

Metallographische Untersuchung über das System von Aluminium und Selen.

Von

Masumi Chikashige und Tsugiji Aoki.

(Eingegangen am 23. März 1917.)

Nach Wöhler¹ reagieren Aluminium und Selen mit einander beim Erhitzen, um ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver zu bilden, das durch Wasser oder durch die feuchte Luft leicht in $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und H_2Se zerspaltet wird.

Auch gibt Fonzes Diacon² an, dass Aluminium und Selen sich in äquivalenten Mengen zu einer leicht hydrolysierbaren Verbindung Al_2Se_3 vereinigen lassen. Diese Angabe wird auch durch Camille Matignon³ bestätigt.

Insofern muss man sagen, dass es uns noch an einer systematischen Untersuchung über das Verhalten des Aluminiums gegen Selen fehlt. Daher haben wir uns das vorliegende Thema zum Versuche gewählt.

Das von uns gebrauchte Aluminium hatte einen Schmelzpunkt von 648° , und das Selen von 217° . So waren sie nicht ganz rein, aber doch noch rein genug um unsere Versuche durchzuführen, wie man aus den Gestaltungen der Abkühlungskurven constatieren kann.

Die Erhitzung des Aluminiums mit Selen verursacht sehr häufig eine heftige Explosion bei der Bildung der Verbindung. Die Wirkung ist gross bei den Konzentrationen von 0–80% Se, und so war es gefährlich, bei diesen Konzentrationen eine grosse Menge des Gemisches zu nehmen. In dieser Gegend nahmen wir daher bei jedem Versuche von beiden Elementen im notwendigen prozentigen Verhältnisse so viel, dass der Regulus immer das Volum von 2 c.c. ausfüllen würde. Für

¹ Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. II, 160.

² C. R. 130, 1314–1316 (1900).

³ Ibid. 130, 1391–1394 (1900).

diese Reguli geschah die Schmelzung unter einem Kohlendioxidgasstrom in dem elektrischen Ofen, und wurde ein Platin-Platinrhodiumthermoelement zur Temperaturmessung benutzt. Bei den Konzentrationen von 90–100% Se ging die Wirkung nicht mehr explosiv vor, und weil die Wärmetönung bei den grösseren Mengen der Gemische leichter messbar war, unterstanden wir uns in dieser Gegend jedes Gemisch für 4 c.c. zu wiegen. Für diese Reihe der Reguli, wo die Unterkühlungsfähigkeit für die Messarbeit sehr schädlich wirkte, mussten wir ein mit der Gasflamme erhitztes Sandbad benutzen, um die Abkühlungsgeschwindigkeit so regulieren zu können wie gewünscht. Da die Schmelzung bei sehr niedrigen Temperaturen stattfand, benutzten wir diesmal ein Silber-Konstantanthermoelement als Messinstrument. Obwohl die Angaben dieser beiden Instrumente mit einander genau geeicht wurden, sind die Zeitdauern doch noch nicht zur direkten Vergleichung geeignet, weil die Volumina der Gemische in beiden Fällen nicht gleich waren.

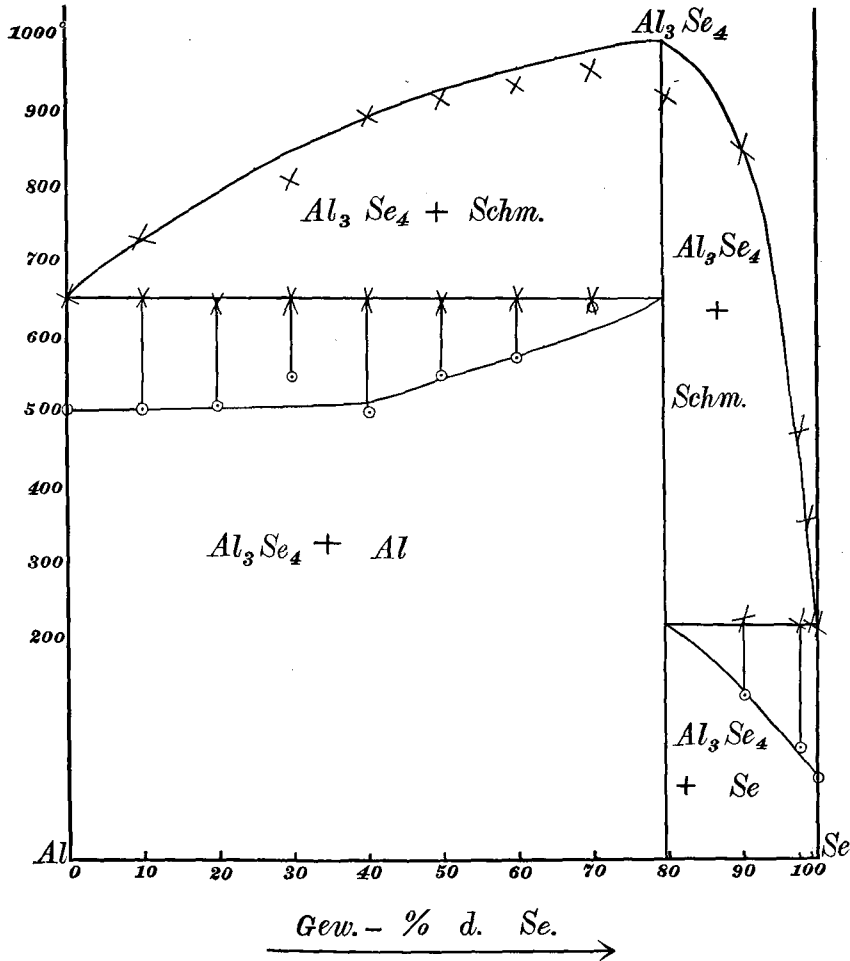
Die Resultate der Messung sind wie folgt:—

| Se-Gehalt im Gew.-% | Primäre Kristallis. | Eutektische Kristallisation | |
|---------------------------|--|-----------------------------|-------------------|
| | Temp. in °C. | Temp. in °C. | Zeitdauer in Sek. |
| 0 | Schm.-Pt. d. Al : 648°; Zeitdauer : 138 Sek. | | |
| 1 | untersucht für die mikroskopischen Struktur. | | |
| | ” | ” | |
| 10 | 727 | 647 | 159 |
| 20 | ? | 641 | 143 |
| 30 | 805 | 650 | 105 |
| 40 | 896 | 646 | 150 |
| 50 | 915 | 645 | 103 |
| 60 | 933 | 646 | 83 |
| 70 | 953 | 640 | 2 |
| 80 | 918 | — | — |
| 90 | 845 | 223 | 450 |
| 95 | ? | 220 | |
| 97.5 | 472 | 215 | 840 |
| 99 | 354 | 217 | |
| 100 | Schm.-Pt. d. Se : 217°; Zeitdauer : 983 Sek. | | |

Auf Grund dieser Ergebnisse wird das folgende Zustandsdiagramm, wo die Temperaturen mit Kreuzen im Masstabe von $10^{\circ} = 1 \text{ mm}$, und

die Zeitdauer mit Kreisen im Masstabe von 10 Sek.=1 mm für die Reguli von 0–80% Se, und von 50 Sek.=1 mm für die über 80% Se, bezeichnet sind, entworfen.

Zustandsdiagramm des Systems von Selen und Aluminium.



Wie aus dem Diagramme ersichtlich, bildet sich eine durch ein Maximum in der Liquiduskurve gekennzeichnete Verbindung im System von Aluminium und Selen. Das Maximum, liegt bei der Temperatur über 950° und im Gebiete zwischen 70% und 80% Se. Die chemische Formel $AlSe$ erfordert 74.53% Se, die Al_3Se_4 79.59% Se und die Al_2Se_3 81.43% Se. Infolge davon, dass die Schmelzarbeit wegen der Explosierbarkeit des Gemisches ebenso wie der Verdampfung des

Selens bei hohen Temperaturen sich sehr erschwert, kann man kaum die genaue Zusammensetzung der Verbindung aus dem prozentigen Verhältnisse des ursprünglichen Gemisches herleiten. In der Tat treten die gemessenen Temperaturen der primären Kristallisation von 50% Se bis 80% Se immer zu niedrig auf, weil die Abdampfung des Selens mit den wachsenden Temperaturen sich vermehrt und deswegen die Zusammensetzungen der Reguli in dieser Gegend nicht von einander sehr verschieden sein können. Der homogene, braune Teil, welcher der Verbindung entspricht, wurde also aus den Reguli der verschiedenen Zusammensetzungen ausgerissen, und für den Gehalt des Selens analysiert. Die Ergebnisse sind wie folgt:—

| Verbindung aus | I | II | (I+II)/2 |
|--------------------|-------|-------|----------|
| Regulus von 40% Se | 79.07 | 80.26 | 79.67 |
| „ „ 60% Se | 80.34 | 79.70 | 80.02 |
| „ „ 80% Se | 80.11 | 79.99 | 80.05 |

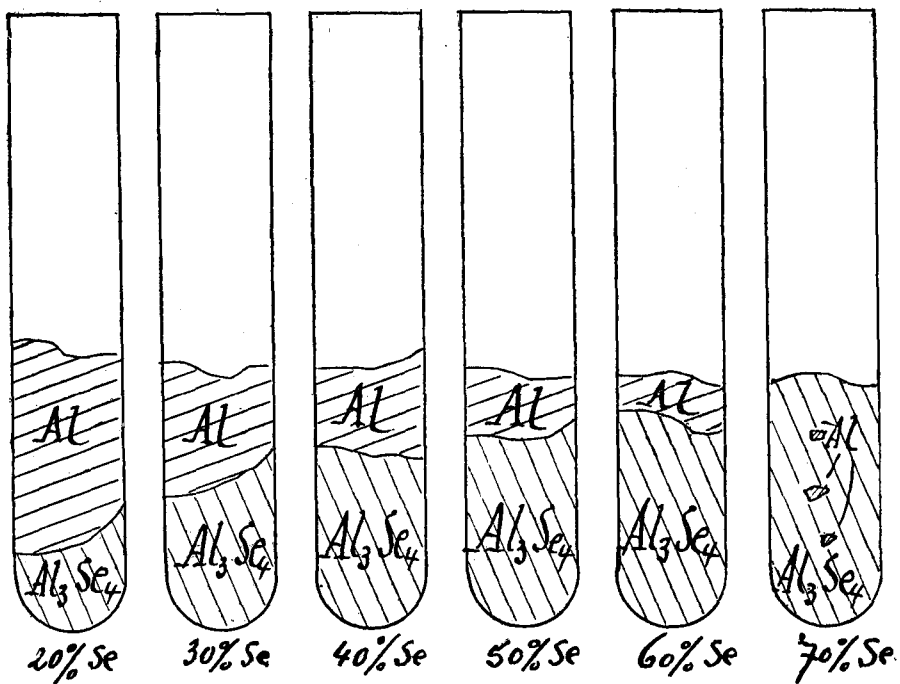
Im Mittel : 79.91 % Se.

Daher kann man sicher schliessen, dass die Verbindung eher die Formel Al_3Se_4 hat, als die zwei anderen Formeln.

Die Verbindung schmilzt ungefähr bei 950°. Sie erleidet eine hydrolytische Wirkung an der feuchten Luft, und entwickelt dabei das hässlich riechende Gas von Selenwasserstoff. Nach dem Schleifen mit dem Oel unter einem guten Abzuge sieht man beim Regulus von 80% Se, welcher fast der Zusammensetzung der reinen Verbindung entspricht, die im Lichtbild, Fig. 1, wiedergegebene homogene körnige Struktur.

Mit Aluminium bildet die Verbindung in der Schmelze eine ganz homogene Lösung, aus der sich die Verbindung bei der Abkühlung primär auskristallisiert, und nachdem die Schmelze endlich die Temperatur von 648° erreicht hat, wird sie durch Wärmeentziehung constant bei dieser Temperatur zum Eutektikum, das praktisch aus Aluminium besteht, erstarren. Weil der Verlust des Selens durch Verdampfung mit den wachsenden Temperaturen immer sich vermehrt, so können die Zusammensetzungen der Reguli in der Gegend von 40% Se bis 80% Se wesentlich nicht so grossen Unterschied haben, wie sie erst bei der Zeit des Mischverfahrens hatten. Deswegen kommen die Temperaturen der primären Kristallisation in dieser Gegend einander sehr

ähnlich vor; so läuft die Liquiduskurve viel flacher, als sie eigentlich sein würde, und es treten die eutektischen Zeitdauern ganz unregelmässig auf. Da das spezifische Gewicht der Verbindung viel grösser ist, als das des Aluminiums, so setzt sich die Verbindung bei der Entstehung zum Boden ab und darauf kommt das Aluminium, wie wenn es ein Fall von zwei Schichten wäre. Die folgenden Bilder zeigen uns wohl die Zustände der Reguli, wo die Menge der Verbindung mit dem wachsenden Gehalte des Selen zunimmt.



Da die Härte des Aluminiums viel grösser ist, als die der Verbindung, so mussten wir diese Reguli in zwei getrennten Teilen schleifen. Die obere Schichte hatte eine Struktur, die nicht anders war als das reine Aluminium, während die untere Schichte die der Verbindung, wie im Lichtbild Fig. 1, wiedergegeben ist, zeigte.

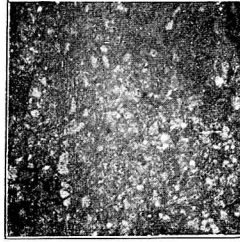
Nun bildet die Verbindung in der Schmelze mit Selen auch eine homogene Lösung. Bei dieser Seite waren die genauen Messungen der Temperaturen und der Zeitdauern wegen der Unterkühlungsfähigkeit des Selen wiederum sehr schwierig. Bei der Abkühlung kristallisiert die Verbindung primär aus, und dann erstarrt der Rest der Schmelze bei 217° zum Eutektikum, das praktisch nur aus Selen besteht.

Weil die Härten des Selens und der Verbindung zu einander fast gleich sind, war es uns möglich, die Reguli von den Konzentrationen zwischen der Verbindung und dem Selen unmittelbar als ein Ganzes zu schleifen. Das Lichtbild Fig. 2 zeigt die Struktur des Regulus mit 99% Se, wo der hellerscheinende Teil dem Selen und der dunkle der Verbindung entspricht.

Zusammenfassung :

1. Selen und Aluminium bilden eine Verbindung Al_3Se_4 mit einander.
 2. Die Verbindung schmilzt bei 950° , und wird leicht durch die feuchte Luft oder Wasser zersetzt.
 3. Die Verbindung mischt sich in der Schmelze vollständig mit Aluminium und Selen. Aus der Lösung kristallisiert die Verbindung primär aus, und dann erstarren einerseits das Selen und andererseits das Aluminium als die Eutektika.
-

Fig. 1.



Regulus von 80% Se :
die Verbindung.
250 f. Vergr.

Fig. 2.



Regulus von 99% Se :
 $\text{Se} + \text{Al}_3\text{Se}_4$.
250 f. Vergr.