

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

XVII.

Über die Verbindungen des Eisens mit Silicium.

Von

W. GUERTLER und G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

Siliciumeisenlegierungen sind wiederholt Gegenstand der Untersuchungen gewesen, und von verschiedenen Autoren ist die Existenz folgender Eisensiliciumverbindungen, deren Zusammensetzung den Formeln Fe_2Si , Fe_3Si_2 , FeSi und FeSi_2 entsprechen soll, behauptet worden.

Beim Behandeln von siliciumhaltigem Eisen mit verschiedenen Lösungsmitteln hinterbleibt ein Rückstand, welcher wiederholt näher untersucht wurde.

HAHN¹ schmolz Eisen mit 12 % Silicium, 60 % Natrium, ferner Flußspat, Salmiak und Kochsalz zusammen, behandelte die Schmelze mit verdünnter Salzsäure und erhielt so einen Rückstand von der Zusammensetzung Fe_2Si . Denselben Körper erhielt GIN² durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Alkalisilikaten und Auslaugen der erkalteten Schmelze, OSMOND³ durch Einwirkung von Sublimatlösung auf ein 12 % Si enthaltendes Eisen, ferner MOISSAN⁴ und LEBEAU⁵, welche bis 20 % iges Siliciumeisen mit verdünnter Salpetersäure behandelten, und endlich CARNOT und GOUTAL⁶ als Rückstand bei der Einwirkung von kalter 5 % iger Schwefelsäure auf siliciumhaltiges

¹ *Liebigs Ann.* **129** (1864), 57.

² Patentblatt. Klasse 18, Nr. 143 506.

³ *Compt. rend.* **113** (1891), 474.

⁴ *Compt. rend.* **121** (1895), 621. — *Ann. chim. phys.* [7] **9** (1896), 289.

⁵ *Compt. rend.* **131** (1900), 583.

⁶ *Compt. rend.* **126** (1898), 1240. — *Ann. des Mines* [9] **18**, 268.

Eisen. Außerdem hat LEBEAU l. c. durch Zusammenschmelzen von 300 g Kupfersilicium mit 150 g Eisen und nachheriges Behandeln der Schmelze mit verdünnter Salpetersäure einen Rückstand erhalten, dessen Zusammensetzung ebenfalls der Formel Fe_2Si entsprach.

Es sind danach aus Siliciumeisen von verschiedenem Siliciumgehalt, bis zu 20%, durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln Rückstände von ein und derselben Zusammensetzung Fe_2Si erhalten worden.

Über eine zweite Verbindung Fe_2Si liegen folgende Angaben vor: FREMY¹ erhielt dieselbe durch Einwirkung von Chlorsiliciumdampf auf erhitztes Eisen in kleinen regulären Oktaedern, unlöslich in Königswasser.

LEBEAU² erhielt diese Verbindung als Rückstand bei der Einwirkung von 20%iger Salpetersäure auf eine Schmelze von Eisen mit viel überschüssigem Kupfersilicium.

HAHN (l. c.) erhielt beim Behandeln von Fe_2Si mit verdünnter Flußsäure einen Rückstand von der Zusammensetzung FeSi . Die Homogenität dieses Rückstandes ist nicht bewiesen worden. Dasselbe gilt von einem Rückstande, den CARNOT und GOUTAL (l. c.) durch Eintragen von Eisensilicium mit 10—14% Si in 7%ige Salzsäure, Kochen bis zum Aufhören der Gasentwicklung und Entfernung der magnetischen Teile des Rückstandes durch einen Magneten erhielten. Auch dieser Rückstand besaß die Zusammensetzung FeSi .

LEBEAU³ gibt an, daß durch Schmelzen von FeSi mit Silber beim Abkühlen der Schmelze Si und die Verbindung Fe_2Si aus der silberreichen Schmelze kristallisieren.

Die Angaben von FREMY und LEBEAU sprechen wohl mit ziemlicher Entschiedenheit für die Existenz der Verbindung FeSi .

Außer diesen beiden Verbindungen Fe_2Si und FeSi ist noch die Existenz der Verbindungen Fe_3Si_2 und FeSi_2 behauptet worden.

DE CHALMOT⁴ erhielt aus 25 bis 50% Si-haltigem Eisen Rückstände, deren Zusammensetzung den Formeln Fe_3Si_2 und FeSi_2 entsprach, und LEBEAU³ glaubte die Verbindung FeSi_2 erhalten zu

¹ WURTZ, Dictionnaire de Chimie I. 2, S. 1417. 1418.

² *Compt. rend.* 128 (1899), 933.

³ *Compt. rend.* 133 (1901), 1008.

⁴ *Am. Chem. Journ.* 18, 118.

haben. Gründe für die Homogenität dieser Rückstände sind nicht angegeben worden.

Da somit unsere Kenntnis der Eisensiliciumverbindungen sich durchweg auf eine Reihe von Rückstandsanalysen gründet, war es wünschenswert, dieselbe durch Ausarbeitung des Zustandsdiagrammes der Eisensiliciumlegierungen sicherer zu fundieren.

Das Versuchsverfahren.

Die Eisensiliciumlegierungen wurden durch Zusammenschmelzen von Fluß-Eisen, welchen wir nebst den Angaben über seine Zusammensetzung Herrn Direktor Dr. E. EHRENSBERGER von der Firma Krupp verdanken, mit Silicium, welches von dem Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg bezogen wurde, hergestellt.

Das Eisen enthielt:

C	0.07 ‰
Si	0.06 „
Mn	0.10 „
P	<0.01 „
S	0.019 „
Cu	0.015 „

Die Analyse des käuflichen Siliciums wurde in folgender Weise ausgeführt: Das feingepulverte Silicium wurde in geschmolzenes Natronhydrat, das sich in einem Silbertiegel befand, vorsichtig eingetragen. Nach fünfstündiger Einwirkung wurde die Schmelze mit Wasser behandelt und von einem Rückstande, der 2.86 ‰ betrug, abfiltriert. Die Menge desselben verringerte sich durch Abrauchen mit Flußsäure auf 1.27 ‰. Diese Gewichtsabnahme wurde als SiO₂ in Abrechnung gebracht. Im Filtrat wurden nach den bekannten Methoden Silicium, Eisen und Aluminium bestimmt. Es ergab sich so folgende Zusammenstellung des angewandten Siliciums:

Si	98.07 ‰
Fe	0.95 „
Al	0.39 „
Rückstand	1.27 „

Zur Herstellung der Legierungen wurden abgewogene unregelmäßig geformte Stücke des Siliciums und Eisenzylinder in ein Probierrohr aus Porzellan von 14 mm innerem Durchmesser, 10 cm

Länge und 1.5 mm Wandstärke gebracht, so daß keine Verklemmung der im Rohr geschichteten Stücke eintreten konnte, dann durch Erhitzen des Probierrohres im elektrisch geheizten Kohlerohr zusammengeschmolzen und mit dem Schutzrohr des Thermoelementes sorgsam verrührt.

Das flüssige Silicium und die siliciumreichsten Schmelzen durchfressen in wenigen Minuten das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes, worauf die leichtflüssige Schmelze zu den Drähten dringt. Infolgedessen mußte zur Aufnahme der Abkühlungskurven der Schmelzen mit über 75 % Si das Porzellanrohr des Thermoelementes durch eine Schicht Platinblech und Magnesiumoxyd wie bei der Untersuchung der Mangan eisenschmelzen (siehe die vorstehende Arbeit von LEVIN und TAMMANN) geschützt werden.

Obwohl die Schmelzungen in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen wurden, so findet doch, besonders bei den siliciumreicheren Schmelzen eine nicht unerhebliche Änderung der Konzentration dadurch statt, daß einerseits das Silicium sich in der Stickstoffatmosphäre oberflächlich mit einem weißen Anflug¹ überzieht, andererseits die Schmelzen, je siliciumreicher sie sind, desto stärker auf das Porzellan wirken, indem sich offenbar ein Teil des Siliciums auf Kosten des Porzellans oxydiert und mit diesem eine mit dem Metall sich nicht mischende Schlacke liefert. Es war deutlich zu beobachten, daß durch Einwirkung der siliciumreichen Schmelzen die Wände des Porzellanrohres, die mit der Schlacke in Berührung kamen, dünner geworden und mit einer grauen Schlacke bedeckt waren.

Um die durch diese Nebenreaktionen bedingten Gewichtsverluste der einzelnen Schmelzen zu bestimmen, wurden nach beendetem Versuch die erhaltenen Reguli, von denen die anhaftende Schlacke und der weiße Anflug leicht entfernt werden konnten, abermals gewogen. In nachfolgender Tab. 1 finden sich die Gewichtsprozente Si, wie sie weiter unten nach Einführung der Korrekturen festgelegt wurden, die eingewogenen Mengen und unter der Rubrik „Abbrand“ der gefundene Gewichtsverlust während des Versuches.

Um festzustellen, ob die Gewichtsabnahme ganz auf Rechnung des Verlustes an Silicium zu setzen sei, wurden die Reguli mit

¹ Nach DEVILLE und WÖHLER, *Ann. d. Pharm.* 110. 248, und nach SCHÜTZENBERGER und COLSON, *Compt. rend.* 92, 1508, bedeckt sich glühendes Silicium im Stickstoff oberflächlich mit einem weißen flockigen Siliciumnitrid.

Tabelle 1.

Gewichtsprozent Si	Eingewogene Menge in g	Abbrand in g	Volumina der Schmelzen in ccm
0.06	19.93	0.1	2.57
5.58	18.17	0.05	2.73
11.3	17.95	0.02	2.87
14.6	17.11	0.08	2.96
18.8	16.75	0.0	3.03
24.4	16.15	0.1	3.13
27.3	16.10	0.2	3.19
31.6	15.64	0.3	3.27
41.5	14.38	0.25	3.41
52.8	13.32	0.4	3.57
64.6	12.09	0.55	3.70
73.2	11.67	0.6	3.79
79.8	11.19	0.5	3.85
98.1	10.03	0.7	3.97

17.5, 33.0 und 66.2 eingewogenen Gewichtsprozenten Silicium analysiert. Hierzu wurden die Legierungen fein gepulvert und 5 Stunden im Silbertiegel mit Natron geschmolzen. Darauf wurden das Silicium und das Eisen wie oben bestimmt.

In Tab. 2 sind in der Rubrik „gefunden“ die Resultate der Analysen verzeichnet. In der Rubrik „abgewogen“ ist die Zusammensetzung der Gemenge vor der Schmelzung angegeben. In der Rubrik „berechnet“ finden sich die Konzentrationen, welche sich bei Berücksichtigung der weiter oben gegebenen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und des Abbrandes unter der Annahme, daß nur Silicium in die Schlacke geht, ergeben. Man ersieht, daß merkliche Abweichungen zwischen den so berechneten und den richtigen Konzentrationen erst bei höherem Siliciumgehalt auftreten.

Tabelle 2.

Gewichtsprocente Silicium.

Abgewogen	Berechnet	Gefunden
17.5	17.4	17.43
33.0	31.6	31.51
66.2	64.6	64.00

Bei den Schmelzversuchen wurde stets die Abkühlungs- und Erhitzungskurve doppelt aufgenommen, indem nach der ersten Abkühlung sogleich wieder erhitzt, dann abermals abgekühlt und erhitzt wurde. In Übereinstimmung mit dem eben Gesagten fielen trotz der geringen Konzentrationsverschiebungen während der Versuche die beiden Abkühlungs- und die beiden Erhitzungskurven innerhalb der Versuchsfehler zusammen. Nur wenn infolge ungenügenden Rührens die Homogenität der Schmelze nicht erreicht war, wichen die Kurven voneinander ab, und die Bestimmungen wurden dann nach erneuter Durchmischung der Schmelze fortgesetzt, bis die letzten vier von den bestimmten Kurven in befriedigender Weise miteinander übereinstimmten. Nachdem dies erreicht war, war auch die Struktur der erkalteten Reguli an allen Stellen dieselbe.

Aus je zwei Abkühlungs- und zwei Erhitzungskurven wurden die Temperaturen des Beginns und des Endes der Kristallisation resp. Schmelzung entnommen und in den folgenden Tabellen 3, 4 und 5 zusammengestellt. Die Temperaturen sind sämtlich mittels des von HOLBORN, WIEN und DAY¹ bestimmten Schmelzpunktes von Nickel = 1484° und Gold = 1064° auf die Skala des Luftthermometers bezogen.

Bei den Schmelzen des reinen Eisens und der Legierungen mit einem Siliciumgehalt bis zu 34.7 Atomproz. Silicium zeigen die Abkühlungs- und Erhitzungskurven nur eine einmalige Verzögerung der Abkühlungs- resp. Erhitzungsgeschwindigkeit. Die Daten für diese Legierungen finden sich in Tabelle 3 zusammengestellt.

(S. Tabelle 3, S. 169.)

Mit Hilfe der Abkühlungsgeschwindigkeit a und der Erhitzungsgeschwindigkeit e , ausgedrückt in Graden pro Sekunde, sind aus den Temperaturen t_a und t_e die wahren Temperaturen der Schmelzen t_o zu Beginn der Kristallisation und ebenso die wahren Temperaturen t'_o bei Beendigung der Kristallisation aus t'_a und t'_e nach der Formel:

$$t_o = t_a + \frac{a}{a + e} (t_e - t_a)$$

berechnet, wie in Bd. 45, 207 dieser Zeitschrift ausgeführt wurde. Die Temperaturintervalle Δt , innerhalb deren die Kristallisation der

¹ *Wied. Ann.* 56 (1895), 360. — *Drudes Ann.* 2 (1900), 535.

Tabelle 3.
Kristallisation der Mischkristalle.

in Atomprozenten	Gehalt an Si	Geschwindigkeit der		Temperaturen				Temperaturintervalle			$t_0 - \Delta t$ untere Temp. des Intervalles (ins Diagramm eingetragen)	Kristallisationszeiten						
		Abkühlung	Erhitzung	des ersten Knickpunktes bei der Abkühlung (Beginn d. Kristallisation) t_0	des Wendepunktes bei der Erhitzung (Ende der Schmelzung) t_0	t_0 (im Diagramm eingetragen)	des Wendepunktes bei der Abkühlung (Ende der Kristallisation) t_0	des ersten Knickpunktes bei d. Erhitzung (Beginn d. Schmelzung) t_0	$t_0 - t''_a$	Mittel		Δt	Δx_a	Δx_e	Mittel von $\Delta x_a \cdot a$ und $\Delta x_e \cdot e$	Mittelwert pro 1 %		
0.06	0.06	1.00	1.40	1537	1543	1540	1500	1520	1507	37	23	30	0	1540	115	80	115	5.7
10.4	5.58	2.00	1.30	1480	1480	1480	1420	1420	1420	60	60	60	30	1450	65	85	110	6.0
14.8	8.1	1.15	1.25	1425	1435	1429	1345	1375	1358	90	50	70	40	1389	95	90	105	5.9
20.0	11.3	1.20	2.15	1350	1360	1354	1280	1290	1284	80	60	70	40	1314	95	80	108	6.0
25.1	14.6	1.90	2.10	1275	1285	1279	1235	1235	1235	40	50	45	15	1264	60	45	105	6.2
29.1	17.4	1.90	1.65	1250	1270	1262	1220	1235	1228	30	35	32	2	1260	65	75	110	6.4
31.2	18.8	1.75	1.30	1245	1255	1251	1200	1220	1212	45	35	40	10	1241	70	70	110	6.5

Mischkristalle sich vollzog, sind aus den Temperaturen t_o und t'_o (Tabelle 3) in derselben Weise wie in der vorstehenden Arbeit von LEVIN und TAMMANN (S. 170) abgeleitet worden.

Außerdem findet sich noch die Zeitdauer der Kristallisation bei der Abkühlung (Δz_a) und bei der Erhitzung (Δz_e) in Sekunden angegeben. Reduziert man diese auf gleiche Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeiten, so erhält man die Werte $\Delta z_a \cdot a$ und $\Delta z_e \cdot e$, deren Mittel in der Tabelle verzeichnet sind. Um aus diesen Werte abzuleiten, welche den Schmelzwärmen der Mischkristalle proportional sind, wurden dieselben durch die Gewichtsmengen der Schmelzen (Tabelle 1) dividiert und in der Kolonne „Mittelwert pro g“ (Tabelle 3) verzeichnet. Man sieht, dafs die den Schmelzwärmen proportionalen Werte angenähert linear mit wachsendem Siliciumgehalt ansteigen.

Bei Schmelzen mit höherem Siliciumgehalt tritt in den Abkühlungs- und Erhitzungskurven eine zweimalige Verzögerung der Abkühlungs- resp. Erhitzungsgeschwindigkeit auf. Die erhaltenen Daten sind in den Tabellen 4 und 5 wiedergegeben. Tabelle 4 beschreibt die primäre Kristallisation im Konzentrationsintervall von 34.7 bis zu 98 Atomproz. Silicium, Tabelle 5 die sekundäre. Dem-

Tabelle 4.

Primäre Kristallausscheidung.

Gehalt an Si		Geschwindigkeit der		Temperaturen		t_o
in Atomprozenten	in Gewichtsprozenten	Abkühlung a	Erhitzung e	d. Beginns d. Ausscheidg. bei der Abkühlung t_a	des Endes d. Schmelzg. bei der Erhitzung t_e	
34.7	21.3	1.65	1.65	—	—	—
38.6	24.4	1.80	1.50	1365	1370	1368
42.4	27.3	1.75	2.50	>1350	1420	1400
47.5	31.6	2.00	0.70	1425	1445	1435
50.0	33.7	1.75	1.40	1430	1455	1443
Verbindung FeSi						
54.9	38.3	2.00	1.20	1435	1450	1442
58.1	41.5	2.50		1405		1415
68.7	52.8	1.20	1.50	1340	1365	1352
78.1	64.6	2.00	2.40	1275	1285	1279
84.2	73.2	1.65	1.05	1350	1370	1360
88.6	79.8	1.75	1.70	1375	1400	1388
98	98	1.80	1.75	1420	1430	1425

Tabelle 5.

Eutektische Kristallisation.

Gehalt an Si		Geschwindigkeit der		Temperaturen		Temperaturdifferenz		Kristallisationszeiten			
in	in	Ab-	Er-	d. Wendepunktes	(im Disgramm)	beim	beim	Δx_e	Mittel	Mittelwert	
Atom-	Gewichts-	kühlung	hitzung	bei d. Erhitzung	(t^s)	Ab-	Er-		von	pro	
prozenten	prozenten	a	e	und d. Kristalls.)	(t^s)	kühlen	hitzen		$\Delta x_e \cdot a$	1 g	
				Abkühlung bei	bei d. Erhitzung				und		
				der	bei d. Erhitzung				$\Delta x_e \cdot e$		
				ersten Knick-	bei d. Erhitzung						
				punktes bei der	bei d. Erhitzung						
				Abkühlung (Be-	bei d. Erhitzung						
				ginn d. Kristalls.)	bei d. Erhitzung						
				t^s	bei d. Erhitzung						
				t^s	bei d. Erhitzung						
				(im Disgramm)	bei d. Erhitzung						
				t^s	bei d. Erhitzung						
					bei d. Erhitzung						
					bei d. Erhitzung						
34.7	21.8	1.65	1.65	1225	1260	40	20	80	180	7.7	
38.6	24.4	2.00	1.75	1225	1255	40	20	40	80	5.0	
42.4	27.8	1.75	2.50	1200	1260	25	20	20	50	3.1	
47.5	31.6	2.50	1.60	1215	1285	15	10	6	15	1.0	
50.0	33.7	(Verbindung Fe Si)									
54.9	36.8	2.25	1.15	1235	1255	25	20	30	62	4.8	
58.1	41.5	1.80	1.50	1225	1270	55	20	80	140	9.0	
68.7	52.8	1.50	1.80	1235	1250	45	30	160	220	18.5	
78.1	64.6	2.00	2.40	1240	1255	45	30	155	300	25.0	
81.2	73.2	1.65	1.70	1240	1255	85	20	180	225	18.3	
88.6	79.8	1.70	1.45	1235	1245	15	20	75	135	12.0	
98	98	(Silicium)									

gemäß enthält Tabelle 4 nur die Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeit, a und e , und die Temperaturen der Knicke, t_a , t_e , und t_o .

Die Kristallisationszeiten in der Kolonne „Mittelwert pro g“ (Tabelle 5) sind den Mengen, die bei den eutektischen Temperaturen 1235° und 1245° kristallisieren, angenähert proportional. Es würde sich empfehlen, in Fällen, wo die spezifischen Volumina der beiden Komponenten sehr verschieden sind, die eingewogenen Mengen so zu bemessen, daß man immer gleiche Volumina der verschiedenen Schmelzen in Tiegel gleicher Form bei gleicher Länge des Thermostromelementes hat.

Das Zustandsdiagramm.

In Figur 1 sind die Temperaturen des Beginnes und des Endes der Kristallisation aus den Tabellen 3, 4 und 5 eingetragen. Mit steigendem Siliciumgehalt wächst bis zu etwa 15 Atomproz. Si das Kristallisationsintervall und nimmt dann bis etwa 30 Atomproz. ab. Der Beginn der Kristallisation ist durch die Kurve adb und das Ende durch die Kurve acb beschrieben. Die Abkühlungskurve einer Schmelze mit 33 Atomproz. Silicium hat dieselbe Form wie die des reinen Eisens. Es verhält sich jene Schmelze also in dieser Beziehung wie eine chemische Verbindung. Außerdem entspricht ihre Zusammensetzung dem Gesetz der multiplen Proportionen, nämlich der Formel Fe_2Si . Man kann den Kristall von der Zusammensetzung Fe_2Si als einen gesättigten Mischkristall oder als eine chemische Verbindung ansprechen. Zugunsten der letzteren Auffassung spricht vor allen Dingen die Tatsache, daß alle Mischkristalle dieser Reihe, von 30—0 % Si, beim Behandeln mit Säuren nach den Angaben von HAHN, GIN, OSMOND, MOISSAN, LEBEAU, CARNOT und GOUTAL (l. c.) Rückstände derselben Zusammensetzung, die der Formel Fe_2Si entsprechen, hinterlassen. Wären diese Mischkristalle als Mischungen von Eisen und Silicium, oder von Fe mit einer siliciumreicheren Verbindung aufzufassen, so wäre zu erwarten, daß die beim Behandeln mit Säuren hinterbleibenden Rückstände entweder aus Silicium oder einer siliciumreicheren Verbindung bestehen. Der aus den Abkühlungskurven gezogene Schluss, daß die Schmelzen von 0—33 % Silicium als eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen erstarren, wird durch die Struktur der Reguli bestätigt. Beim Zerschlagen zerspringen dieselben zu Würfeln von 1—4 mm Kantenlänge. Die Schliffflächen dieser Reguli werden von

verdünnter Salzsäure gleichmäßig angegriffen und bestehen offenbar aus einem einzigen Strukturelement. Trotz verhältnismäßig schneller Abkühlung treten hier nicht wie bei den Manganstählen zwei Strukturelemente auf, sondern die Reguli bestehen aus einer einzigen Kristall-

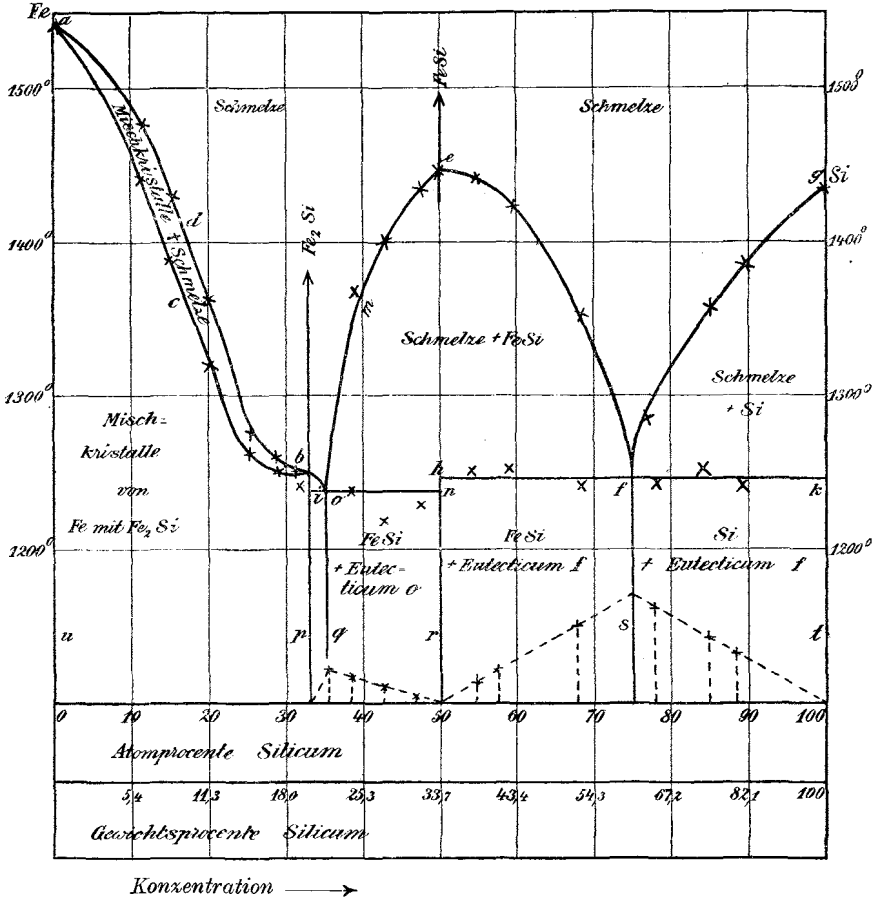


Fig. 1. Zustandsdiagramm.

art. Zwischen 20 und 33% Si finden sich in den Reguli zahlreiche kleine Hohlräume, welche die einzelnen Kristallpolyeder voneinander trennen, wie in Figur 1 Tafel II deutlich zu sehen ist.

Die Kurve *mef* gibt die Temperaturen der Ausscheidung einer neuen Kristallart an. Bei 1443° und zwischen 47.5 und 54.9 Atomproz. hat dieselbe ein Maximum. Durch Interpolation findet man dasselbe zwischen 49.3 und 52.6 Atomproz. Si. Die

Formel FeSi verlangt 50.0 Atomproz. Benutzt man die Zeitdauern der Kristallisation, bezogen auf gleiche Gewichtsmengen Substanz, zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung (in Fig. 1 sind die Ordinaten der gestrichelten Linien proportional jenen Werten) und extrapoliert man aus je zwei Werten der Kristallisationsdauer, bei der diese Zeitdauer null wird, so findet man folgende Werte für die Zusammensetzung der Verbindung:

Aus der Kristallisationsdauer

	5.0	Sekunden	für	38.6	Atomproz.	Si	} zu 49.8 Atomproz.
und	1.0	„	„	47.5	„	Si	
	3.1	„	„	42.4	„	Si	} „ 50.0 „
und	1.0	„	„	47.5	„	Si	
							im Mittel zu 49.9 Atomproz.

	4.8	Sekunden	für	54.9	Atomproz.	Si	} zu 51.1 Atomproz.
und	9.0	„	„	58.1	„	Si	
	4.8	„	„	54.9	„	Si	} „ 50.1 „
und	18.5	„	„	68.7	„	Si	
							im Mittel zu 50.6 Atomproz.

Aus diesen beiden Mittelwerten würde also die Zusammensetzung der Verbindung zu 50.2 Atomproz. Si folgen. Man darf wohl auf Grund dieser Bestimmungen annehmen, daß die Zusammensetzung der zweiten Verbindung der Formel FeSi mit 50.0 Atomproz. gleich 33.7 Gewichtsproz. Silicium entspricht. Diese Annahme wird durch die Gestalt der Abkühlungskurve einer Schmelze mit 50.0 Atomproz. Si bestätigt. Auf dieser Kurve findet sich bei 1430° ein Haltepunkt, während jede Andeutung eines solchen bei den Temperaturen der eutektischen Horizontalen *in* und *hfk* fehlt. Fügt man zu dieser Schmelze entweder Si oder Fe, so wird, wie den Abkühlungskurven zu entnehmen ist, die Temperatur des Beginnes der Kristallisation erniedrigt und die Menge, welche sich bei dieser Temperatur ausscheidet, verkleinert. Dafür wachsen die Mengen, welche bei den eutektischen Temperaturen *in* und *hfk* kristallisieren. Durch Extrapolation findet man, daß dieselben etwa bei 76 Atomproz. Si ein Maximum erreichen und von da an wieder zum reinen Silicium hin abnehmen.

Entsprechend dem Verlauf der Kurve *mef* und der Existenz der Verbindung Fe_2Si war zu erwarten, daß die Reguli von 33.3

bis 50.0 Atomproz. Silicium aus primär ausgeschiedenen Kristallen der Verbindung FeSi , umgeben von den Kristallen der Verbindung Fe_2Si , bestehen würden. Es war also zu erwarten, daß die Kristalle der Verbindung FeSi von einem homogenen Strukturelement umgeben wären. Nun ergab sich aber, wie in Fig. 3 und 4 (Tafel II) deutlich zu sehen ist, daß das Strukturelement, welches die primär ausgeschiedenen Kristalle der Verbindung FeSi umgibt, nach dem Anätzen mit Salzsäure deutlich eine eutektische Struktur zeigt. Fig. 2 (Tafel II) stellt die Struktur dieses Eutektikums in einem Regulus mit 34.7 Atomproz. Si in 200 facher Vergrößerung dar.

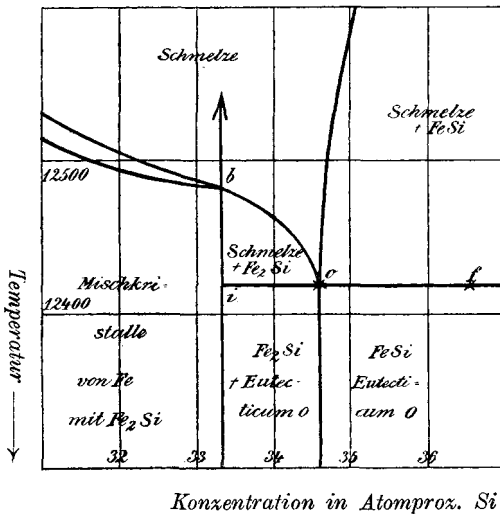


Fig. 2.

Dieser Regulus besteht ausschließlich aus dem Eutektikum, dessen Menge mit steigendem Si-Gehalt abnimmt und bei 50 Atomproz. Silicium verschwindet. Diese Tatsachen führen zur Annahme der Existenz eines sehr kurzen Schmelzkurvenastes bo . Der Punkt o ist nahe bei 34.7 Atomproz. Si anzunehmen, weil der Regulus dieser Zusammensetzung nur aus dem Eutektikum besteht, während im Regulus mit 38.6 Atomproz. Si (Fig. 3 auf Tafel II) schon eine erhebliche Menge der Verbindung FeSi vorhanden ist. In der Spezialfigur 2 erkennt man deutlicher den Kurvenast bo und die unterhalb desselben anzunehmende eutektische Gerade io . Da sich die Kurve bo nur über ein Konzentrationsintervall von etwa 2% und über ein Temperaturgebiet von höchstens 8° erstrecken kann, so ist es

natürlich nicht möglich, die Existenz dieses Kurvenastes auf Grundlage von Schmelzpunktsbestimmungen zu erweisen.

Die Kurve *gf* Fig. 1 ist die Löslichkeitskurve des kristallisierten Siliciums, welche den Kurvenast *ef* im eutektischen Punkte *f* bei 76 Atomproz. Si trifft. Bei der Abkühlung scheidet sich auf dieser Kurve das Silicium primär aus, und wird dann von einem Eutektikum, welches aus Si + SiFe besteht, umgeben, wie in Fig. 6 Tafel 1, in der die langen Siliciumkristalle, umgeben von Eutektikum, zu sehen sind. Beim Schleifen dieser Reguli bröckelt das Eutektikum außerordentlich leicht aus, wodurch die vielen schwarzen Löcher in Fig. 6 entstanden sind.

Fig. 5 Tafel 1 gibt die Struktur eines Regulus, der etwa 49% Si enthält, nach dem Ätzen mit Natronlauge. Die Verbindung FeSi ist angegriffen worden, während das Eutektikum, aufer dieser die Verbindung Fe₂Si enthaltend, viel weniger angegriffen ist.

Im folgenden sind die Zustandsfelder der verschiedenen Eisen-siliciumlegierungen zusammengestellt. Die polymorphen Umwandlungen des Eisens und seiner Mischkristalle sind hierbei nicht berücksichtigt worden. In diesem Punkte ist noch eine ergänzende Untersuchung auszuführen.

Die Zustandsfelder oberhalb 1100° sind:

- I. Das Zustandsfeld der Schmelze oberhalb des Kurvenzuges *adboefg*.
- II. Die Zustandsfelder, in denen eine Kristallart mit der Schmelze im Gleichgewicht ist:
 1. Mischkristalle von Fe und Fe₂Si
innerhalb des Feldes *adbea* von 0—33.3 Atomproz. Si
 2. die Verbindung Fe₂Si
innerhalb des Feldes *boi* von 33.3—35 „ „
 3. die Verbindung FeSi
innerhalb des Feldes *oefhno* von 35—76 „ „
 4. reines Si innerhalb des Feldes *gfk* von 76—100 „ „
- III. Die Zustandsfelder mit einer Kristallart:

Mischkristalle von Fe mit Fe₂Si innerhalb des Feldes *uabp* von 0—33.3 Atomproz. Si.
- IV. Die Zustandsfelder mit zwei Kristallarten:
 1. Fe₂Si mit Eutektikum *o*
innerhalb des Feldes *pioq* von 33.3—35 Atomproz. Si

2. FeSi mit Eutektikum *o*
innerhalb des Feldes *9 onr* von 35—50 Atomproz. Si
3. FeSi mit Eutektikum *f*
innerhalb des Feldes *rhfs* von 50—76 „ „
4. Si mit Eutektikum *f*
innerhalb des Feldes *sfkt* von 76—100 „ „

Das Verhalten der hier vorkommenden Kristallarten gegen Mineralsäuren und Alkalien ist folgendes: Silicium wird von heifser Kalilauge schnell angegriffen, die Verbindung FeSi viel langsamer, kaum merklich die Verbindung Fe₂Si und Fe. Umgekehrt ist das Verhalten der Salzsäure, welche Eisen schnell, Fe₂Si erheblich langsamer, FeSi und Si nicht merklich angreift. Das Verhalten von Si und der Verbindung FeSi zu Natronlauge kann man zur Isolierung der letzteren aus den Reguli mit mehr als 50 Atomproz. Si benutzen. Ein Regulus mit 80 Atomproz. Si wurde mit kalter Natronlauge behandelt, wobei derselbe in zwei Tagen zu einem Pulver zerfiel, in dem 50.1 Atomproz. Fe und 50.7 Atomproz. Si gefunden wurden.

Betreffs der Härte der verschiedenen Kristallkonglomerate ergab sich, dafs dieselbe mit wachsendem Eisengehalt abnimmt. Am härtesten ist das Silicium (etwas härter als Quarz), nur wenig weicher die Verbindung FeSi. Während die Verbindung Fe₂Si etwa Apatithärte hat, nimmt die Härte der Mischkristalle mit steigendem Eisengehalt stark bis zur Flussspathärte ab.

In Tabelle 6 sind die auf gleiche Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeit reduzierten Zeiten der Kristallisation für die bei konstanter Temperatur kristallisierenden Schmelzen zusammengestellt. Die auf gleiche Gewichtsmengen bezogenen Mittelwerte sind den Schmelzwärmen pro Masseneinheit angenähert proportional. Man

Tabelle 6.

	Schmelzpunkte	$\Delta x_a \cdot a$	$\Delta x_e \cdot e$	Mittel	Verhältniszahlen für Fe = 1	Auf gleiche Gewichtsmenge umgerechnet
Fe	1540	115	110	112	1	1
Fe ₂ Si	1251	120	100	110	1.04	1.15
Eutektikum <i>o</i>	1235	130	130	130	1.16	1.25
FeSi	1443	255	245	250	2.2	2.9
Eutektikum <i>f</i>	1245	graphisch	extrapol.	320	2.8	4.5
Si	1425	380	—	380	3.3	6.6

ersieht, daß die Schmelzwärme vom Silicium bis zum Eisen sehr erheblich abnimmt.

Bei den Reguli von 0 bis 47.5 Atomproz. Silicium war auf eine empfindliche Magnetnadel eine starke Wirkung, deren Stärke mit dem Siliciumgehalt deutlich abnahm, zu beobachten, während Reguli mit mehr als 50 Atomproz. Silicium auch auf eine empfindliche Magnetnadel keine Wirkung ausübten. Dieses Verhalten stimmt mit den Angaben von JOUVÉ¹, welcher die Kräfte, mit denen gleiche Massen dieser Legierungen von einem starken Elektromagneten angezogen wurden, bestimmte, überein. JOUVÉ fand, daß die magnetische Permeabilität mit steigendem Siliciumgehalt abnimmt und zwar nicht kontinuierlich. Bei 33.3 und bei 50.0 Atomproz. Silicium finden sich Diskontinuitäten.

Bekanntlich vermindert sich die magnetische Permeabilität bei der Umwandlung des α -Eisens in β -Eisen (bei 760°) ganz außerordentlich. Ein Rest der Permeabilität bleibt aber auch bei höheren Temperaturen zurück. Läßt man ein Stück Eisen in der Nähe einer nicht zu empfindlichen Magnetnadel abkühlen, so findet man, daß bei 760° die magnetische Permeabilität plötzlich auftritt, daß also die Magnetnadel auf das Eisen plötzlich zu wirken beginnt. Nun ergab sich bei der Feststellung der Temperatur des Verlustes der Permeabilität der Siliciumeisenlegierungen, daß derselbe sehr angenähert, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist, bei derselben Temperatur eintrat. Es wäre daraus zu schließen, daß die Gegenwart von Si die Umwandlungstemperatur des β -Eisens in α -Eisen nicht merklich beeinflusst.

Tabelle 7.

Atomprozent Si	Umwandlungstemperatur
0.06	760 ± 5
10.4	750 ± 10
20.0	745 ± 10
29.1	735 ± 10
38.6	770 ± 10
47.5	720 ± 20

¹ *Compt. rend.* 134 (1902), 1577.

Die thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation der Eisensiliciumschmelzen stimmen also sowohl mit der Struktur der Legierungen als auch mit den physikalischen Eigenschaften befriedigend überein. Dieselben werden bedingt durch die Bildung zweier Verbindungen FeSi und Fe_2Si , von denen die letztere in dem Zustandsdiagramm der Eisensiliciumlegierungen eine ganz besondere, beispiellose Stellung als Endglied einer Reihe von Mischkristallen einnimmt.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1905.

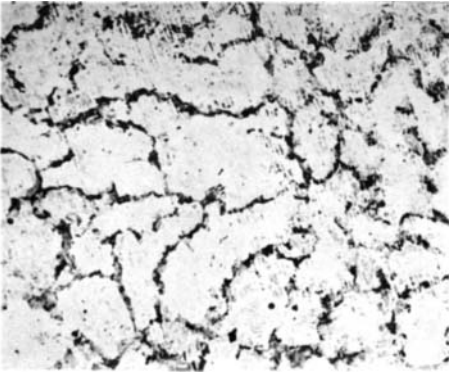


Fig. 1.
68,8 Atomproc. Fe. + 31,2 Atomproc. Si.
40 fache Vergrößerung.

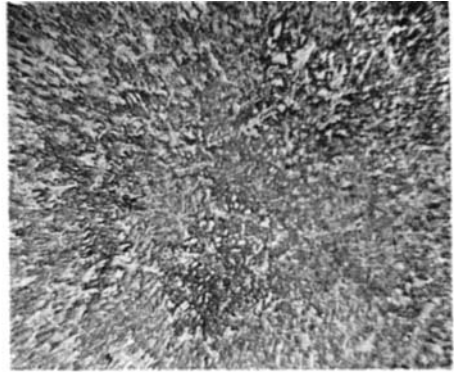


Fig. 2.
65,3 Atomproc. Fe. + 34,7 Atomproc. Si.
200 fache Vergrößerung.

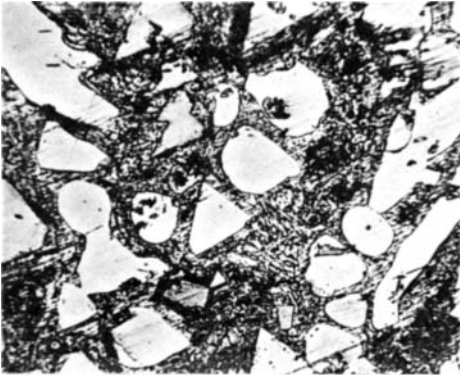


Fig. 3.
61,4 Atomproc. Fe. + 38,6 Atomproc. Si.
100 fache Vergrößerung.



Fig. 4.
57,6 Atomproc. Fe. + 42,4 Atomproc. Si.
80 fache Vergrößerung.

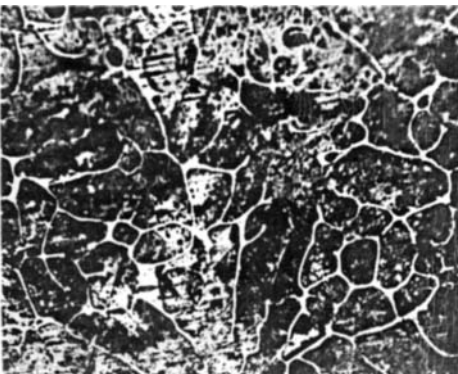


Fig. 5.
50 Atomproc. Fe. + 50 Atomproc. Si.
50 fache Vergrößerung.



Fig. 6.
15,8 Atomproc. Fe. + 84,2 Atomproc. Si.
40 fache Vergrößerung.