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

LXVIII.

Über Silicium-Silberlegierungen.

Von

G. ARRIVAUT.

Mit 1 Figur im Text.

Schon im Jahre 1858 hatte WÖHLER,¹ indem er auf Silbernitrat SiH_4 einwirken liefs, einen schwarzen Stoff erhalten, welchen er für ein mit Silber gemischtes Silbersilicid hielt. Später, im Jahre 1889, konstatierte WARREN,² dafs Silicium und Silber, „außer im status nascendi, wenig verwandt sind“. Er präparierte Reguli von Silbersilicid, indem er eine Mischung von kieselfluorwasserstoffsaurem Kalium mit Natrium und Silber zur Rotglut brachte.

Auch DE CHALMOT³ glaubte, indem er eine Mischung von Sand, Kohlenstoff, Kalk und Stücken Silber im elektrischen Strome schmolz, ein krystallisiertes Silbersilicid, das hart genug war, um Glas zu ritzen, erhalten zu haben; denn durch Behandeln dieses Körpers mit verdünnter Salpetersäure konnte er nur einen gewissen Teil des Silbers auflösen und außerdem hatte sich SiO_2 gebildet. Entgegen diesen Annahmen behauptet MOISSAN,⁴ dafs Silicium und Silber sich nicht verbinden. Bei seinen Versuchen über die Löslichkeit des Siliciums in Silber kam in der Tat kein Silicid zum Vorschein.⁵

Kürzlich stellte nun E. VIGOUROUX,⁶ als er sich mit der Ein-

¹ MARTINS und WÖHLER, *Ann. Chim. Phys.* [3] **54** (1858), 218.

² WARREN, *Chem. News* **60** (1889), 5; **67** (1896), 303.

³ DE CHALMOT, *Amer. Chem. Journ.* **18** (1896), 95.

⁴ MOISSAN, *Compt. rend.* **121** (1895), 625.

⁵ MOISSAN und SIEMENS, *Compt. rend.* **138** (1904), 657 u. 1299.

⁶ E. VIGOUROUX, *Compt. rend.* **144** (1907), 1214.

wirkung des Silbers auf Siliciumtetrachlorid befaßte, Reduktionserscheinungen fest, aber auch er erhielt keine Verbindung.

Obgleich es nach dem oben Gesagten sehr wahrscheinlich ist, daß das Silicium und Silber bei den uns zu Gebote stehenden Temperaturen und experimentellen Bedingungen keine Neigung haben, sich zu verbinden, so könnte man doch einwenden, daß entweder die bei hohen Temperaturen gebildete Verbindung beim Abkühlen wieder zerfiel und so wieder freies Silicium gäbe, das aus Silber krystallisierte, oder daß sie bei dem Versuche, sie auf chemischem Wege zu isolieren, zerfiel. Es erschien mir also nötig, die Frage noch einmal einer systematischen Untersuchung zu unterziehen, was ich auf Anregung von Herrn Prof. TAMMANN mittels der Methode der „thermischen Analyse“ auszuführen versuchte.

Das zur Herstellung der Schmelzen benutzte Silber war sehr rein. Das Silicium, welches ich zuerst verwandte, enthielt nur ungefähr 95% reines Silicium, der Rest bestand hauptsächlich aus Aluminium und Eisen. Um die erhaltenen Resultate zu kontrollieren, verwendete ich jedoch dann im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen ein aus Aluminium umkrystallisiertes Silicium, das ich mit großer Sorgfalt reinigte. Es enthielt 99% reines Silicium.

Die erhaltenen Resultate der thermischen Untersuchung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch veranschaulicht.

Bei den Legierungen bis zu 20% Si betrug die angewandte Menge 20 g, später wurden bei den siliciumreicheren Legierungen geringere Mengen genommen, damit das Volumen nicht zu groß würde und die Abkühlungsbedingungen ähnlich blieben.

Um die eutektischen Haltezeiten vergleichen zu können, wurden sie alle auf gleiches Gewicht umgerechnet.

Wie man sieht, besteht die Schmelzkurve aus zwei Kurven-ästen, welche bei den Schmelzpunkten des Silbers und Siliciums beginnen und sich bei einer Temperatur von ca. 830° schneiden in einem Punkte, der einer Konzentration von 4—5% Silicium entspricht.

Man kann also aus diesem Diagramm ersehen, daß Silicium und Silber keine Verbindung miteinander geben. Im flüssigen Zustande sind sie unbegrenzt mischbar, über die Mischbarkeit im festen Zustande ist folgendes zu sagen: Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation wird auf der Seite des Silbers erst bei 100% Silber Null, bei 2.5% zugesetztem Siliciums war auf der Abküh-

Tabelle 1.

Si in %	Temp. der prim. Ausscheidg. in °	Eutektische Temp. in °	Gewicht der Legierungen in g	Eutekt. Haltep. in Sek. für 20 g
0	950			
2	905	830	20	90
4	870	830	20	140
5	940	830	20	160
7	1035	830	20	120
10	1130	825	20	100
20	1255	820	20	90
30	1290	820	18	85
40	1320	820	16	75
50	1340	825	14	57
60	1350	820	13	46
70	1365	820	12	33
80	1380	830	11	20
90	1395	—	11	—
95	1405	—	10	—
98	1410	—	10	—
100	1415	—	10	—

lungskurve noch deutlich ein Haltepunkt von 90 Sekunden bei der Temperatur des eutektischen Punktes zu beobachten. Auf der Seite des Siliciums hingegen scheint diese Zeitdauer bei einer Konzentration von 90% Silicium Null zu werden. Legierungen von 95 und 98% Silicium, deren Abkühlungskurven aufgenommen wurden, um diese Schlüsse zu bestätigen, gaben bei 830° keinen Haltepunkt auf der Abkühlungskurve.

Zwischen 90 und 100% Silicium bilden sich also Mischkrystalle, die bei 90% Silicium gesättigt sind.

Die mikroskopische Untersuchung der Struktur der Reguli bestätigt dies. Die Legierungen, welche weniger als 4% Silicium enthalten, weisen keine großen Krystalle von primär ausgeschiedenem Silicium auf und bestehen aus Silber und Eutektikum. Bei der Konzentration von 4% Silicium sieht man bereits einige gesättigte Mischkrystalle, obgleich man sich noch, wie aus dem Diagramme ersichtlich, diesseits des eutektischen Punktes befindet. Da aber diese Krystalle sich nur in dem oberen Teile des Regulus finden und die Dichten der beiden Metalle sehr verschieden sind, so erklärt sich diese Erscheinung möglicherweise aus nicht ganz

vollständiger Durchmischung, wodurch im oberen Teile der Siliciumgehalt größer wäre.

In dem Maße, wie der Siliciumgehalt wächst, nimmt auch die Menge der Mischkrystalle zu; gleichzeitig nimmt die Menge des

Fig. 1.

Eutektikums ab, um bei 90% Silicium ganz zu verschwinden. Von hier an zeigen die Legierungen homogene Struktur.

Man kann also sagen, daß sich bei einer Konzentration von 90% Silicium gesättigte Mischkrystalle ausscheiden.

Bei den siliciumreichen Schmelzen beobachtete ich auf dem Regulus eine kleine blanke Perle, die sich deutlich von der grau-blauen Oberfläche abhob. Diese Perle sieht man auch bei reinem Silicium, jedoch ist sie hier glänzend schwarz. Man nimmt diese Erscheinung auch wahr beim Erstarren von Wismut; auch ist sie analog der Beobachtung, die FRÄNKEL¹ bei den Silicium-Aluminium-legierungen machte, und spricht ebenfalls für die Annahme, daß Silicium unter Ausdehnung krystallisiert. Wenn die Schmelze noch Silber enthält, so wird der Teil, der am längsten flüssig ist, das ist das Eutektikum, nach oben gedrückt und bildet die helle Perle. Um diese Tatsachen zu bestätigen, habe ich eine solche Perle analysiert. Ihr Gewicht betrug 0.5505 g und ich fand:

Silber	94.85
Silicium	4.90
	<hr/>
	99.75

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Eutektikums, die sich aus dem Diagramm ergibt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. TAMMANN für seine freundliche Anregung und Hilfe bei der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

¹ W. FRÄNKEL, *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 154.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1908.