

Über ein Silicid des Thoriums und eine Thoriumaluminiumlegierung

von

Otto Hönigschmid.

Aus dem Laboratorium des Prof. Moissan an der Universität in Paris.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1906.)

Es war zu erwarten, daß das Thoriumoxyd durch Silicium bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens reduziert werde. Ich stellte diesbezügliche Versuche an, hoffend, auf diesem Wege zu dem bisher nicht bekannten Silicid des Thoriums gelangen zu können.

Es ergab sich, daß trotz Anwendung eines bedeutenden Überschusses an Silicium — für 1 Molekül ThO_2 4 Atome Silicium — stets neben gebildetem Silicid nicht unbeträchtliche Mengen von Oxyd unreduziert blieben. Das innige Gemenge von Thoriumoxyd und Silicium wurde zu Pastillen gepreßt und in einem Schiffchen aus Magnesia im elektrischen Röhrenofen Moissan's erhitzt. Bei Anwendung von zirka 700 Ampere und 100 Volt vollzieht sich die Reaktion bei einer so hohen Temperatur, daß das Magnesiaschiffchen schmilzt. Das so erhaltene Produkt hat die Farbe und das metallische Aussehen geschmolzenen Siliciums. Durch Kalilauge läßt sich das nicht zur Reaktion gelangte Silicium entfernen und es bleibt dann ein graues Pulver zurück, welches unter dem Mikroskop metallische Kristallflitter neben viel Thoriumoxyd erkennen läßt. Eine Trennung des Silicides vom Oxyd ist nicht möglich, da ersteres von allen anorganischen Säuren angegriffen wird, während letzteres sich nur in konzentrierter Schwefelsäure bei 250° langsam auflöst.

Da zu erwarten war, daß auf diesem Wege wegen der zu hohen Reaktionstemperatur nur schwierig ein reines Produkt zu erhalten sei, so versuchte ich, das Silicid in einem metallischen Lösungsmittel zu kristallisieren, welches leicht durch chemische Reagenzien zu entfernen ist, die ersteres unangegriffen lassen. Die elegante Methode P. Lebeau's,¹ die es ihm gestattete, mit Hilfe des Kupfersiliciums die Silicide der Eisengruppe in absolut reinem Zustande darzustellen, ist leider in meinem Falle nicht anwendbar, da das Kupfersilicid nur von Salpetersäure gelöst wird.

Hingegen ermöglichte es mir die Anwendung von Aluminium, welches das Silicium auflöst, ohne mit ihm in Reaktion zu treten, ein kristallisiertes Thoriumsilicid darzustellen. Gleichzeitig bildet sich eine geringe Menge einer Thoriumaluminiumlegierung, deren Kristalle von denen des Silicides gänzlich verschieden sind.

Zur Darstellung des Thoriumsilicides verfuhr ich zunächst so, daß ich ein Gemenge von Thoriummetall mit Silicium und etwa der fünffachen Menge beider an Aluminium bei der höchsten Temperatur des Mermetofens — also bei zirka 1000° — im Vakuum erhitzte. Die beiden Metalle sowie das Silicium wurden in Pulverform innig gemischt, zu kleinen Zylindern gepreßt und in einem Porzellanschiffchen zur Reaktion gebracht. Das Aluminium schmolz zu Reguli zusammen, die mit brillanten Kristallen durchsetzt sind, während etwaiges Thoriumoxyd und überschüssiges Silicium in leicht entfernbare Schlacke blieb. Das Aluminium sowie darin aufgelöstes Silicium wurde durch Behandlung mit zehnpromzentiger Kalilauge auf dem Wasserbad in Lösung gebracht und so das Silicid in Form quadratischer Kristallamellen isoliert.

Die Methode war zur Darstellung größerer Mengen der neuen Verbindung zu umständlich, da sie die Bereitung des Thoriummetalles voraussetzte, das durch Reduktion des Chlorides mit Natrium erhalten worden war. Ich versuchte deshalb, beide Reaktionen zu vereinigen, ersetzte aber das kostbare Thoriumchlorid durch das leicht darstellbare Kalium-

¹ P. Lebeau, Ann. de Ch. et Ph., 8, 1, 553 (1904).

thoriumfluorid und nahm die Reduktion mit Aluminium in Gegenwart von Kaliumfluosilikat vor.

Hiezu wurden 15 g Kaliumthoriumfluorid mit 60 g Kaliumfluosilikat in einem feuerfesten Tontiegel gemischt, in das Gemenge 50 g Aluminium in Form haselnußgroßer Stücke verteilt und das Ganze während einer halben Stunde auf die höchste Temperatur des Perrotofens erhitzt. Der Tiegel wurde im geschlossenen Ofen langsam abkühlen gelassen, da dann das Silicid in wohlausgebildeten Kristallen erhalten werden konnte. Am Boden des Tiegels fand sich ein Aluminiumregulus, reichlich durchsetzt von metallischen Kristallen.

Die Auflösung des Aluminiums und überschüssigen Siliciums in Kalilauge geht ziemlich langsam vor sich, da sich nach kurzer Einwirkung der Lauge der Regulus mit einer Aluminiumhydratgallerte bedeckt, die durch ganz verdünnte Salzsäure entfernt werden muß. Das aufgesammelte Silicid wird nochmals mit Kalilauge und verdünnter Salzsäure und schließlich mit Alkohol gewaschen.

Es wird auf diese Weise in Form großer quadratischer Kristallamellen erhalten, deren Farbe und metallisches Aussehen an sehr reinen Graphit erinnern. Sein spezifisches Gewicht ist bei 16° C. 7.96.

Chemische Eigenschaften. Das Thoriumsilicid wird von Wasserstoff bei Rotglut nicht angegriffen. Es brennt mit hellem Aufleuchten in Fluor bei gelindem Anwärmen, desgleichen in Chlor bei einer unterhalb Rotglut liegenden Temperatur. Brom und Jod greifen es bei noch erhöhterer Temperatur an ohne Feuererscheinung.

In Sauerstoff erhitzt, verbrennt es mit blendendem Lichte. Es entzündet sich an der Luft bei Rotglut nur, wenn es fein gepulvert ist. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich an der Luft nicht.

Es brennt mit Feuererscheinung in Schwefel- und Seldampf bei der Siedetemperatur dieser Elemente, desgleichen im Chlorwasserstoffgas bei Rotglut.

Die verdünnten oder konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren lösen das Silicid langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch hingegen in der Hitze. Doch verläuft die Auflösung

nicht vollständig, da in Flußsäure die Bildung von unlöslichem Thoriumfluorid, in Salzsäure Ablagerung von Kieselsäure bald die Reaktion verlangsamt. Sowohl das gebildete Fluorid wie die Kieselsäure bewahren die Form der Silicidkristalle, welche unter dem Mikroskop einen metallischen Kern, umgeben von einer durchsichtigen Schicht, zeigen.

Salpetersäure, sowohl verdünnt wie konzentriert, greift das Silicid nur langsam an, noch langsamer konzentrierte Schwefelsäure, während dieselbe verdünnt ein gleiches Verhalten zeigt wie die Salzsäure.

Das Silicid bleibt unangegriffen durch zehnprozentige Kalilauge, verbrennt hingegen in geschmolzenem Kali- oder Natronhydrat unterhalb Rotglut mit heller Feuererscheinung.

Geschmolzenes Kaliumbisulfat löst nur langsam bei Rotglut.

Analyse. Die Analyse des Silicides, die nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt wurde, bot einige Schwierigkeiten, welche nicht ohne Einfluß auf die erhaltenen Resultate, namentlich was die Zahlen für das Silicium betrifft, blieben.

Erste Methode. Eine abgewogene Menge der Substanz wurde mit Königswasser längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Die Kieselsäure setzte sich dabei in Form eines grauen, anscheinend kristallinischen Rückstandes ab. Die Lösung samt Rückstand wurde zur Trockene gedampft und behufs Unlöslichmachung der Kieselsäure bei 120° getrocknet. Das Thorium wurde durch verdünnte Salzsäure gelöst, mit Oxalsäure gefällt und als Oxyd gewogen. Wird die vorher abgeschiedene Kieselsäure nach dem Glühen mit Flußsäure abgedampft, so hinterbleibt ein kleiner Rückstand von Thoriumfluorid, welches mit der Hauptmenge des Oxydes vereinigt und gewogen wird. Im Filtrat der Thoriumoxalatfällung findet sich eine geringe Menge von Aluminium. Um dieses zu fällen, wurde vorher die Oxalsäure durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure zerstört.

Zweite Methode. Um das Thorium und Aluminium genau bestimmen zu können, wurde eine gewogene Substanzmenge in einem Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure gelöst. Die Reaktion verläuft sehr heftig, weshalb es sich

empfiehlt, sie durch Zusatz von Wasser zu mäßigen. Das Thorium wird dabei in unlösliches Thoriumfluorid verwandelt, welches aber durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure leicht in lösliches Sulfat übergeführt werden kann. Wird zur Lösung des Thoriumsulfates Eiswasser angewandt, so erreicht man dadurch leicht eine Trennung des Thoriums von dem vorhandenen schwer löslichen Aluminiumsulfat. Löst man hingegen das Sulfatgemenge in viel heißem Wasser, so wird das Aluminium nach dem bei der ersten Analysenmethode besprochenen Verfahren bestimmt. Das Silicium kann nach dieser Methode nur aus der Differenz berechnet werden. Da aber das Filtrat der Aluminiumfällung nach dem Abdampfen und Glühen keinen Rückstand läßt, das zur Analyse verwendete Silicid also außer den für Thorium und Aluminium gefundenen Mengen und dem mit Flußsäure verflüchtigten Silicium keinerlei weitere Bestandteile enthält, so können die für Silicium berechneten Prozentzahlen als zuverlässig betrachtet werden.

Dritte Methode. Schließlich wurde das Silicid für die Analyse durch Behandlung mit Kali- oder Natronhydrat in Lösung gebracht. Da aber die Reaktion zwischen Silicid und Alkalihydrat bei der Schmelztemperatur derselben sehr heftig unter Entzündung und Bildung unlöslichen Thoriumoxydes verläuft, so wurde sie durch Zusatz von Wasser gemäßigt. Die abgewogene Substanz wurde in einen Silbertiegel gebracht, einige Stückchen reinsten Natriumhydrates hinzugefügt und das Ganze mit etlichen Tropfen Wasser durchfeuchtet. Bei gelindem Erhitzen mit kleiner Flamme vollzieht sich die Reaktion verhältnismäßig ruhig. Es bietet nur einige Schwierigkeiten, den Moment zu treffen, wo alles Silicid zersetzt, jedoch noch nicht unlösliches Thoriumoxyd gebildet ist. Um vollständige Aufschließung bei verhältnismäßig niederer Temperatur zu erreichen, muß das Silicid in Form eines äußerst feinen Pulvers angewandt werden.

Diese verschiedenen Analysenmethoden gaben folgende Resultate:

1. 0·4000 g Silicid gaben nach der ersten Methode 0·3650 g ThO_2 ; 0·1578 g SiO_2 und 0·0045 g Al_2O_3 .

2. 0·5469 g Silicid gaben nach der dritten Methode 0·4996 g ThO_2 ; 0·2221 g SiO_2 und 0·0062 g Al_2O_3 .
3. 0·5206 g Silicid gaben nach der zweiten Methode 0·4760 g ThO_2 und 0·0084 g Al_2O_3 .
4. 0·3543 g Silicid gaben nach der zweiten Methode 0·3243 g ThO_2 und 0·0083 g Al_2O_3 .

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für ThSi_2
Th.....	80·2	80·3	80·4	80·4	80·4
Si	18·5	19·1	—	—	19·6
Al	0·6	0·5	0·9	1·2	—

Die Zusammensetzung des Silicides entspricht demnach der Formel ThSi_2 .

Es schien mir interessant, die Frage zu untersuchen, in welcher Form das Aluminium vorhanden sei. Die mikroskopische Untersuchung meines Silicides hatte mich gelehrt, daß sich zwischen den quadritischen Kristallen des Silicides einzelne hexagonale nadelförmige Kristalle vorfinden. Nach einer Erklärung für die Natur dieses zweiten, offenbar Aluminium enthaltenden Körpers suchend, mutmaßte ich, daß sich vielleicht unter meinen Versuchsbedingungen, d. h. beim Zusammenschmelzen von Kaliumthoriumfluorid mit Aluminium und Kaliumfluosilikat eine kristallisierte Thoriumaluminiumlegierung bilde. Direkte Versuche ermöglichten es mir auch tatsächlich, diese Kristalle in größerer Menge darzustellen, sei es durch direkte Vereinigung von Thorium und Aluminium im Vakuum bei hoher Temperatur, sei es durch Reduktion des Thoriumkaliumfluorides mit Aluminium. Schließlich erhielt ich sie auch durch Reduktion des Thoriumoxydes mit Aluminium im elektrischen Ofen.

Bei allen diesen Versuchen erhält man Aluminiumreguli, die reichlich mit brillanten metallischen Kristallnadeln durchsetzt sind, welche sich leicht durch zehnpromzentige Kalilauge von dem Aluminium trennen lassen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als hexagonale Prismen, oft die Länge von 4 mm

erreichend. Sie zeigen Farbe und metallisches Aussehen des Aluminiums und sind absolut identisch mit den zwischen den Silicidkristallen vorgefundenen. Bei der Darstellung des Thoriumsilicides findet man sie reichlicher im Innern der Aluminiumreguli als in der äußeren Schicht.

Sie brennen in Fluor und Chlor und werden von Brom und Jod bei höherer Temperatur angegriffen, und zwar ohne Feuererscheinung. Sie bleiben unverändert an der Luft, oxydieren sich aber bei Rotglut und verbrennen mit hellem Lichte.

Sie werden von allen anorganischen Säuren gelöst; Alkalilösungen greifen nicht an, wohl aber sehr heftig die geschmolzenen Alkalihydrate.

Analyse. Eine gewogene Menge der Kristalle wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst. Das Thorium wurde in salzsaurer Lösung mit Oxalsäure gefällt und im Filtrate das Aluminium mit Ammoniak, nach Zerstörung der überschüssigen Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0.3322 g der Legierung gaben 0.2794 g ThO_2 und 0.1930 g Al_2O_3 .
2. 0.4013 g der Legierung gaben 0.3392 g ThO_2 und 0.1930 g Al_2O_3 .

In 100 Teilen:

	I.	II.	Berechnet für ThAl_3
Th	73.9	74.3	74.1
Al	25.7	25.5	25.9

Die Zusammensetzung dieser Legierung entspricht demnach der Formel ThAl_3 .

Die Gegenwart dieser Legierung in dem Silicid, von welchem man es wegen der Ähnlichkeit ihres chemischen Verhaltens nicht trennen kann, erklärt einerseits den Ursprung des vorgefundenen Aluminiums und andererseits die zu niedrigen Zahlen für Silicium.

Schlußfolgerungen. Die Reduktion des Thoriumoxydes im elektrischen Ofen mittels Siliciums, die direkte Vereinigung

von Thorium und Silicium in Gegenwart von Aluminium bei einer Temperatur von 1000° und schließlich die Reduktion eines Gemenges von Kaliumthoriumfluorid und Kaliumfluosilikat mittels Aluminiums gestatten die Darstellung eines in quadratischen Lamellen kristallisierenden Thoriumsilicides, dessen Aussehen an sehr reinen Graphit erinnert und dessen Zusammensetzung der Formel ThSi_2 entspricht.

Die Reduktion des Thoriumoxydes durch Aluminium bei der Temperatur des elektrischen Ofens, die direkte Vereinigung von Aluminium und Thorium im Vakuum bei zirka 1000° sowie die Reduktion des Kaliumthoriumfluorides mittels Aluminium ermöglichen die Bereitung einer Thoriumaluminiumlegierung, welche in derben hexagonalen Nadeln kristallisiert, Farbe und metallisches Aussehen des Aluminiums zeigt und deren Zusammensetzung der Formel ThAl_3 entspricht.
