

310. Henri Moissan und F. Siemens: Ueber die Löslichkeit des Siliciums im Zink und im Blei.

(Eingegangen am 3. Mai 1904.)

Wie der Kohlenstoff, so kann sich auch das Silicium mit Metallen verbinden, man kennt die Silicide von Eisen, Nickel, Chrom, Wolfram usw. In einigen Metallen jedoch löst es sich, ohne mit ihnen eine Verbindung einzugehen.

Die Methode der Siliciumdarstellung von Deville und Caron¹⁾, diejenige von Wöhler²⁾, die Untersuchungen, die einer der Autoren kürzlich veröffentlicht hat³⁾, und die Untersuchungen von Vigouroux⁴⁾ beweisen, dass Zink, Blei, Silber, Zinn und Aluminium zu den Metallen gehören, in denen das Silicium in Lösung geht. Wir haben geglaubt, dass diese Thatsache, die für die Metallurgie von einigem Interesse ist, weitere Untersuchungen verdiente, und haben uns ein genaueres Studium der Löslichkeit des Siliciums im Blei, im Zink und im Silber zur Aufgabe gemacht.

Die Anordnung unserer Versuche war folgende: Die Metalle mit dem Silicium befanden sich in einem Tiegel aus sehr schwer schmelzbarer Masse, in dessen Mitte das Thermolement eines Le Chatelier'schen Pyrometers tauchte. Dieses war seinerseits von einem dünnen, am unteren Ende geschlossenen Porzellanrohr umgeben. Um eine mit Silicium gesättigte Lösung zu erhalten, haben wir das flüssige Metall in Berührung mit ziemlich grossen Siliciumstücken gebracht. Das Silicium war nach der Methode von Wöhler mit Modificationen von Vigouroux hergestellt und war, zum Zwecke unserer Versuche, im elektrischen Ofen geschmolzen worden.

Um einen möglichst guten Contact und eine vollkommene Sättigung des flüssigen Metalles mit Silicium zu erreichen, wurde ein mehrere Cubikcentimeter grosses Stück davon vermittels des Porzellanröhrchens, welches das Thermolement enthielt, am Boden des Tiegels zurückgehalten. Weitere Stücke schwammen auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalles⁵⁾.

¹⁾ H. Deville et Caron, Mémoire sur le silicium et les siliciures métalliques (Compt. rend. 45, 163 [1857]).

²⁾ Wöhler, Sur un nouveau moyen d'obtenir le silicium (Compt. rend. 42, 48 [1856]).

³⁾ H. Moissan, Le four électrique, p. 349. Chez Steinheil, Paris.

⁴⁾ Vigouroux, Le silicium et le siliciures métalliques (Annales de Chimie et de Physique, 7^e série, 12, 5 [1897]).

⁵⁾ Wenn man Siliciumkrystalle bei der Temperatur von 1500° schmelzen will, ist es rathsam, ein ganz kleines Stück Natrium hinzuzufügen, dessen Dämpfe jede Oxydation der Krystalle und die Bildung einer dünnen Schicht

Die Metalle, die wir für unsere Versuche verwendeten, wurden sorgfältig präparirt und waren von grösstmöglicher Reinheit. In erster Linie mussten Eisen, und überhaupt Silicide bildende Elemente, vermieden werden. Der Tiegel wurde in einem elektrischen Widerstandsofen erhitzt, welcher erlaubte, eine constante Temperatur zu unterhalten, und welcher ausserdem unseren Apparat mit einer reducirenden Atmosphäre umgab. Dieser Umstand verhinderte die oberflächliche Oxydation des Siliciums.

Durch eine Anzahl einleitender Versuche fanden wir, dass das Blei nach einer constanten Temperatur von zwei Stunden den Sättigungsgrad von Silicium erreicht hatte. Nach längerer Dauer des Versuches vermehrte sich die Menge des gelösten Metalloides nicht merklich. Das Zink sättigte sich etwas schneller als das Blei.

Bei unseren Versuchen haben wir diese Metalle während drei Stunden bei constanter Temperatur in Berührung mit Silicium gehalten. Nach dieser Zeit wurde der Tiegel aus dem Ofen genommen, und das flüssige Metall, ohne die Siliciumstücke, möglichst schnell in kaltes Wasser gegossen.

1. Löslichkeit des Siliciums im Blei. Um die Menge Silicium, die im Metalle enthalten war, zu bestimmen, haben wir ein bestimmtes Gewicht Blei in verdünnter Salpetersäure gelöst. Das Silicium wurde nicht angegriffen und blieb in Gestalt von Krystallen zurück. Diese wurden abfiltrirt und zwar in einem Ebonittrichter. Dann wurden sie, ohne aus dem Trichter entfernt zu werden, mit heisser Flussssäure behandelt, um kleine Mengen einer Silicatschlacke, die das Metall mitunter einschloss, und die der Behandlung mit Salpetersäure widerstanden hätten, zu entfernen. Die Krystalle wurden nun gut getrocknet, in einem Porzellantiegel leicht geglüht, um das Filter zu veraschen, und gewogen.

Die Form der Krystalle, die wir im Blei gelöst erhielten, erinnerte an die Krystalle von Deville und Caron, welche De Senarmont¹⁾ beschrieben hat. Die überwiegenden Krystallformen waren Octaëder, theils frei, theils aufgereiht, und Tetraëder. Wir fanden auch in einander gesteckte Tetraëder und hexagonale Blättchen. Die Krystalle sind sehr klein, oft durchsichtig und von gelbbrauner Farbe.

Wenn man das Blei langsam abkühlen lässt, erhält man eine grosse Anzahl in einander gesteckter Krystalle und sehr dünne, durch-

von Kieselsäure auf ihnen verhindern. Wir haben auch mitunter diesen Kunstgriff angewandt, um eine oberflächliche Oxydation der festen Siliciumstücke zu vermeiden, bevor sie vom flüssigen Metall umgeben waren.

¹⁾ De Senarmont, Note sur la forme cristalline du silicium (Annales de Chimie et de Physiques, 3^e série, 47, 169 [1856]).

sichtige und gelbbraun gefärbte Blättchen.

Nach unseren Versuchen fängt das Silicium erst gegen 1200° an, sich im Blei zu lösen.

Für die Temperaturen zwischen 1200° und 1500° haben wir folgende Zahlen gefunden:

Es löste sich bei 1250°	0.024 pCt.
» » » » 1330°	0.070 »
» » » » 1400°	0.150 »
» » » » 1450°	0.210 »
» » » » 1550°	0.780 » ¹⁾ .

Die so erhaltenen Resultate haben wir in Curve No. 1 vereinigt. Bei einer Temperatur von 1550° ist die Löslichkeit noch sehr schwach, da sie noch nicht 1 pCt. beträgt.

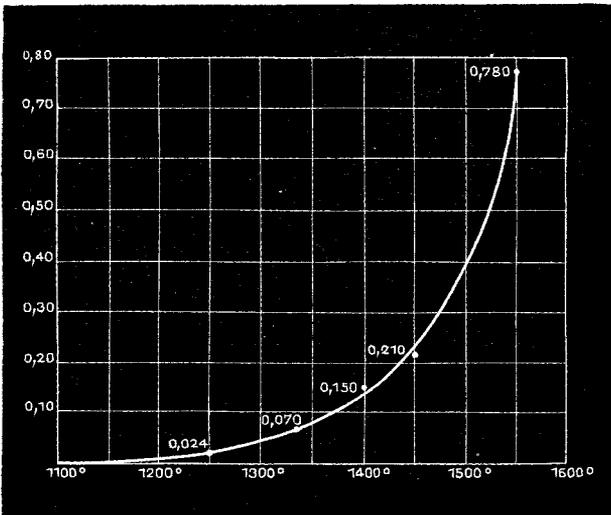


Fig. 1.

2. Die Löslichkeit des Siliciums im Zink. Für diese Versuche haben wir dieselbe Anordnung getroffen, nur wurde das Metall nach Sättigung mit Silicium und nach Erstarrung in verdünnter Salzsäure gelöst. Die Löslichkeit des Siliciums im Zink ist grösser als

¹⁾ Es war uns möglich, das Silicium, welches bei der Siedetemperatur des Bleies in diesem gelöst war, von dem Silicium zu trennen, welches das verdampfende Blei zurückgelassen hatte. Letzteres zeigte sich in Form von geschmolzenen gewesenen Kügelchen, während sich Ersteres bei der plötzlichen Abkühlung des Bleies in Form von Kryställchen ausgeschieden hatte.

die im Blei. Bei 650° beträgt sie bereits 0.15 pCt. und bei 850° ist sie auf 1.62 pCt. gewachsen.

Die Resultate, die wir erhalten haben, sind folgende:

Es löste sich bei 600°	0.06 pCt.
» » » » 650°	0.15 »
» » » » 730°	0.57 »
» » » » 800°	0.92 »
» » » » 850°	1.62 »

Diese Zahlen geben uns die nebenstehende Curve; wie man bemerkt, erhebt sie sich steiler als die vorige.

Schlussfolgerungen. Das Silicium löst sich im Zink bei bedeutend niedrigerer Temperatur als im Blei. Die Löslichkeit beginnt bei 550° und beträgt bei 850° 1.6 pCt. Die Curve zeigt uns, dass die Löslichkeit oberhalb 850° sehr rapide

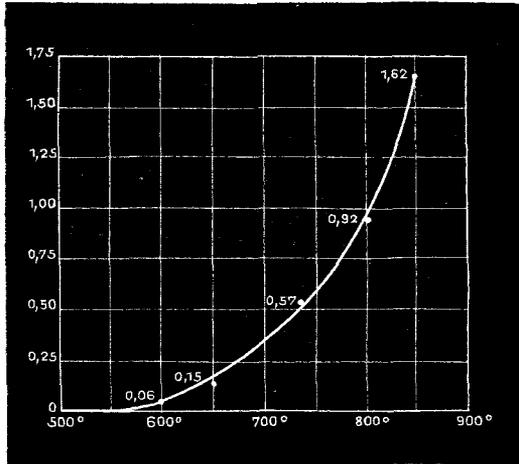


Fig. 2.

wächst, aber unsere Versuche erlaubten es nicht, oberhalb dieser Temperatur übereinstimmende Resultate zu erhalten und den Siedepunkt des Zinks, der nach Daniel Berthelot¹⁾ bei 920° liegt, zu erreichen.

Im Blei beginnt die Löslichkeit des Siliciums bei höherer Temperatur, nämlich bei 1100° . Bei 1400° beträgt sie nur 0.15 pCt. Bei der Siedetemperatur des Bleies endlich erreicht sie den geringen Betrag von 0.79 pCt.

Wir erwähnen noch, dass das Silicium, das sich im Laufe dieser Versuche bei Temperaturniedrigung in Krystallform ausschied, sämtliche Eigenschaften dieses Metalloides besass. Seine Dichte war constant und sehr nahe der normalen Grösse.

¹⁾ Daniel Berthelot, Compt. rend. 134, 705 [1902].