laxationszeit τ beim Ni-Tartrat stark p_H -abhängig: τ beträgt 1,5 ms bei niedrigen p_H -Werten ($p_H \lesssim 3$) und steigt zwischen p_H 3,5 und 5,5 auf ca. 5 ms an.

Die vorliegenden ersten Meßergebnisse reichen noch nicht aus, um ein Reaktionsschema aufstellen zu können, das die Komplexbildung mit den Dicarbonsäuren hinreichend zu beschreiben vermag. Die bisherigen Er-

gebnisse bei Ni-Malat und Ni-Tartrat deuten auf einen unterschiedlichen Komplexbildungs-Mechanismus des Ni-Ions mit den beiden Dicarbonsäuren hin. Um eine genauere Vorstellung über diese Komplexbildungs-Reaktionen zu gewinnen, werden weitere kinetische, aber auch analytische Untersuchungen an diesen Systemen ausgeführt.

Phasengrenzen im System $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}$ -PbTe

F. KUCHAR und H. HEINRICH *

Ludwig Boltzmann-Institut für Festkörperphysik, Wien
(Z. Naturforschg. **22 b**, 982—983 [1967]; eingegangen am 16. Mai 1967)

In den Mischkristallreihen ternärer I-V-VI₂-Verbindungen mit binären Chalkogeniden weist nach FLEISCHMANN¹ das Vierstoffsystem $0,8(\text{AgSbTe}_2) - 0,2(2\text{PbTe})$ relativ gute thermoelektrische Eigenschaften auf. Allerdings werden die Eigenschaften dieses p-leitenden Mischkristalls durch das Auftreten einer zweiten Phase (Ag_2Te), die n-leitend ist und nur durch einen komplizierten Zonenreinigungs-Prozeß entfernt werden kann, verschlechtert. MAIER² untersuchte das Zustandsbild des quasibinären Systems $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ und stellte fest, daß nur oberhalb 360°C eine ternäre Phase existiert, die aber mit Ausnahme eines schmalen Bereiches bei ungefähr 60 Mol-% Sb_2Te_3 gemeinsam mit Ag_2Te bzw. Sb_2Te_3 als zweite Phase auftritt. Für die mittlere Zusammensetzung des einphasigen Bereiches geben STEGHEER et al.³ die Formel $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}$ an. Unterhalb 360°C ist über den gesamten Konzentrationsbereich nur ein Gemenge der beiden binären Komponenten beständig. Für die Zusammensetzung AgSbTe_2 existiert nach MAIER² auch oberhalb 360°C kein einphasiger Bereich; darauf ist das Auftreten der zweiten Phase im Mischkristall $0,8(\text{AgSbTe}_2) - 0,2(2\text{PbTe})$ zurückzuführen. Homogene Mischkristalle des Systems $x(\text{AgSbTe}_2) - (1-x)(2\text{PbTe})$, die im gesamten Temperaturbereich unterhalb der Soliduslinie stabil sind, werden nach den Untersuchungen von MAIER² erhalten, wenn $x \leq 0,7$ ist. Es lag nun die Vermutung nahe, daß der Homogenitätsbereich gegen die thermoelektrisch interessante hohe Konzentration der ternären Komponente verschoben werden könnte, wenn man diese durch $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}$ ersetzt.

Um diese Annahme zu prüfen, wurden Proben der Zusammensetzung $x(\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}) - (1-x)(50\text{PbTe})$ ($x = 0,6, 0,75, 0,8, 0,84, 0,86, 0,88, 0,9$) in Quarzampullen bei ca. 1000°C aus den Elementen erschmolzen, sodann bis zum Erstarren abgekühlt und durch viermaliges hin- und rückläufiges Zonenziehen homo-

genisiert. Aus dem homogenen Teil des Barrens wurden Stücke geschnitten, die bei verschiedenen Temperaturen rund 500 bis 1300 Stdn. getempert, darauf abgeschreckt und anschließend röntgenographisch (Debye-Scherrer-Verfahren) und mikroskopisch untersucht wurden. Die Tab. 1 gibt die Ergebnisse dieser Untersuchungen wieder.

x T [°C]	0,6	0,75	0,8	0,84	0,86	0,88	0,9
525	M	M	M				M
400	A	M	M				M
340	A	A	M				B
300				B	B	B	
250	A	A	A				B
210				B	B	B	

Tab. 1. Ergebnisse der mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen an den getemperten Proben (M ... einphasiger Mischkristall, A ... M+PbTe, B ... M+Sb₂Te₃).

In den Proben mit PbTe als zweite Phase wurden die Gitterkonstanten der Mischkristalle M und damit auf Grund des bekannten linearen Zusammenhanges zwischen Gitterkonstanten und Konzentration die Zusammensetzung bestimmt; den Mischkristallanteilen in den bei 250° , 340° und 400°C getemperten Proben entspricht ein x von etwa 0,85, 0,77 bzw. 0,64. Diese Punkte geben daher den ungefähren Verlauf der Phasengrenze zwischen M und M+PbTe. Die Untersuchungen im Bereich zwischen $x=0,8$ und $0,9$ ergeben jedoch, daß das Gebiet M+Sb₂Te₃ von hoher $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}$ -Konzentration her bis $x=0,84$ reicht, die Phasengrenze M-(M+PbTe) bei 250°C also durch einen Punkt mit kleinerem x als 0,85 gehen muß.

Mittels obiger Ergebnisse wurden im Zustandsbild des Systems $x(\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}) - (1-x)(50\text{PbTe})$ für den Bereich $x \geq 0,6$, der auf Grund der oben angeführten Ergebnisse von FLEISCHMANN¹ für die Untersuchungen ausgewählt worden war, die Phasengrenzen zwischen einphasigem Mischkristall M, M+PbTe und M+Sb₂Te₃ eingezeichnet (Abb. 1). Die Umwandlungs-

* Gegenwärtig am II. Phys. Institut, Universität Wien.

¹ H. FLEISCHMANN, Z. Naturforschg. **16 a**, 765 [1961].

² R. G. MAIER, Z. Metallkde. **54**, 5, 311 [1963].

³ A. STEGHEER, F. WALD u. P. ECKERLIN, Z. Naturforschg. **16 a**, 130 [1961].

Abb. 1. Zustandsbild des Systems $x(\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}) - (1-x)(50 \text{ PbTe})$ für $x \geq 0,6$ (M ... Mischkristall, S ... Schmelze, α ... Ag_2Te , β ... Sb_2Te_3 , γ ... PbTe).

punkte der ternären Randkomponente wurden aus dem Diagramm für das System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ von MAIER² übernommen. Gegenüber AgSbTe_2 unterscheidet sich $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}$ im wesentlichen in folgendem Punkt: Bei AgSbTe_2 reicht das Zweiphasengebiet $\text{M} + \text{Ag}_2\text{Te}$ von 360°C bis zur Soliduslinie, bei $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}$ das Gebiet $\text{M} + \text{Sb}_2\text{Te}_3$ nur bis ca. 480°C , worauf dann der Bereich der ternären Phase folgt. Die Vermutung, daß der Homogenitätsbereich der Mischkristalle $x(\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}) - (1-x)(50 \text{ PbTe})$ bei hohen Temperaturen bis zur ternären Randkomponente reicht, konnte durch die Eingrenzung des $(\text{M} + \text{Sb}_2\text{Te}_3)$ -Gebietes bestätigt werden. Dieser stabile Mischkristallbereich erstreckt sich aber vermutlich nur über einen äußerst schmalen Konzentrationsbereich bis zu Temperaturen unter 200°C ; mit abnehmendem $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{52}$ -Gehalt tritt ab einem x , das zwischen 0,84 und 0,8 liegt, eine Mischungslücke auf (Abb. 1).

³¹P-Kernresonanz-Untersuchung der Verbindung $\text{AsCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$ im festen Zustand

WOLFGANG WIEKER und ARND-RÜDIGER GRIMMER

Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1199 Berlin-Adlershof

(Z. Naturforschg. **22 b**, 983—984 [1967]; eingegangen am 2. Mai 1967)

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von PCl_5 in AsCl_3 kristallisiert, wie zunächst von CRONANDER¹ beobachtet und später von GUTMANN² ausführlich beschrieben wurde, eine farblose, in Schuppen kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung $\text{AsCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$ aus, deren Struktur bisher nicht bekannt ist. Es lassen sich jedoch drei Möglichkeiten für den Aufbau dieser Substanz angeben, einmal nach KOLDITZ und SCHMIDT³ mit $[\text{AsCl}_4]^+$ -Kationen und $[\text{PCl}_6]^-$ -Anionen als $[\text{AsCl}_4][\text{PCl}_6]$ oder mit $[\text{PCl}_4]^+$ -Kationen und $[\text{AsCl}_6]^-$ -Anionen als $[\text{PCl}_4][\text{AsCl}_6]$. Als dritte Möglichkeit bleibt, daß in der Verbindung eventuell nebeneinander PCl_5 - und AsCl_5 -Moleküle vorliegen.

Da man, wie wir in früheren Arbeiten zeigten^{4,5}, durch ³¹P-Kernresonanz-Untersuchungen auch im festen Zustand auf Grund der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen eindeutig zwischen $[\text{PCl}_4]^+$ -Kationen (~ -80 ppm) und $[\text{PCl}_6]^-$ -Anionen ($\sim +289$ ppm) unterscheiden kann, wurde das ³¹P-Resonanzspektrum der Verbindung $\text{AsCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$ * aufgenommen. Abb. 1 zeigt das erhaltene Resonanzspektrum in differenzierter Form.

Abb. 1. ³¹P-Resonanzspektrum von $\text{AsCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$ bei 26 MHz mit PCl_3 als Bezugssubstanz.

Es zeigt neben dem als Bezugssubstanz verwendeten PCl_3 nur ein Resonanzsignal, dessen chemische Verschiebung zu -76 ppm (bezogen auf $85\% \text{ H}_3\text{PO}_4$) bestimmt wurde. Das bedeutet, daß in dieser Verbindung $[\text{PCl}_4]^+$ -Kationen vorliegen. In dem für $[\text{PCl}_6]^-$ -Anionen und PCl_5 -Moleküle zu erwartenden Bereichen der chemischen Verschiebung (in Abb. 1 durch einen punktierten bzw. gestrichelten Kreis gekennzeichnet) lassen sich eindeutig keine Absorptionen beobachten. Der Phosphor liegt also im $\text{AsCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$ nur in Form von $[\text{PCl}_4]^+$ -Kationen vor.

Entgegengesetzt zu unserem Befund beobachteten REICH und PREISS⁶ bei der Raman-spektroskopischen Untersuchung derselben $\text{AsCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$ -Probe eine Bande bei 360 cm^{-1} , die dem $[\text{PCl}_6]^-$ -Anion zuzuordnen ist⁷. Wir haben daraufhin diese der Raman-Lichtquelle ausgesetzt gewesene Probe ebenfalls mittels ³¹P-Resonanz untersucht und gefunden (s. Abb. 2), daß dann neben der PCl_4^+ -Resonanz bei -76 ppm auch eine im Vergleich zum $[\text{PCl}_4]^+$ schwache Absorption des

¹ A. W. CRONANDER, Bull. Soc. chim. France **2** **19**, 499 [1873].

² V. GUTMANN, Z. anorg. allg. Chem. **264**, 151 [1951].

³ L. KOLDITZ u. W. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 188 [1958].

⁴ W. WIEKER u. A.-R. GRIMMER, Z. Naturforschg. **21 b**, 1103 [1966].

⁵ W. WIEKER u. A.-R. GRIMMER, Z. Naturforschg. **22 b**, 257 [1967].

* Diese Substanz wurde uns dankenswerterweise von Dr. H. PREISS zur Verfügung gestellt.

⁶ P. REICH u. H. PREISS, private Mitteilung.

⁷ G. L. CARLSON, Spectrochim. Acta [London] **19**, 1291 [1963].