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

LXIII.

Über Silicium-Aluminiumlegierungen.

Von

W. FRAENKEL.

Mit 1 Figur im Text.

Die Legierungen des Siliciums und Aluminiums sind schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen, schon aus dem Grunde, weil man das krystallisierte Silicium durch Umkrystallisieren aus Aluminium darzustellen pflegt. CL. WINKLER¹ konstatiert, daß geschmolzenes Aluminium eine große Menge Silicium zu lösen vermag, die es beim Abkühlen wieder ausscheidet. Er analysierte einen mit Silicium gesättigten Aluminiumregulus und fand, daß „vielleicht zufällig“ die Analyse auf die Formel Al_2Si_3 führt. ST. CLAIRE-DEVILLE² glaubte eine Verbindung Al_2Si gefunden zu haben; aber VIGOUROUX³ gibt an, daß beim Erhitzen eines Gemenges von Aluminium und Silicium auf die höchsten Temperaturen sich keine Verbindung bildet, in Gegenwart geringer Mengen gewisser anderer Metalle aber Silicide des Aluminiums und des betreffenden Metalles entstehen.⁴ Obwohl die WINKLERSchen Angaben auch nach seiner eigenen Auffassung für das Vorhandensein einer Verbindung nicht beweisend sind, erschien es doch nötig, die Frage noch einmal einer systematischen Untersuchung zu unterziehen, was ich auf Anregung von Herrn Professor TAMMANN mittels der Methode der „thermischen Analyse“ auszuführen versuchte.

Das zur Herstellung der Schmelzen benutzte Aluminium enthielt der Analyse nach 98.74 % Al, außerdem 0.25 % Fe, 0.42 % Si und 0.23 % Cu.

¹ *Journ. prakt. Chem.* **91** (1864), 198.

² *Compt. rend.* **42** (1856), 49.

³ *Ann. Chem. Phys.* **VII**, 12 (1897), 161.

⁴ *Compt. rend.* **141** (1905), 951. Referat: *Chem. Centrbl.* **1906 I**, 321.

Das Silicium war von C. A. F. KAHLBAUM als „Silicium in großen Nadeln“ bezogen. Die Analyse wurde nach verschiedenen Methoden durchgeführt: 1. Das Präparat wurde im Chlorstrom¹ destilliert, es verflüchtigten sich 98.76%, 1.12% blieb als SiO₂ zurück, an kälteren Stellen des Rohres zeigte sich ein Anflug von weniger flüchtigen Chloriden. 2. Beim Verbrennen mit CuO im Sauerstoffstrom wurde 0.09% C und 0.42% H gefunden. 3. Beim Behandeln mit HF und HNO₃ verflüchtigten sich 98.10%, außerdem wurde gefunden Al = 1.02%, Fe ca. 0.3% und Zn ca. 0.5%. Aus diesen Daten kann man den Gehalt an nicht an Sauerstoff gebundenem Silicium berechnen. Von den nach 1. gefundenen 98.76% sind die für Al, Fe, C, H und Zn gefundenen Werte abzuziehen, es bleibt 96.4% Si; von den nach 3. gefundenen 98.10% sind die Werte für SiO₂, H und C abzuziehen, wobei für Si 96.5% bleibt. Die direkte Bestimmung des Si als SiO₂ durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumcarbonat und etwas Salpeter ergab nach Abzug des an Sauerstoff von vornherein gebundenen Si in bester Übereinstimmung 96.61% Si, während zwei Analysen durch Lösen des Präparates in wässriger Kalilauge und Abscheidung als SiO₂ im Mittel nur 94% Si ergaben. Der sich hierbei entwickelnde Wasserstoff hatte einen deutlich sauren Geruch. Dieser Befund und die nicht ganz unbedeutende Menge Wasserstoff, die nachgewiesen wurde, scheinen mir dafür zu sprechen, daß das Präparat eine kleine Menge einer Siliciumwasserstoffverbindung enthält. Zusammenfassend ist das Resultat der Analysen:

Si	96.61 %
Al	1.02 „
Fe	ca. 0.3 „
Zn	„ 0.5 „
SiO ₂	1.12 „
C	0.09 „
H	0.42 „

Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch veranschaulicht. Bei den Legierungen bis zu 60% Si betrug die Beschickung

¹ Diese Methode wurde mir von Herrn Dr. E. WILKE-DÖRFURT vorgeschlagen, die Ausführung dieser Bestimmung sowie der Verbrennung im Sauerstoffstrom verdanke ich Herrn W. BENTHAUS. Beiden Herren spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Tabelle 1.

Prozente Si	Temp. der prim. Aussch.	Eutektische Temp.	Beschickung in g	Eutekt. Haltezeit in Sek.
0	652	—	—	—
1.25	650	575	12	15
5	622	575	12	90
10	—	578	12	250
20	684	576	12	250
40	956	577	12	205
60	1166	576	12	150
72.3	1230	578	6	90
88.3	1360	577	6	50
94	1381	574	6	20
98.6	1405	—	6	—
100	1412	—	—	—

12 g, später wurden wegen der Kostbarkeit des Siliciums und der hinreichenden Größe der thermischen Effekte nur 6 g genommen. Die eutektischen Haltezeiten sind also nur zwischen 0 und 60 % Si einerseits und 72 und 100 % Si andererseits vergleichbar.

Wie man sieht, ergab sich, daß Aluminium und Silicium keine Verbindung mit einander bilden. 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 Aluminiums erst bei 100 % des angewandten Aluminiums Null, bei 1.25 % zugesetzten Siliciums war auf der Abkühlungskurve noch deutlich ein Haltepunkt bei der Temperatur des eutektischen Punktes zu beobachten. Da aber das Aluminium ca. 0.4 % Si enthält, so könnte diese geringe Menge als feste Lösung vorhanden sein, was aber nicht sicher entschieden werden konnte. Die Abkühlungskurve des angewandten Aluminiums zeigte bei einer Menge von 20 g keinen Haltepunkt bei der eutektischen Temperatur; aber mikroskopisch konnte der Befund nicht kontrolliert werden, da das weiche und sehr schlecht polierbare Metall keine guten Schliffbilder gibt. Sicher ist die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles nicht größer als $\frac{1}{2}$ % Silicium. Ähnlich liegt der Fall bei den an Silicium sehr reichen Legierungen. Bei einer Konzentration von 98.6 % Si war auf der Abkühlungskurve bei 575° kein Haltepunkt deutlich zu bemerken. Die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation wird hier bei ca. 99 % Si gleich Null.

Berücksichtigt man aber, daß das Silicium von KAHLBAUM ungefähr 1% Aluminium enthält, und daß die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 99% des angewandten Siliciums Null wird, so könnte man die Konzentration des gesättigten Mischkrystalles zu

Fig. 1.

ca. 2% Aluminium annehmen, doch ist es auch hier recht schwierig, diese Bestimmung durch eine mikroskopische Untersuchung zu bestätigen; denn kleine Mengen von Aluminium entziehen sich zwischen den großen Krystallen des Siliciums leicht der Beobachtung, deshalb muß die Frage, ob in krystallisiertem Silicium sich kleine Mengen von Aluminium lösen, offen gelassen werden. Mit Sicher-

heit kann man nur behaupten, daß die Menge des Aluminiums, die sich lösen könnte, nicht größer als 2% ist.

Bei den siliciumreichen Schmelzen beobachtete ich, wenn ich das Schmelzrohr zerschlug, daß auf dem Regulus eine blanke weiße Metallperle zu sitzen pflegte, während die übrige Oberfläche leicht oxydiert war. Auch Silicium allein zeigt dieses Verhalten, die Perle ist hier glänzend schwarz und erscheint oben oder seitlich herausgedrückt. Die Erscheinung ist der beim Erstarren von Wismut beobachteten auffallend ähnlich und sie dürfte ebenso wie dort sich daraus erklären, daß auch Silicium unter Ausdehnung krystallisiert. Enthält die Schmelze noch Aluminium, so wird der am längsten flüssige Anteil, also das Eutektikum auf diese Weise aus dem Regulus nach oben herausgedrückt, und zwar als blanke Perle, da es bei einer Temperatur geschieht, wo die Oxydation nicht mehr so heftig verläuft, daß der beim Schmelzen übergeleitete Stickstoffstrom sie zu verhindern vermag.

Mit diesen Beobachtungen scheinen auch die früheren Angaben gut übereinzustimmen, daß amorphes Silicium, in dem wir bekanntlich eine überkaltete Schmelze zu sehen haben, ein höheres spezifisches Gewicht als krystallisiertes zeigt. Ich konnte trotz einer Reihe von Messungen diese Angaben vorläufig nicht bestätigen, da mir kein einwandfrei „amorphes“ Präparat zur Verfügung stand. Außer der Bestimmung der spezifischen Gewichte bei gewöhnlicher Temperatur müßte man dann auch noch die Ausdehnungskoeffizienten krystallisierten und amorphen Siliciums messen.¹ Das amorphe Silicium müßte sich auch bei höheren Temperaturen entglasen lassen. Ich hoffe, diesen Fragen später noch einmal näher treten zu können.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Professor TAMMANN für seine freundliche Anregung und ständigen Rat und Hilfe meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

¹ TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen, S. 51.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.