

Zur Kenntnis der Silicide der Erdalkalimetalle

von

Otto Hönigschmid.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 21. Mai 1909.)

Von den Siliciden der Erdalkalimetalle sind bisher genauer untersucht die des Calciums und des Magnesiums. Das Calcium bildet zwei Silicide, entsprechend den Formeln CaSi_2 und Ca_3Si_2 . Das erstere, welches stets dann entsteht, wenn die Silicidbildung in Gegenwart überschüssigen Siliciums vor sich geht, ist von zahlreichen Forschern nach den verschiedensten Methoden dargestellt und studiert worden.

Die grundlegende Untersuchung dieses nicht nur vom theoretischen Standpunkt interessanten, sondern auch für die metallurgische Industrie wichtigen Silicides stammt von Wöhler,¹ welcher es durch Verschmelzen eines Gemisches von Calciumchlorid, krystallisiertem Silicium und Natrium gewinnen konnte. Das von ihm im Überschuß angewandte Calciumchlorid diente als Flußmittel, welches die Vereinigung des gebildeten Silicides zu einem gut geschmolzenen Regulus ermöglichte. Das Wöhler'sche Silicid enthielt stets größere Mengen überschüssigen Siliciums sowie Na, Al, Fe als Verunreinigungen, welche sicherlich bis zu einem gewissen Grade die Eigenschaften des als Hauptprodukt vorhandenen Calciumsilicides fälschten.

Seit der Einführung des elektrischen Ofens in die Laboratoriumspraxis wurden zahlreiche Versuche angestellt, die hohe Temperatur desselben zur Darstellung dieses Silicides zu verwenden, und da war De Chalmot² der erste, der zeigte, daß

¹ Wöhler, Ann., 127, 257 (1863).

² De Chalmot, Ann., Ch. J., 18, 319 (1896).

es bei Anwendung niedrig gespannter Ströme (25 Volt, 225 Ampere) durch Reduktion eines Gemisches von Sand und Kalk mittels Kohle erhalten werden könne, stets jedoch vermischt mit freiem Silicium, Eisensilicid und Calciumcarbid.

In ähnlicher Weise wie De Chalmot arbeitete auch Jacobs,¹ indem er Gemische von Calciumcarbonat oder -oxyd mit Quarzmehl oder Calciumsilikate, in welchen sich das Metall zum Silicium wie 1:2 verhält, der Reduktion durch Kohle unterwarf.

Endlich hat auch Moissan in Gemeinschaft mit Dilthey² diese Frage in systematischer Weise untersucht. Da er möglichst die Bildung von Calciumcarbid vermeiden wollte, schlug er einen Weg ein, auf den ihn seine Beobachtungen beim Studium der Eigenschaften des geschmolzenen Kalks hingewiesen hatten. Er schmolz im elektrischen Ofen unter Anwendung starker Ströme ein Gemisch von Kalk und Silicium, konnte aber, trotzdem er den Strom sofort unterbrach, sobald die Masse zu schmelzen begann, doch niemals das Silicid in Form eines Regulus und frei von Carbid erhalten. Ein wesentlich reineres Produkt gewann er durch Erhitzen der beiden Komponenten im Vakuum; doch ist dies keine Methode, die sich zur Darstellung größerer Mengen des Silicids eignen würde.

Le Chatelier³ hat das Vorhandensein von Calciumsilicid im technischen Calciumcarbid nachgewiesen und die Vermutung ausgesprochen, daß zwei Calciumsilicide existieren, von denen das eine bei der Behandlung mit Salzsäure gelbes Silicon, das andere hingegen bei gleicher Reaktion ein weißes Zersetzungsprodukt liefert.

Hackspill⁴ hat nun im vorigen Jahre tatsächlich ein zweites Calciumsilicid darstellen können, dem nach seinen Analysen die der Formel Ca_3Si_2 entsprechende Zusammen-

¹ Jacobs, British Assoc., 1900, p. 699, vgl. Bradey, Ch. N., 82, 149 (1900).

² Moissan und Dilthey, C. r., 134, 503 (1902), Berl. Ber., 25, 1106 (1902).

³ Le Chatelier, Bull. Soc. ch., 17, 793 (1897).

⁴ Hackspill, Bull. Soc. ch. (4), 3, 619 (1908).

setzung zukommt und welches bei der Zersetzung mit Salzsäure einen weißen Körper liefert, statt des gelben Silicons.

Eine ähnliche Beobachtung machte auch Burger,¹ als er die durch Reduktion mit metallischem Calcium aus Kieselsäure erzeugten Produkte studierte. Er bewirkte die Reduktion nach zwei Methoden, indem er entweder Quarzsand gemischt mit Calcium erhitzte oder Calciumdämpfe über im Vakuum erhitztes Siliciumdioxyd leitete. Die nach den beiden Methoden entstehenden Silicide unterscheiden sich dadurch voneinander, daß das erstere mit Salzsäure gelbes Silicon, das letztere ein weißes Zersetzungsprodukt liefert. Er übersah dabei infolge falscher Interpretation seiner Analysenresultate, daß zwei verschiedene Silicide vorlagen, und verstieg sich sogar zu der Behauptung, daß die Bildung des gelben Silicons nicht als Charakteristikum des Calciumsilicids CaSi_2 angesehen werden könne.

Weitere Mitteilungen über die niedrigere Silicierungsstufe des Calciums liegen nicht vor.

Viel notdürftiger sind die Literaturangaben über die Silicide von Barium und Strontium.

Jacobs² stellte dieselben genau wie die entsprechende Calciumverbindung dar und schreibt ihnen die Formeln BaSi_2 , respektive SrSi_2 zu, teilt aber keine Analysenresultate mit. Er beschreibt sie als bläulichweiße Verbindungen von metallischem Aussehen, als deren charakteristische Eigenschaft er die Zersetzung mit Salzsäure betrachtet, wobei im Gegensatz zum Calciumsilicid kein »Silicoacetylen« entstehen soll. Dieses Silicoacetylen, das er als gelben krystallinischen Körper beschreibt, der sich in Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung löst, soll nach den Angaben Bradley's, der die Versuche von Jacobs mitteilt, die der Formel Si_2H_2 entsprechende Zusammensetzung haben, ist aber sicherlich nichts anderes als das Wöhler'sche Silicon.

Die Verbindungen des Magnesiums mit Silicium bildeten den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, es sei nur an die

¹ Burger, Diss. Basel (1907).

² Jacobs, l. c.

Arbeiten von Wöhler,¹ Geuther,² Gattermann³ und Winkler⁴ erinnert. Doch keinem dieser Forscher gelang es, ein reines Silicid darzustellen und die Zusammensetzung desselben in eindeutiger Weise festzustellen.

Erst Lebeau⁵ erhielt das Silicid Mg_2Si im Zustand völliger Reinheit, indem er Kaliumfluosilikat mit überschüssigem Magnesium reduzierte. Er gewann so Reguli, welche neben dem Silicid entweder überschüssiges Metall oder überschüssiges Silicium enthielten. Den Überschuß des ersteren entfernte er, indem er nach Grignard's Methode zur Darstellung metallorganischer Verbindungen das Silicid mit Jodäthyl in Gegenwart von wasserfreiem Äther behandelte. Stets aber beobachtete er nur ein einziges Silicid von der Zusammensetzung Mg_2Si .

Auf diesen kurz besprochenen Untersuchungen basieren unsere derzeitigen Kenntnisse über die Silicide der Erdalkalimetalle.

Seit ungefähr einem Jahre bringt nun die Fabrik Th. Goldschmidt,⁶ Essen (Ruhr), Erdalkalisilicide in den Handel, die nach einem patentierten Verfahren dargestellt werden und an Stelle des Aluminiums für gewisse »Thermitreaktionen« Verwendung finden sollen.

Herr Dr. H. Goldschmidt war so freundlich, mir Proben seiner Silicide zum Zwecke einer eingehenden Untersuchung zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Mich interessierten vor allem die aus den Erdalkalisiliciden durch Zersetzung mit Salzsäure entstehenden Siliciumverbindungen; um diese aber studieren zu können, mußte ich natürlich zuerst die Konstituenten der industriellen Silicide feststellen.

¹ Wöhler, Ann., 107, 112 (1858).

² Geuther, J. pr. Ch., 95, 424 (1865).

³ Gattermann, Berl. Ber., 22, 186 (1889).

⁴ Winkler, Berl. Ber., 23, 2652 (1890).

⁵ Lebeau, C. r., 146, 282 (1908).

⁶ Th. Goldschmidt, D. R. P., Kl. 121, Nr. 199193 (1908); siehe auch H. Goldschmidt, Z. f. E., 14, 558 (1908).

Es standen mir folgende Untersuchungsobjekte zur Verfügung:

Calciumsilicid mit zirka 30% Ca in wohlgeschmolzenen Barren von großblättrig-krystallinischem Gefüge, in Farbe und Aussehen dem geschmolzenen Silicium ähnlich.

Calciumsilicid mit zirka 60% Ca, metallisch aussehende Brocken mit krystallinischer Struktur.

Bariumsilicid mit zirka 20% Ba im Aussehen dem vorgenannten Calciumsilicid ähnlich.

Magnesiumsilicid mit zirka 50% Mg, homogen geschmolzen, krystallinisch und von bläulicher Farbe.

Magnesiumsilicid mit zirka 40% Mg, nicht mehr so hellblau wie das vorstehende, sonst aber in Struktur und Aussehen ihm ähnlich.

Calciumsilicid mit 60% Ca.

Dieses Silicid enthält als einzigen Konstituenten die Verbindung CaSi_2 , neben kleinen Mengen Eisensilicid und freiem Silicium. Dies war auch von vornherein zu erwarten, da in Gegenwart überschüssigen Siliciums immer die höchste Silicierungsstufe des Calciums entsteht, was neuerdings durch die Aufnahme des Schmelzdiagrammes der Ca-Si-Legierungen durch Tamaru¹ bestätigt wird.

Das chemische Verhalten des Calciumsilicids wurde übereinstimmend mit den bisherigen Befunden gefunden.

Interessant ist sein Verhalten gegen Salzsäure. Während die konzentrierte Säure Calciumchlorid und dunkelgelbes Silicon liefert, ohne Entwicklung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff, entstehen reichliche Mengen des letzteren bei der Einwirkung verdünnter Säure unter gleichzeitiger Abscheidung einer hellgelb gefärbten, scheinbar krystallinischen Siliciumverbindung, die offenbar nichts anderes ist als teilweise zersetztes Silicon.

Zur Analyse wurde das gepulverte Silicid mit schmelzendem Natriumhydrat aufgeschlossen und in der Lösung der Schmelze Kieselsäure, Calcium und Eisen in üblicher Weise bestimmt.

¹ Tamaru, Z. f. anorg. Ch., 62, 81 (1909).

Zur Bestimmung des freien Siliciums wurde das Silicid in konzentrierter Salzsäure gelöst, das Silicon mittels Ammoniak zersetzt, die so gebildete Kieselsäure samt dem Silicium abfiltriert und nach dem Veraschen des Filters das Silicium mit Hilfe von Flußsäure isoliert.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

0·2032 g Silicid gaben 0·2561 g SiO_2 ; 0·0976 g CaO und 0·0192 g Fe_2O_3 .

0·2421 g Silicid gaben 0·3055 g SiO_2 ; 0·1155 g CaO und 0·0215 g Fe_2O_3 .

0·3262 g Silicid gaben 0·0153 g freies Si.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.
Ca	34·4	34·1	—
Ges. Si	59·3	59·3	—
Fe	6·6	6·2	—
fr. Si	—	—	4·7

Das Eisen ist in dem Calciumsilicid in Form von Eisen-silicid FeSi_2 vorhanden. Es ist dies nach Lebeau's Untersuchungen über die Eisensilicide von vornherein zu erwarten, da das Eisen in Gegenwart überschüssigen Siliciums sein höchstes Silicid gibt. Ich habe überdies noch das Eisensilicid, welches beim Auflösen des Calciumsilicids in Salzsäure zurückbleibt, analysiert und dabei für Eisen und Silicium Werte erhalten, welche mit der Formel FeSi_2 genügend übereinstimmen.¹

Bringt man also das Eisen als FeSi_2 und das freie Silicium in Abrechnung, so ergeben sich für das Calciumsilicid die Zahlen:

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	CaSi_2
Ca	41·8	41·2	41·3
Si	58·4	58·5	58·7

¹ 0·2319 g Substanz gaben 0·1540 g Fe_2O_3 und 0·2639 g SiO_2 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		FeSi_2
Si	53·5	50·5
Fe	46·5	49·5

Calciumsilicid mit zirka 60% Ca.

Dieses Silicid nähert sich in Aussehen und Eigenschaften dem metallischen Calcium. Die mir übersandten Proben enthalten etwas Calciumcarbid, kenntlich an dem Acetylergeruch, der sich beim Liegen des Produktes an der Luft bemerkbar macht. Die Silicidstücke, obwohl gut durchgeschmolzen, lassen sich leicht zerbröckeln und pulvern. Durch Wasser wird das Silicid langsam zersetzt, rasch durch verdünnte Essigsäure oder schweflige Säure ohne Entwicklung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff. Mit konzentrierter Salzsäure entwickelt es letzteren in reichlicher Menge unter gleichzeitiger Abscheidung eines weißen Siliciumoxyds. Hackspill befreite sein Silicid von überschüssigem Calcium durch Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid, eine Methode, welche mir nicht sehr empfehlenswert erscheint, da dabei sicherlich auch das Silicid selbst angegriffen wird.

Die Analyse gab Zahlen, welche gut mit der Formel Ca_3Si_2 übereinstimmen. Überschüssiges Silicium ist nicht vorhanden, da sich das Silicid in Flußsäure rückstandlos auflöst. Das Calciumsilicid CaSi_2 scheint auch nicht zugegen zu sein, da die Substanz, bis auf die geringen Mengen Eisensilicid, vollständig von verdünnter Essigsäure, durch welche das höhere Silicid nicht angegriffen wird, zersetzt wird. Übrigens müßte sich beim Lösen in konzentrierter Salzsäure Silicon bilden, welches an seiner dunkelgelben Farbe inmitten des weißen Zersetzungsproduktes leicht zu erkennen wäre.

Zur Analyse wurde das gepulverte Silicid, nachdem die Abwesenheit von freiem Silicium nachgewiesen worden war, mit schmelzendem Natriumhydrat aufgeschlossen und Calcium, Silicium und Eisen in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Folgende Resultate wurden erhalten:

- I. 0.2959 g Silicid gaben 0.2190 g SiO_2 ; 0.2390 g CaO und 0.0233 g Fe_2O_3 .
- II. 0.2390 g Silicid gaben 0.1687 g SiO_2 ; 0.1950 g CaO und 0.0203 g Fe_2O_3 .

In 100 Teilen:

	I.	II.
Ca.....	57·7	58·3
Si.....	34·8	33·2
Fe.....	5·5	5·9

Bringt man das Eisen als Silicid FeSi_2 , welches in Gegenwart überschüssigen Calciumsilicids entstehen mußte, in Abrechnung, so ergeben sich für das Calciumsilicid folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für Ca_3Si_2
	I.	II.	
Ca	64·9	66·2	68·18
Si	32·9	30·9	31·82

Wenn auch die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten keine sehr gute ist, so ist doch nicht daran zu zweifeln, daß in der Hauptsache das Hackspill'sche Silicid Ca_3Si_2 vorliegt, charakterisiert durch seine Eigenschaften und namentlich durch sein Verhalten gegen Salzsäure. Die Differenzen finden ihre Erklärung darin, daß eben kein reines Produkt zur Untersuchung vorlag.

Bariumsilicid.

Die untersuchten Proben des Bariumsilicids waren sehr unrein, da sie an 40% Eisensilicid FeSi_2 und 20% freies Silicium enthielten. Das Silicid wird schon leicht durch Wasser zersetzt unter Wasserstoffentwicklung, desgleichen durch schwache Säuren, wie verdünnte Essigsäure, und zwar unter Abscheidung eines weißen Siliciumoxyds. Mit verdünnter und konzentrierter Salzsäure entwickelt es lebhaft selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff, während gleichzeitig ein weißes Siliciumoxyd entsteht. Diese Tatsache ist sehr auffallend, da das entsprechende Calciumsilicid trotz analoger empirischer Zusammensetzung bei der gleichen Reaktion gelbes Silicon liefert.

Trotz der Unreinheit des Silicids ist es möglich, das weiße Siliciumoxyd rein zu gewinnen, und ich habe bereits die Untersuchung dieses Körpers, der sich in Kalilauge unter lebhafter Wasserstoffentwicklung löst, in Angriff genommen und hoffe in Bälde darüber berichten zu können.

Die Analysen ergaben für Barium und das damit verbundene Silicium Zahlen, welche gut mit den von der Formel BaSi_2 geforderten übereinstimmen.

Zur Analyse wurde das Silicid mittels schmelzenden Natriumhydrats aufgeschlossen, Kieselsäure in üblicher Weise abgeschieden, im Filtrat Eisen mit Ammoniak und schließlich Barium als Sulfat gefällt. Zur Bestimmung des freien Siliciums wurde das Silicid entweder direkt in Flußsäure oder in einer Wasserstoffatmosphäre in verdünnter Salzsäure gelöst. Im ersten Falle wurde das Silicium nach Verjagen der Flußsäure filtriert und gewogen, war hingegen die Auflösung durch Salzsäure bewirkt worden, so wurden Siliciumoxyd, Eisensilicid und Silicium abfiltriert, geglüht und dann das Silicium mittels Flußsäure isoliert. Zum Filtrieren und Wägen des Siliciums bewährten sich ganz besonders Platin-Goochtiigel.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

- I. 0·4923 *g* Silicid gaben 0·5475 *g* SiO_2 ; 0·2242 *g* BaSO_4 und 0·1471 *g* Fe_2O_3 .
 I a. 0·4721 *g* Silicid gaben 0·0952 *g* freies Si.
 II. 0·2777 *g* Silicid gaben 0·3161 *g* SiO_2 ; 0·1219 *g* BaSO_4 und 0·0798 *g* Fe_2O_3 .
 II a. 0·4500 *g* Silicid gaben 0·1062 *g* freies Si.

In 100 Teilen:

	I.	I a.	II.	II a.
Ba	26·3	—	25·8	—
Ges. Si	52·8	—	53·5	—
fr. Si	—	20·2	—	22·8
Fe	20·9	—	20·1	—

Nach Abrechnung des freien Siliciums und des Eisensilicids FeSi_2 ergeben sich für das Bariumsilicid folgende Werte:

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für Ba Si ₂
	I.	II.	
Ba.	70·9	70·2	70·7
Si	29·0	28·2	29·3

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das Bariumsilicid die Formel Ba Si₂.

Magnesiumsilicid.

Die Proben von Magnesiumsilicid enthielten, wie die weiter folgenden Analysenresultate zeigen, als einzigen Konstituenten das Silicid Mg₂Si. Lebeau hatte schon gezeigt, daß dieses Silicid immer entsteht, mag nun das Metall oder das Silicium im Überschuß vorhanden sein. Die wohlgeschmolzenen Silicidstücke zeigen großblättrig-krystallinische Struktur und sind von ausgesprochen blauer Farbe. Die freies Silicium enthaltenden Proben sind direkt himmelblau. Die etwas dunkler gefärbten Stücke enthalten nur minimale Mengen freien Siliciums, aber kein überschüssiges Magnesium, da sie nach Grignard, mit Äthyljodid und Äther behandelt, nicht reagieren. Die Eigenschaften des Magnesiumsilicids sind schon von Lebeau und anderen Forschern genau bestimmt worden, so daß ich nichts Neues hinzuzufügen habe.

Zur Analyse wurde das Silicid wieder mit schmelzendem Natriumhydrat aufgeschlossen. In der Lösung der Schmelze wurde das Gesamtsilicium, Magnesium und Eisen bestimmt. Zur Bestimmung des freien Siliciums wurde das Silicid in einer Wasserstoffatmosphäre mit verdünnter Essigsäure zersetzt, das sich bei dieser Reaktion abscheidende weiße Siliciumoxyd und das Eisensilicid in Flußsäure gelöst und sodann das freie Silicium im Platin-Goochtiiegel gewogen.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

- I. 0·2705 g Silicid gaben 0·2738 g SiO₂; 0·6192 g Mg₂P₂O₇ und 0·0076 g Fe₂O₃.
- I a. 0·4128 g Silicid gaben 0·0643 g freies Si.
- II. 0·2108 g Silicid gaben 0·1680 g SiO₂; 0·5456 g Mg₂P₂O₇ und 0·0155 g Fe₂O₃.

In 100 Teilen:

	I.	I a.	II.
Mg	50·1	—	56·6
Ges. Si	47·6	—	37·5
fr. Si	—	15·6	—
Fe	11·97	—	5·15

Bringt man das freie Silicium und das Eisensilicid in Abrechnung, so ergeben sich für Magnesium und das damit verbundene Silicium folgende Werte:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	Mg_2Si
Mg	62·0	63·2	63·2
Si	37·2	36·0	36·8

Auf Grund dieser Analysen ergibt sich also für das Magnesiumsilicid eine der Formel Mg_2Si entsprechende Zusammensetzung.

Zusammenfassung.

In den industriell dargestellten Erdalkalisiliciden wurden als Konstituenten wohl definierte Silicide gefunden, von denen die meisten schon im Laboratorium dargestellt und genau studiert worden sind.

Aus den mitgeteilten Untersuchungen läßt sich der Schluß ziehen, daß das Calcium in Gegenwart überschüssigen Siliciums nur ein definiertes Silicid bildet, entsprechend der Formel $CaSi_2$, charakterisiert durch seine Zersetzung mit Salzsäure, wobei gelbes Silicon gebildet wird.

Gelangen hingegen das Metall und Silicium in einem Mengenverhältnis zur Reaktion, welches der Formel Ca_3Si_2 entspricht, oder ist das Metall im Überschuß vorhanden, so entsteht ein zweites Silicid Ca_3Si_2 , welches sich in seinen Eigenschaften mehr dem metallischen Calcium nähert und von Salzsäure unter Abscheidung eines weißen Siliciumoxyds zersetzt wird.

Das Barium bildet in Gegenwart überschüssigen Siliciums ebenfalls nur ein Silicid BaSi_2 , das bei der Behandlung mit Salzsäure, zum Unterschied von dem analogen Calciumsilicid, kein gelbes Silicon, sondern ein weißes Siliciumoxyd liefert.

Technisch dargestelltes Magnesiumsilicid enthält selbst neben freiem Silicium als einzigen Konstituenten das definierte Silicid Mg_2Si .
