. **56**, 1882 (1971).
- [15] C. Tubandt, H. Reinhold u. A. Neumann, Z. Phys. Chem. (B) **24**, 22 (1934).
- [16] P. N. Walsh, E. Art u. D. White, J. Phys. Chem. **66**, 1546 (1962).
- [17] W. Jost u. P. Kubaschewski, Z. Phys. Chem. (N.F.) **60**, 69 (1968).
- [18] Y. Baer, G. Busch, C. Fröhlich u. E. Stegmeier, Z. Naturforsch. **17**, 886 (1962).
- [19] A. J. Frueh, Z. Kristallogr. **112**, 44 (1959).
- [20] R. Blachnik, R. Igel u. P. Wallbrecht, Z. Naturforsch. **29a**, 1198 (1974).
- [21] IPTS 68, Metrologia **5**, 35 (1969).
- [22] D. A. Ditmars u. T. B. Douglas, J. Res. Nat. Bur. Stand. Sec. A **75** (5), 401 (1971).
- [23] K. C. Mills, J. Chem. Thermodynamics **4**, 903 (1972).
- [24] B. Predel u. J. Piehl, Z. Metallkd. **66**, 33 (1975).
- [25] R. Castanet, Y. Claire u. M. Laffitte, J. Chim. Phys. **7**–**8**, 1133 (1971).
- [26] J. Terpilowski u. B. Fuglewicz, Roczn. Chem. **48**, 1871 (1974).
- [27] R. Blachnik, Dissertation, Universität Clausthal 1967.
- [28] R. Blachnik u. W. Kluge, Thermochim. Acta **3**, 317 (1972).
- [29] C. Wagner, Z. Metallkd. **31**, 18 (1939).
- [30] H. Schmalzried u. A. Navrotsky, Festkörperthermodynamik, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [31] R. Blachnik u. G. Bolte, J. Less-Common Met. **57**, 28 (1978).
- [32] O. P. Astakov u. V. V. Lobanov, Sov. Phys. Solid State **10**, 905 (1972).