

Metallographische Untersuchung über das System von Zink und Selen.

Von

Masumi Chikashige und Rokuro Kurosawa.

(Eingegangen am 23. März 1917.)

Nach Margottet¹ geht die Reaktion zwischen Zink und Selen beim Erhitzen nur sehr langsam vor sich, und so wird das Zink nach der Verflüchtigung des Selens nur äusserlich mit den gelben Schichten der gebildeten Verbindung bedeckt sein.

Fonzes Diacon² stellte Zinkselenid $ZnSe$ durch das Leiten des Chlorzinkdampfes ins Gemisch von Stickstoff- und Wasserstoff-Seleniden her. Nach ihm reagieren die beiden Stoffe auch mittels der elektrischen Funken zur Verbindung, die dabei mit keinem Zeichen der Zersetzung schmilzt.

So zeigen uns die literaturischen Angaben einmütig die Existenz der Verbindung $ZnSe$ an, aber sonst unterrichten sie uns über gar nichts, besonders nicht über den Zusammenhang der beiden Komponenten in allen Verhältnissen. Daher entschlossen wir uns die thermoanalytische Untersuchung über das System zu unternehmen.

Das von uns gebrauchte Zink schmolz bei 414° , und das Selen etwas niedriger als 217° . Sie waren also nicht ganz rein, aber für den Zweck unserer Untersuchung noch genug, wie aus der Gestaltung der Abkühlungskurven sich ergibt.

Die Menge des Gemisches für jeden Versuch wurde im geeigneten prozentigen Verhältnisse so genommen, dass der daraus hergestellte Regulus immer das Volum von 4 c.c. ausfüllte. Die Schmelzung geschah im Porzellanrohr unter einem Wasserstoffstrom, um das Gemisch

¹ C. R. **84**, 1293 (1877).

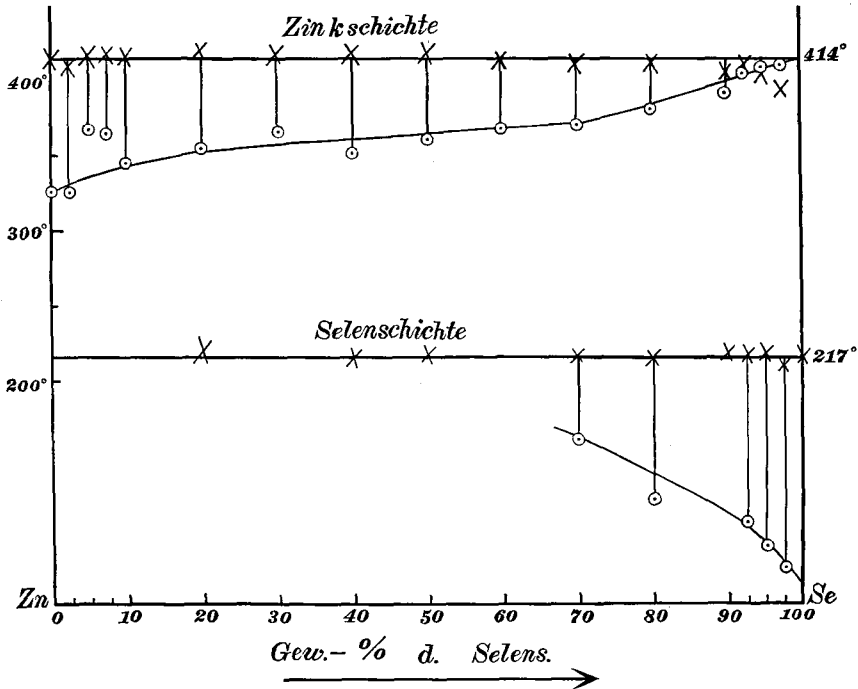
² Ibid. **130**, 832 (1900).

vor der Oxydation zu schützen. Für die hoch schmelzenden Reguli brauchten wir einen elektrischen Ofen von Heraeus mit einem Platin-Platinrhodiumthermoelement als Messinstrument. Für die niedriger schmelzenden Reguli mussten wir jedoch ein mit der Bunsenflamme erhitztes Luftbad benutzen, um die Abkühlungsgeschwindigkeit regulieren und die Abkühlungskurven immer etwas steiler haben zu können. Die Abkühlungsgeschwindigkeiten waren in solchem Verhältnisse, dass die Zeitdauer der Kristallisation einer Menge von Selen im elektrischen Ofen fast 1·8 mal länger war als die derselben Menge von Selen im Luftbade.

Für jede Schmelze geschah die Messung immer zweimal, und nach dem nötigen Korrigieren für die gefundenen Temperaturen und die Zeitdauer wurden die Mittel daraus genommen. Die Ergebnisse der Bestimmung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und auf Grund derselben ist das Zustandsdiagramm entworfen, wo die Temperaturen im Massstabe von $5^{\circ}\text{C} = 1 \text{ mm.}$, und die Zeitdauer von 20 Sek. = 1 mm. sind.

Gehalt des Selens im Gew.-%	Die erste Schichte		Die zweite Schichte	
	Temp. in $^{\circ}\text{C.}$	Zeitd. in Sek.	Temp. in $^{\circ}\text{C.}$	Zeitd. in Sek.
0	413·9	360		
2·5	409·3	360	—	—
5	416·0	180	—	—
7·5	417·3	215	—	—
10	415·4	285	—	—
20	419·1	255	222·0	—
30	415·1	200	—	—
40	415·6	285	215·0	—
50	415·2	210	218·2	—
60	413·0	205	—	—
70	411·3	180	217·3	210
80	410·0	135	216·1	380
90	403·8	55	217·3	—
92·5	407·8	25	217·2	430
95	404·9	15	217·3	490
97·5	392·7	5	209·8	570
100			217·0	—

Zustandsdiagramm des Systems von Zink und Selen.



Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, bildet das System zwei Schichten der erstarrenden Metalle. Während der Erhitzung entsteht die Verbindung allmählich mit den wachsenden Temperaturen; sie geht aber gleich nach der Bildung ausserhalb des Reaktionsfeldes wegen ihrer Schwermelzbarkeit. Da wir die Temperatur zweckmässigerweise nicht über den Siedepunkt des Selen erhöhen konnten, so blieb noch viel von den beiden Komponenten bei diesem Zustande der Erhitzung übrig. Dann scheinen sie in der Schmelze sich gar nicht mit einander zu lösen, und das bildet eine Gelegenheit, zwei Flüssigkeitsschichten zu machen. Bei der Abkühlung erstarrt also zuerst das Zink und dann das Selen; die Zeitdauer kommt jedoch nicht ganz regelmässig vor, weil die Menge der übrig bleibenden Schmelze sich mit der Menge der Verbindung, die bei jeder Schmelze nur sehr beliebig gebildet wird, variieren lässt.

Die Verbindung, die von dem Regulus einer beliebigen Zusammensetzung abgesondert wurde, bietet uns den Gehalt von 53.8% Se an. Aus der Formel $ZnSe$ lässt sie sich als 54.8% Se berechnen. Sie ist eine spröde gelbe Masse, die sogar bei über 1100° weder schmilzt

noch sich zersetzt. Das spezifische Gewicht ist 5.29 bei 21°C, und stimmt mit den bisher gegebenen Daten¹ wohl überein. Diese Eigenschaften werden auch mit der auf nassem Wege hergestellten Verbindung verglichen, und als ganz dieselben erkannt. Bei der Bildung haben wir gar keine Feuererscheinung beobachtet, obwohl sie schon von Fabre² betont wurde.

Die Verbindung kann vielleicht eine praktische Anwendung als gelbe Farbe finden.

Hier werden drei mikroskopische Lichtbilder angehängt. Das Lichtbild, Fig. 1, entspricht dem Gefüge des Regulus mit 60% Se, Fig. 2 dem des Regulus mit 40% Se, und Fig. 3 dem des Rugulus mit 30% Se. Bei jedem sehen wir das Auftreten von drei Bestandteilen, d.h., Zink, Selen und der Verbindung, sehr deutlich.

Zusammenfassung :

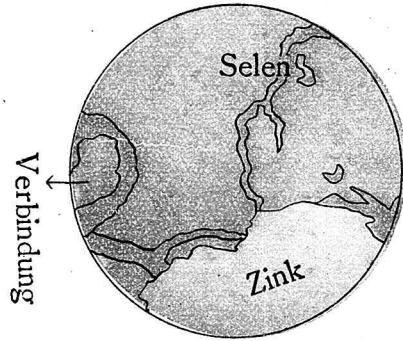
1. Je höher erhitzt, desto mehr wird die Verbindung ZnSe aus dem Gemisch von Zink und Selen gebildet. Sie bleibt bei Erhitzung bis auf 1100° noch gar nicht verändert. Sie zeigt eine schöne gelbe Farbe, die vielleicht eine praktische Anwendung haben kann. Das spezifische Gewicht ist 5.29 bei 21°.

2. Das Zink und das Selen lösen sich nicht mit einander in der Schmelze. Die Verbindung löst sich auch nicht in der Schmelze, und steht ganz und gar ausserhalb des Reaktionsfeldes. Sonach bekommen wir nach der Erkaltung zwei Metallschichten von Zink und Selen.

¹ Das spezifische Gewicht ist bei 15° nach Margottet 5.40 und nach Fonzes Diacon 5.42.

² C. R. **102**, 1469 (1886).

Fig. 1.



Reg. m. 60% Se.
255 f. Verg.

Fig. 2 Zink



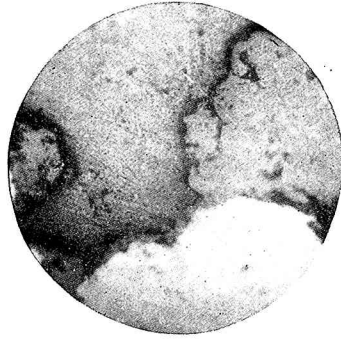
Reg. m. 40% Se.
255 f. Verg.

Zink Fig. 3.



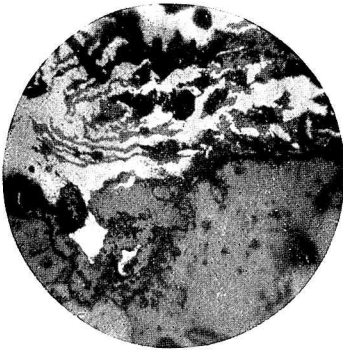
Reg. m. 30% Se.
255 f. Verg.

Fig. 1.



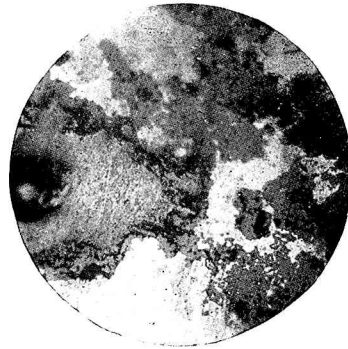
Reg. m. 60% Se.
255 f. Verg.

Fig. 2.



Reg. m. 40% Se.
255 f. Verg.

Fig. 3.



Reg. m. 30% Se.
255 f. Verg.