

Metallographische Untersuchung über das System von Cadmium und Selen.

Von

Masumi Chikashige und Riichi Hikosaka.

(Eingegangen am 23. März 1917.)

Nach Little¹ reagieren die Dämpfe von Cadmium und Selen mit einander unter Feuererscheinung zu einer Verbindung mit der Zusammensetzung 43·24% *Se*. Er nimmt die Verbindung für *CdSe*, die sich für 41·34% *Se* berechnen lässt, an.

Margottet² behauptet, dass die beiden Elemente sich nicht direkt reagieren lassen, wenn aber der Selenwasserstoff über das zur Glühhitze erhitzte Cadmium durchgeleitet wird, so kommt es leicht dazu, dass eine Verbindung gebildet wird. Nach ihm ist die Zusammensetzung dieselbe wie nach Little und sie kann im Wasserstoffstrome ruhig destilliert werden.

Nach Fonzes Diacon³ bekommt man auch die Verbindung entweder durch das Erhitzen des Cadmiumchlorids im mit Wasserstoff verdünnten Selenwasserstoffstrome, oder durch das Durchleiten des letzteren Gases in die wässrige Lösung von Cadmiumsalzen.

Die Daten über das spezifische Gewichte der Verbindung kommen verschieden vor, nach Margottet und nach Diacon 5·8, aber nach Little wie nach Stromeyer⁴ 8·79; das letzte scheint aber ein Druckfehler zu sein, wie auch Abegg⁵ schon darauf aufmerksam gemacht hat.

So fehlt es uns noch an einer systematischen Untersuchung über das System von Cadmium und Selen. Auch wären die vielen Widersprüche zwischen verschiedenen Autoren zu beseitigen. Infolgedessen haben wir das vorliegende Thema für uns zum Versuche aufgenommen.

¹ Ann. Chem. Pharm. **112**, 211 (1859).

² C.R. **84**, 1293 (1877).

³ C.R. **131**, 895 (1900).

⁴ Schweigger's Journ. d. Physik, **22**, 362.

⁵ Handb. d. anorg. Ch. II, ii, 497.

Materialien.

Das von uns gebrauchte Cadmium schmolz bei 322° und war sehr rein. Das Selen, das in dem Kupferhüttenwerke Hidachi, Japan, aus dem elektrolytischen Schlamm extrahiert war, und das uns von Herrn Dr. Yasukiyo Kimata, Chemiker des Werkes, freundlichst zur Benutzung angeboten war, war durch mehrmalige Niederschlagungen aus der Lösung durch Schwefeldioxyd in so reinen Zustande gebracht worden, dass wir es bei unsern Versuchen ohne Nachteil gebrauchen konnten.

Vorläufige Versuche.

Wenn man ein Gemisch von Selen und Cadmium in einem Porzellanschmelzrohr unter Wasserstoffgasleitung erhitzt, so wird das Selen bei ungefähr 217° und dann das Cadmium bei 322° schmelzen. Diese beiden Schmelzen mischen sich gar nicht, fangen aber ganz allmählich bei über 360° mit einander zu reagieren an, um die Verbindung $CdSe$ zu bilden, welche einen hohen Schmelzpunkt hat und wegen ihrer ausserordentlich kleinen Löslichkeit in den übrigen Schmelzen sich zum Boden niederfallen lässt. Nun weiter erhitzt, erreicht das Selen bei 665° seinen Siedepunkt, wo es sich vollständig verdampft. Alsdann fängt die Temperatur wieder zu steigen an, und bei 778° wird das Cadmium nunmehr zum Sieden kommen. Dann besteht der Rückstand nur aus der Verbindung, welche sich beim Erhitzen bis auf 1350° noch schmelzen lässt.

Wenn man nun annähme, dass entweder die Verbindung unter dem Siedepunkt des Selens ohne (Fig. I) oder mit (Fig. II) Zersetzung schmelzen würde, so würden die Zustandsdiagramme beim Falle der Entmischung der Flüssigkeiten nach den folgenden Schemata sein:—

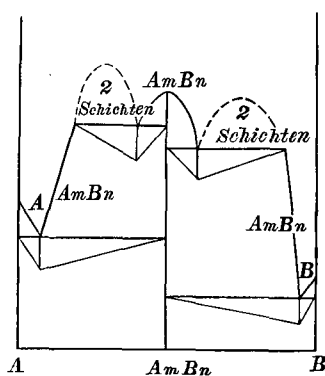


Fig. I.

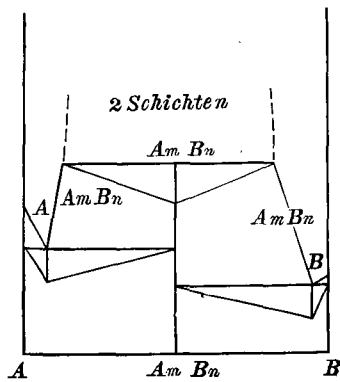


Fig. II.

Bei unserem Fall schmilzt die Verbindung sogar über dem Siedepunkte des Cadmiums nicht und löst sich auch nicht in den Schmelzen der beiden Komponenten. So übt die Verbindung im Reaktionsfelde gegen die anderen Komponenten gar keinen Einfluss aus, als ob es so wäre, dass sie gar keine Existenz hätte. Auch geschieht die Reaktion zwischen Cadmium und Selen nie ganz frei; es bleibt immer nach der Einwirkung noch der Überschuss von Cadmium ebenso wie Selen übrig, sogar bei dem Fall, wo man die beiden Elemente im exacten Verhältnisse der Verbindung gemischt hat. So würde das Zustandsdiagramm eine solche Gestalt haben wie das, wo *A* und *B* in der Schmelze sich mit einander gar nicht mischen noch reagieren. Aus den thermoanalytischen Daten, die wir gleich unten darstellen werden, können wir wohl bestätigen, dass diese Vermutung sich ganz richtig verhält.

Thermoanalytische Daten.

Die Gesamtmenge der beiden Elemente wurde im prozentigen Verhältnisse so genommen, dass der Regulus stets das Volum von 2.4 c.c. ausfüllen wird. Zur Temperaturbestimmung bedienen wir uns eines Silber-Konstantanthermoelements. Eine Reihe von Messungen

Zustandsdiagramm des Systems von Cadmium und Selen.

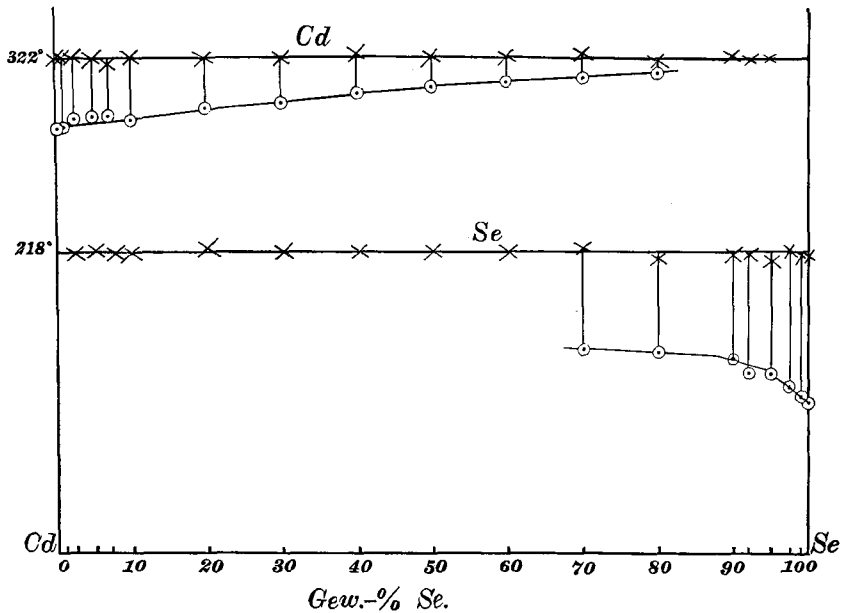


Fig. III.

geschah bei jeder Schmelze immer nach dem Erhitzen bis auf ca. 550°, und die andere Reihe nach dem Erhitzen bis auf 400° oder desgleichen. Alle Daten bei beiden Reihen der Messungen wurden je zweimal bestimmt, und die daraus genommenen Mittelwerte sind in der folgenden Tabelle zusammen gestellt:—

Gew.-% des Selens.	Die erste Schichte nach dem Erhitzen				Die zweite Schichte nach dem Erhitzen				
	auf 550° ± 10°		auf 400° ± 10°		auf 550° ± 10°		auf 400° ± 10°		
	Krist.- Temp. in °C.	Zeitd. in Sek.	Krist.- Temp. in °C.	Zeitd., in Sek.	Krist.- Temp. in °C.	Zeitd. in Sek.	Krist.- Temp. in °C.	Zeitd. in Sek.	
0·0	322	170	322	170	nicht entschie- den	—	—	nicht entschie- den	
1·0	323	170	—	—		—	—		
2·5	323	153	—	—		219	—		—
5·0	322	147	—	—		221	—		—
7·5	319	144	—	—	219	nicht entschie- den	—	—	
10·0	322	155	321	160	217		215	nicht entschie- den	
20·0	322	120	317	150	222		220		
30·0	322	110	321	140	219		220		
40·0	324	80	320	100	219	220	nicht entschie- den		
50·0	322	62	319	70	219	217	nicht entschie- den		
60·0	323	55	326	62	219	216			
70·0	325	40	316	60	220	218			
80·0	321	30	317	40	216	265		220	300
90·0	323	nicht entschie- den	324	nicht entschie- den	218	280	220	340	
92·5	323		—	—	217	315	—	—	
95·0	322		321	nicht entschie- den	215	320	215	370	
97·5	nicht entschie- den		—	—	220	360	—	—	
99·0		—	—	217	395	—	—		
100·0	—	—	—	—	127	400	217	400	

Die Resultate bei 550° unterscheiden sich von denen bei 400° nur dadurch, dass die Zeitdauer für die Reguli mit denselben Zusammensetzungen bei den höheren Temperaturen immer länger ist als bei den niedrigen. Diese Tatsache muss so erläutert werden, dass die Geschwindigkeit der Bildung der Verbindung mit den aufsteigenden Temperaturen wächst, und deshalb die Mengen der hinterbleibenden Metalle notwendigerweise immer kleiner werden. Sonst findet man gar

keinen Unterschied zwischen den beiden Resultaten, und so kann man auf Grund davon nur von einem von den beiden Resultaten das Zustandsdiagramm entwerfen. So werden wir hier die Daten bei 580° benutzen; die Temperaturen sind auf dem Masstabe von $1\text{ mm}=4^{\circ}$, und die Zeitdauer von $1\text{ mm}=20\text{ Sek.}$

Wie aus dem Diagramme ersichtlich, bilden die beiden Komponenten zwei Flüssigkeitsschichten, aus denen erstens das Cadmium und dann das Selen bei der Abkühlung zum Erstarren kommt. Die Metalle lösen sich mit einander praktisch gar nicht in der Schmelze, und deshalb erstarren sie, jedes von dem anderen ganz unabhängig, fast constant bei ihrem eigenen Schmelzpunkte.

Die Kristalle der Verbindung, die sich im Regulus von den Komponenten ganz getrennt liegen lassen, wurden aus vier Reguli mit den verschiedenen Zusammensetzungen mechnisch abgesondert. Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich auf Analyse wie die folgende Tabelle zeigt:—

1.	Die sich im Regulus von 30% Se befindende Verbindung enthält	42.02% Se
2.	„ „ 40% „ „	42.58
3.	„ „ 50% „ „	41.50
4.	„ „ 60% „ „	41.50

In Mittel: 41.90% Se

Berechnet für die Formel CdSe erfordert sie 41.34% Se. So müssen wir die Sache so verstehen, dass die Verbindung in dem Zustande bleibt, dass sie leicht von anderen Bestandteilen fast frei getrennt werden kann.

Das durch Einwirkung von Selenwasserstoff oder Natriumselenid auf dem Cadmiumsalze dargestellte Cadmiumselenid ist nicht so, wie bisher geglaubt, sondern es enthält immer einen grossen Überschuss von Selen. Es musste zunächst im Porzellanrohr unter der Wasserstoffgasleitung erhitzt werden, um die Beimengungen ganz weg lassen zu können. Das so erhaltene Präparat ergibt 41.9-42.50% Se, und ist ganz dasselbe wie das thermisch hergestellte.

Die Verbindung ist aschgrau, spröde, und schmilzt nicht, sogar bei 1350° , und lässt sich noch nicht verflütigen, wenn das auch bisher so gesagt wurde. Das specifische Gewicht ist 5.81 bei 16° .

Mikroskopische Untersuchungen.

Wie aus dem Zustandsdiagramme folgt, muss die Struktur der Reguli überall eine solche sein, dass sie ein Konglomerat von Cadmium

und Selen mehr oder weniger mit der beigemengten Verbindung ist. Die Schliffe wurden mit den Reguli von 20% Se (Lichtb., Fig. 1), 30% Se (Lichtb., Fig. 2), 50% Se (Lichtb., Fig. 3), und 70% Se (Lichtb., Fig. 4) hergestellt, mit Cyankaliumlösung geätzt, und mit einem Metallmikroskop von 250-facher Vergrößerung untersucht. Da sahen wir immer, wie die drei Bestandteile sich ganz deutlich vorstellten.

Zusammenfassung :

1. Selen und Cadmium reagieren sich mit einer mit aufsteigenden Temperaturen wachsenden Geschwindigkeit zu einer Verbindung CdSe. Die Wirkung kann jedoch nicht bei sich vollständig vorgehen, weil die beiden Komponenten leicht schon bei nicht sehr hohen Temperaturen zur Verflüchtigung kommen werden.
 2. Die Verbindung ist aschgrau, spröde, und schmilzt noch nicht beim Erhitzen bis auf 1350°. Das spezifische Gewicht ist 5.81 bei 16°.
 3. Beim Zusammenschmelzen von Cadmium und Selen geht die Verbindung gleich ausserhalb des Reaktionsfeldes ab, und hat gar nichts mehr mit dem System zu tun.
 4. Die in der Schmelze gebliebenen Komponenten erstarren und fallen ganz aus einander zu zwei Schichten.
-

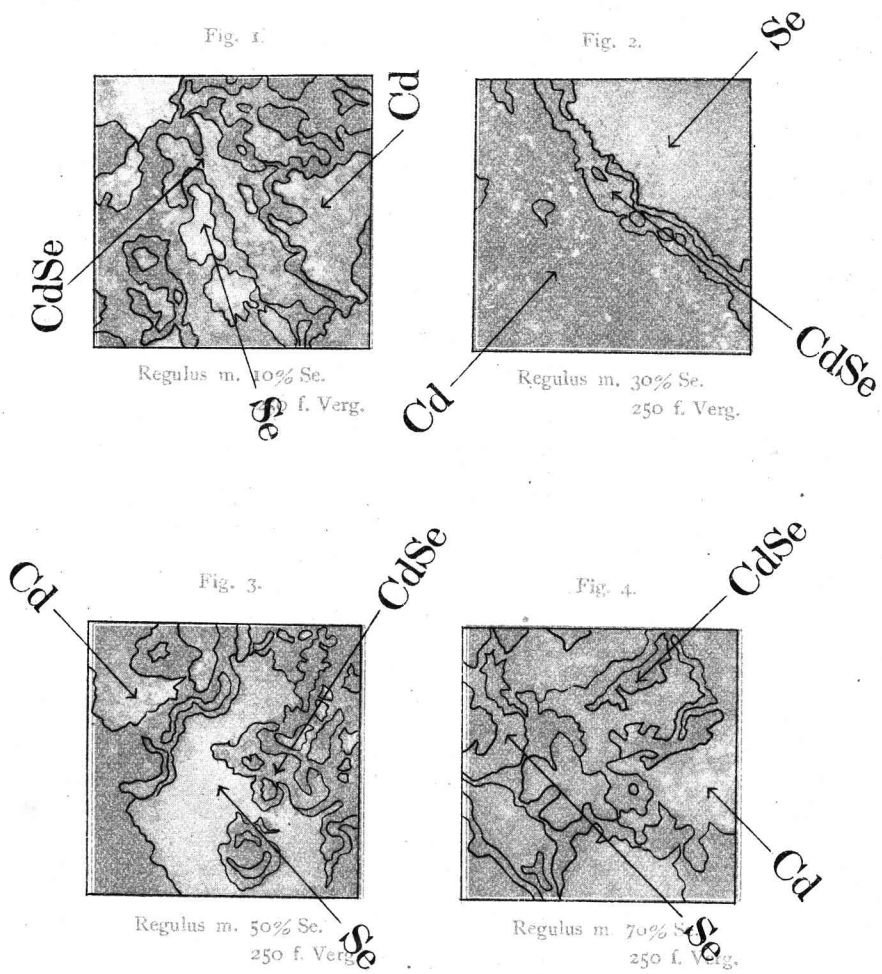
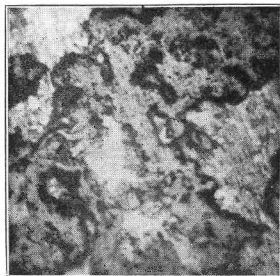
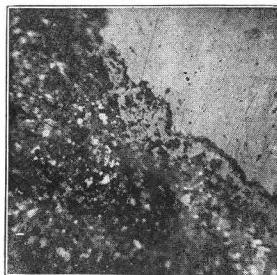


Fig. 1.



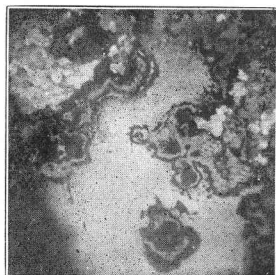
Regulus m. 10% Se.
250 f. Verg.

Fig. 2.



Regulus m. 30% Se.
250 f. Verg.

Fig. 3.



Regulus m. 50% Se.
250 f. Verg.

Fig. 4.



Regulus m. 70% Se.
250 f. Verg.