Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physikalische
Chemie der Universität Göttingen.

LXIX.

Über die Legierungen des Siliciums mit Zinn, Blei und
Thallium.

Von

S. TAMARU.

Mit 3 Figuren im Text.

BERZELIUS¹ glaubte, daß Zinn und Silicium zu einer duktilen Legierung zusammenschmelzen. Auch CLEMENS WINKLER² hat sich mit den Sn-reichen Sn-Si-Legierungen beschäftigt. Um amorphes Silicium in den krystallinischen Zustand überzuführen, liefs WARREN³ dasselbe aus einem Lösungsmittel von 90% Sn und 10% Al auskrystallisieren. Nach BERZELIUS⁴ vereinigen sich Blei und Silicium in der Löthrohrflamme zu einer geschmeidigen Legierung oder Verbindung; C. WINKLER⁵ konnte bei Rotglut unter einer Decke von Kryolith eine Verbindung der beiden Elemente nicht erzielen; auf geschmolzenem Blei schwimmt Silicium selbst nach langer Zeit unverändert. Über das Verhalten von Silicium zu Thallium habe ich keine Angabe gefunden.

Als Ausgangsmaterial diente mir käufliches Silicium, welches bei 1383° schmolz und wie die quantitative Analyse desselben ergab, folgende Zusammensetzung hatte:

6.08%	Fe
1.74%	Al
92.48%	Si
<hr/>	
100.30%	

¹ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 1, 220.

² C. A. WINKLER, *J.* 1864, 208.

³ WARREN, *Chem. News* 57, 54; *Chem. Centrbl.* 1888, 537.

⁴ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 1, 220.

⁵ WINKLER, *J. Pr.* 91, 193.

Da die Beimengungen die Ergebnisse bei hohem Siliciumgehalt unsicher machen konnten, so führte ich mit reinem Silicium einige Kontrollversuche aus. Das benutzte reine Silicium wurde nach der KÜHNESchen Methode¹ dargestellt, und erhielt nur 0.4% Fe und 0.4% Al. Es schmolz bei 1413—1417°.

Je 10 g der Mischungen des Siliciums mit den drei untersuchten Metallen wurden in Porzellanröhren in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen, wobei die Temperatur bis auf 1450° gesteigert wurde, dann wurden die Abkühlungskurven mit einem geeigneten Thermoelement aufgenommen.

Silicium-Zinn.

Tabelle 1.

Gewichts- prozent Si	Atom- prozent Si	Temperatur des Beginns der Krystallisation	Haltepunkt	
			Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.
Mit käuflichem Silicium.				
100	100	—	1383	115
90	97.4	1382	227	30
70	90.7	1357	228	85
50	80.7	1332	233	110
30	64.2	1312	233	190
10	31.8	1256	234	255
5	18.1	1198	234	275
2.4	9.3	1095	234	310?
0	0	—	233	—
Mit reinem Silicium.				
100	100	—	1417	160
99.1	99.8	1409	—	—
97.9	99.5	1426	—	—
95.3	98.8	1422	233	20
90.3	97.5	1413	233	40

Der Schmelzpunkt des Siliciums wird durch Zinn zuerst wenig dann aber bei großer Menge des Zinns sehr stark erniedrigt. Auf allen Abkühlungskurven der Schmelzen von 100—5% Sn werden deutliche Haltepunkte bei ein und derselben Temperatur, dem Schmelzpunkte des Zinns, gefunden. Die Zeitdauer dieser Halte-

¹ K. A. KÜHNE, D.R.P. Nr. 147871; *Chem. Centrbl.* 1904 I, 64.

punkte verschwindet, der Extrapolation nach zu urteilen, erst beim reinen Silicium. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, daß sämtliche Reguli primär krystallisiertes Silicium, umgeben von praktisch reinem Zinn, enthielten. Auch auf den Schliffflächen der

Fig. 1.

Reguli mit 2 und 4% Sn waren deutlich tiefgeschliffene Höfe, um die härteren Siliciumkrystalle zu erkennen.

Flüssiges Silicium und Zinn sind in allen Verhältnissen miteinander mischbar und bilden keine Verbindung.

Silicium-Blei.

Wegen der leichten Flüchtigkeit und Oxydierbarkeit des Bleis wird das Porzellanschutzhrohr des Thermoelementes leicht angegriffen und zerstört. Benutzt man zur Darstellung der Si-Pb-Legierungen Schmelzröhren aus Magnesia, so diffundiert bei der hohen Temperatur Bleidampf durch die Rohrwandung, was an der grauschwarzen

Färbung derselben zu erkennen ist. In Porzellanröhren kondensiert sich der Bleidampf in dem oberen weniger heißen Teil des Rohres in Form von kleinen Tröpfchen.

Tabelle 2.

Gewichts- prozent Si	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt	
	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.
100	1385	130	—	—
98	1382	—	—	—
95.8	1386	—	—	—
90	1372	110	322	5
80	1374	110	323	10
50	1381	80	327	40
30	1379	60	327	80
10	1368	30	327	120
0	—	—	327	125

Fig. 2.

Aus dem Zustandsdiagramm der Si-Pb-Legierungen (Fig. 2) ersieht man, daß Silicium und Blei in flüssigem Zustande nicht mischbar sind; denn es findet eine gegenseitige Erniedrigung der Schmelzpunkte nicht statt, und aus allen Legierungen krystallisiert zuerst bei der Temperatur des Siliciumschmelzpunktes alles Silicium, sodann bei der Temperatur des Bleischmelzpunktes alles Blei; dementsprechend bestehen sämtliche Reguli aus zwei deutlich getrennten Schichten, von denen die obere aus dem spezifisch leichteren Silicium, die untere aus dem spezifisch schwereren Blei besteht. Diese Trennung in zwei Schichten trat stets auf, auch wenn die Schmelze bis zum Beginn der Krystallisation gerührt wurde. In der etwas porösen Si-Schicht ist das Blei mikroskopisch nicht sicher zu erkennen; die Bleischicht enthält aber immer kleine Siliciumkrystalle.

Silicium-Thallium.

Tabelle 3.

Gewichts- prozent Si	Erster Haltepunkt		Zweiter Haltepunkt	
	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. in ° C	Zeitdauer in Sek.
100	1396	—	—	—
96.9	1401	200	—	—
89.9	1401	200	—	—
70	1387	110	—	—
63.6	1387	110	304	10
50	1385	100	304	30
30	1382	60	304	60
9.7	1379	30	308	90
1.4	—	—	305	110
0.3	—	—	304	130
0	—	—	303	—

Der Siedepunkt des Thalliums liegt nach TAMMANN und ISAAC bei 1514°, infolgedessen ist es natürlich unmöglich, Silicium und Thallium ohne erhebliche Gewichtsverluste zusammenzuschmelzen, und sind infolgedessen die im Diagramm angegebenen Thalliumkonzentrationen um 10—15% zu hoch. Ein Einfluß beider Metalle auf ihre Schmelzpunkte war nicht zu konstatieren. Beim Schmelzpunkt des Siliciums fand sich der erste Haltepunkt und beim Schmelzpunkt des Thalliums der zweite Haltepunkt.

In den siliciumreichsten Mischungen war wegen Verlust an Thallium dieser zweite Haltepunkt nicht mehr zu finden.

In den Reguli von 10–80% Thallium waren die Si- und Tl-reiche Schicht deutlich voneinander zu unterscheiden. Mikroskopisch

Fig. 3.

war in der Si-Schicht Thallium nicht mit Sicherheit nachweisbar, in der Tl-Schicht waren aber Si-Partikel deutlich zu erkennen.

Flüssiges Thallium und flüssiges Silicium sind praktisch miteinander nicht mischbar und gehen miteinander keine Verbindung ein. Zum Schluss wäre noch zu bemerken, daß Silicium weder mit Zinn noch mit Blei, die beide zu einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne gehören, eine Verbindung eingeht.

Herrn Prof. A. TAMMANN spreche ich für seinen mir freundlich gewährten Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank aus.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1908.