

Über das Zirkoniumsilicid $ZrSi_2$ und das Titan- silicid $TiSi_2$

von

Otto Hönigschmid.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

In einer jüngst erschienenen Abhandlung¹ über das Thoriumsilicid habe ich gezeigt, daß diese Verbindung durch Reduktion eines Gemisches von Thoriumkaliumfluorid und Kaliumfluorsilicat mittels Aluminium erhalten werden könne. In Fortsetzung dieser Untersuchung wandte ich dieselbe Methode auch zur Darstellung einiger anderer Silicide an und fand sie bisher verwendbar zur Bereitung der Silicide des Zirkoniums und des Titans.

Die bisherigen Kenntnisse über die Siliciumverbindungen dieser beiden Elemente sind recht beschränkt. Wedekind² versuchte die Reduktion des Zirkoniumoxydes mit Silicium im elektrischen Ofen und erhielt dabei einen Regulus von metallischem Glanz, dessen Bruchflächen mit silberglänzenden Kristallen durchsetzt waren. Er sah diese Kristalle für ein wohlcharakterisiertes Zirkoniumsilicid an, dessen nähere Untersuchung er für spätere Zeit in Aussicht stellte. Jüngst berichtete er in einem Vortrage,³ gehalten am 23. Februar d. J. vor der Tübinger chemischen Gesellschaft, daß die oben beschriebene Reaktion zu einem Zirkoniumoxysilicid führe, welches dem von Acheson entdeckten Siloxikon an die Seite zu stellen sei.

¹ Monatshefte f. Chemie, 27, 205 (1906).

² Ber. d. deutschen chem. Ges., 35, 3929 (1002).

³ Chemiker-Ztg., XXX, 223 (1906).

Jedoch habe er ein Zirkoniumsilicid von der Zusammensetzung $ZrSi$ durch Erhitzen von Silicium mit sauerstofffreien Zirkoniumverbindungen erhalten, desgleichen ein Zirkonaluminium-Doppelsilicid $ZrSi_2Al_4$, das er von dem hypothetischen Aluminiumsilicid $SiAl_4$ ableitete. Weitere Mitteilungen über diese interessanten Verbindungen hat Wedekind bisher nicht publiziert und ich war deshalb beschränkt auf das kurze Referat in der Chemiker-Zeitung, welches natürlich keine näheren Angaben über Darstellung, Eigenschaften und Analyse dieser Zirkoniumsiliciumverbindungen enthält.

Von den Titansiliciden ist bisher nur eines bekannt, welches der Formel $TiSi$ entspricht und von Levy¹ durch Überleiten von Titanchloriddämpfen über amorphes Silicium bei Rotglut bereitet wurde. Da Levy nur einige hundertel Gramm seiner Verbindung erhielt, die er für Analysen verbrauchte, war es ihm nicht möglich, ihre Eigenschaften sowie Kristallform näher zu bestimmen.

Moissan² stellte ebenfalls ein Titansilicid dar, und zwar durch Reduktion von Titansäure mit Silicium im elektrischen Ofen, doch beschäftigte er sich nicht weiter mit der Untersuchung desselben.

Ich reduzierte nun Zirkoniumkaliumfluorid, gemischt mit einem großen Überschuß von Kaliumfluorsilicat, mittels Aluminium bei der Hitze des Perrotovens und erhielt dabei ein wohlkristallisiertes Silicid von der Formel $ZrSi_2$, welches aber, wie seine Analyse zeigt, wechselnde, doch stets geringe Mengen Aluminium enthält. Da das nach dieser Methode dargestellte Silicid stets in einem Überschuß von Aluminium kristallisiert, so ist es sehr wahrscheinlich, daß neben der Siliciumverbindung auch in geringen Mengen eine kristallisierte Zirkoniumaluminiumlegierung entsteht, die, wie weiter gezeigt wird, gegen chemische Reagenzien das gleiche Verhalten wie das Silicid zeigt und deshalb von diesem nicht getrennt werden kann. Es gelang mir aber, den Aluminiumgehalt bis auf Spuren herabzudrücken, als ich zur Darstellung des Silicides das aluminothermische Verfahren benützte, welches es

¹ C. r., 121, 1148.

² C. r., 120, 290.

Kühne¹ ermöglicht hatte, kristallisiertes Silicium zu bereiten. Diese Methode besteht darin, daß man Quarzsand bei Anwesenheit von Schwefel mit Aluminium reduziert. Der nach Beendigung der Reaktion am Boden des Tiegels sich befindende Siliciumregulus ist nur mit wenig Aluminium durchsetzt, d. h. viel aluminiumärmer als die Reaktionsprodukte, welche bei den gewöhnlichen Darstellungsverfahren für Silicium aus Kaliumfluorsilicat und Aluminium erhalten werden. Dieser Umstand ließ es mir als wahrscheinlich erscheinen, daß bei Anwendung dieser Methode die Bildung der Aluminiumzirkoniumverbindung zu Gunsten des Silicides zurückgedrängt werden würde.

Das Verfahren ist sehr bequem, denn man hat nur nötig, dem Quarzsand Zirkonium- oder Titanoxyd beizumischen, um die entsprechenden Silicide ($ZrSi_2$ und $TiSi_2$) neben viel überschüssigem Silicium zu erhalten. Letzteres kann dann leicht durch verdünnte Kalilauge entfernt werden.

Zirkoniumsilicid.

Darstellung: 120 g Kaliumfluorsilicat wurden in einem Tontiegel mit 12 g Zirkoniumkaliumfluorid gemischt, sodann 50 g Aluminium in kleinen Stücken hinzugefügt und das Ganze während einer halben Stunde bei der höchsten Temperatur des Perrotovens erhitzt. Es resultiert ein Regulus, der mit stark glänzenden metallischen Kristallen reichlich durchsetzt ist. Behandelt man den Regulus auf dem Wasserbade mit Salzsäure, so hinterbleiben die glänzenden Kristalle nebst viel Silicium, welches leicht durch Dekantation und durch Auflösung in 10prozentiger Kalilauge entfernt werden kann. Wie aus den später folgenden Analysen hervorgeht, sind die so erhaltenen Kristalle ein Zirkoniumsilicid von der Zusammensetzung $ZrSi_2$. Sie enthalten jedoch noch immer zirka 2 bis 3·6% Aluminium. Ich suchte für die Anwesenheit des Aluminiums eine ähnliche Erklärung wie gelegentlich meiner Untersuchung über das Thoriumsilicid. In diesem Falle

¹ Kühne J., Chem. Soc., 86, 331 (1904) u. Holleman, R. T., Pays-Bas, 23, 381, (1904).

konnte ich zeigen, daß sich stets neben dem Silicide ThSi_2 auch eine Legierung ThAl_3 bilde, deren Kristalle leicht von denen des Silicides zu unterscheiden waren.

Nun wurde bereits eine Zirkoniumaluminiumlegierung ZrAl_2 von Wedekind¹ beschrieben, die gleichfalls in Salzsäure und Kalilauge unlöslich ist, sich also durch diese Reagenzien nicht von dem Silicid trennen läßt. Bei der mikroskopischen Untersuchung meines Präparates ließen sich zwischen den flachen Prismen des Silicides auch quadratische Lamellen erkennen, die für die von Wedekind beschriebene Legierung charakteristisch sind. Ich habe diese Legierung auch dargestellt und werde auf sie noch später zu sprechen kommen, da ich glaube, ihr eine andere Zusammensetzung zuschreiben zu müssen, als es Wedekind getan hat.

Zur Darstellung des Silicides nach dem aluminothermischen Verfahren arbeitete ich in folgender Weise: 180 g reinsten, eisenfreien Quarzsandes wurden mit 20 g Zirkoniumoxyd, 250 g Schwefelpulver und 200 g feinem Aluminiumgries vermischt, in einen hessischen Tontiegel gefüllt, mit Magnesiumpulver überdeckt und dann die Masse durch Zündkirschen zur Entzündung gebracht. Hierbei erhitzte sich der Schmelzfluß zur Weißglut und das Silicium sammelte sich, vermischt mit dem gebildeten Silicid, am Boden des Tiegels an. Nach dem Erkalten konnte der spröde Siliciumregulus, der nur wenig Aluminium enthielt, leicht von dem äußerlich anhaftenden Aluminiumsulfid befreit werden. Der Regulus wurde zerschlagen und abwechselnd mit Salzsäure und 10prozentiger Kalilauge auf dem Wasserbade behandelt. Aluminium und Silicium lösten sich auf und es hinterblieb das Silicid, welches absolut identisch ist, sowohl was chemisch-analytischen als kristallographischen Befund betrifft, mit dem im Perrotofen erhaltenen. Nur enthält es weit weniger Aluminium als das letztere.

Physikalische Eigenschaften: Das Zirkoniumsilicid besitzt helleisengraue Farbe. Die nach der ersten Methode dargestellten Kristalle, die also aus einem großen Überschuße von Aluminium erhalten wurden, sind blättrig und zeigen

¹ Zeitschr. f. Elektroch., 10, 331 (1904).

hohen Metallglanz, während die nach dem zweiten Verfahren erhaltenen wohl kleiner, aber derber sind.

Herr Dr. Anton Gareiss, Assistent am hiesigen mineralogischen Universitätsinstitute, dem ich von jedem der Präparate eine Probe unter der Bezeichnung $ZrSi_2$ (I.) und $ZrSi_2$ (II.) zur kristallographischen Untersuchung übergab, teilt mir folgenden Befund mit: »Das Silicid $ZrSi_2$ (I.) kristallisiert in rhombischen Säulchen mit einem Prisma von $53^\circ 30'$ und dem Längsflächenpaar, an den Enden meist von einem Quer- und einem Längsdoma begrenzt. Eine völlige kristallographische Bestimmung war infolge der Kleinheit dieser Flächen nicht zu erreichen.

Die Substanz besitzt beinahe Flußspathärte.

Silicid $ZrSi_2$ (II.). An diesen winzigen sechsseitigen Säulchen wurde die Prismenzone gemessen und völlige Übereinstimmung dieser Winkelelemente mit denen der Prismenzone des Silicides $ZrSi_2$ (I.) gefunden.

Ebenso ist die Härte die gleiche.«

Ich benütze die Gelegenheit, um meinem Kollegen Dr. Gareiss auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Das spezifische Gewicht ist bei $22^\circ C. = 4.88$.

Chemische Eigenschaften: Das Silicid verändert sich an der Luft nicht, auch nicht wenn die Kristalle auf einem Platinblech in der Bunsenflamme erhitzt werden. Zu feinem Pulver zerrieben, verbrennt es hingegen beim Erhitzen unter lebhaftem Aufglühen und hinterläßt einen graubraunen Rückstand, der bei längerer Erhitzungsdauer allmählich stellenweise weiß wird. Löst man ihn in Flußsäure auf, so hinterläßt er ein unlösliches braunes Pulver, welches bei Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure unter Entwicklung nitroser Dämpfe in Lösung geht. Da das Silicid in Flußsäure löslich ist, so kann das braune Pulver nur Silicium sein, welches bei der Verbrennung in Freiheit gesetzt worden ist, worauf auch der Umstand hindeutet, daß die Salpeter-Flußsäurelösung desselben ohne Rückstand flüchtig ist.

In reiner Sauerstoffatmosphäre verbrennt es mit lebhaftem Glanze und der Rückstand färbt sich rasch weiß.

Fluor wirkt bei gelindem Anwärmen unter Feuererscheinung ein, indem flüchtiges Siliciumfluorid und Zirkoniumfluorid entstehen, welch letzteres aber sofort in unlösliches Oxyd zersetzt wird.

Im Chlorstrom verbrennt das Silicid unter Aufglühen bei einer unter Rotglut liegenden Temperatur, desgleichen, aber ohne Feuererscheinung, in Brom und Jod, die man mittels eines Wasserstoffstromes über das erhitzte Produkt leitet.

Es ist in allen anorganischen Säuren bis auf Flußsäure unlöslich. Selbst Königswasser ist ohne Einwirkung. In Flußsäure löst sich das Silicid glatt ohne Rückstand, unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf.

Lösungen von Alkali zu 10 bis 20% KOH oder NaOH greifen selbst in der Wärme das Silicid nicht an, wohl aber wird es in heftiger Weise von schmelzendem Natriumhydroxyd zersetzt.

Mit Kaliumbisulfat kann das feingepulverte Silicid bis auf Rotglut erhitzt werden, ohne alteriert zu werden.

Analyse: Zur Analyse konnten zwei Eigenschaften des Silicides verwendet werden, nämlich seine Zersetzung durch schmelzendes Alkali und die Auflösung in reiner Flußsäure. Bei Anwendung letzterer Methode konnte das Silicium selbstverständlich nur aus der Differenz berechnet werden.

Eine gewogene Menge feinstgepulverten Silicides wurde mit einigen Stückchen reinsten Natriumhydrates e natrio in einen Silbertiegel gebracht und um die Reaktion zu mäßigen, das Gemisch beider mit einigen Tropfen Wasser durchfeuchtet. Die Aufschließung ließ sich leicht bei einer unter Rotglut liegenden Temperatur bewerkstelligen. Die wässrige Lösung der vollkommen weißen Schmelze wurde mit viel Salzsäure zur Trockne gedampft und der Abdampfrückstand durch einige Stunden bei 120° getrocknet. Die quantitative Trennung der Kieselsäure und des Zirkoniums bereitet nun große Schwierigkeiten. Löst man den Trockenrückstand in ziemlich starker Salzsäure auf, so bleibt stets etwas Zirkoniumoxyd ungelöst bei der Kieselsäure zurück, während andererseits etwas Kieselsäure in Lösung geht, die dann gleichzeitig mit dem Zirkonium mittels Ammoniak niedergeschlagen wird. Deshalb wurde die

Kieselsäure nach der Wägung mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht und der verbleibende Rückstand durch starkes Glühen in Oxyd übergeführt und gewogen. Ebenso wurde mit der Hauptmenge des gemeinsam mit dem vorhandenen Aluminium mittels Ammoniak gefällten Zirkonoxydes verfahren. Die Summe der Gewichtsverluste gab die Menge der vorhandenen Kieselsäure. Das Zirkonoxyd wurde dann nochmals durch Schwefelsäure in Lösung gebracht und darin mittels überschüssiger Natronlauge die Trennung von Zirkonium und Aluminium bewirkt; da sich herausstellte, daß die Trennung nicht gut gelingt, wenn beide Substanzen in Form von Sulfaten vorliegen, so empfiehlt es sich, dieselben in Chloride überzuführen, was durch Ausfällung mit Ammoniak und Auflösung des Hydratgemisches in Salzsäure leicht gelingt.

Wurde die Auflösung des Silicides durch Flußsäure bewirkt, so konnten die Chloride durch wiederholtes Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure aus den Fluoriden erhalten werden.

Die so ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

- I. { 1. 0·2537 g Substanz gaben 0·2100 g ZrO_2 , 0·1977 g SiO_2
und 0·0122 g Al_2O_3 .
2. 0·2641 g Substanz gaben 0·2223 g ZrO_2 , 0·1914 g SiO_2
und 0·0177 g Al_2O_3 .
- II. { 3. 0·2907 g Substanz gaben 0·2430 g ZrO_2 und 0·2361 g
 SiO_2 , sowie Spuren Al_2O_3 .
4. 0·2831 g Substanz gaben in Flußsäure gelöst 0·2374 g
 ZrO_2 und Spuren Al_2O_3 .

In 100 Teilen:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet für $ZrSi_2$
Zr	61·2	62·2	61·8	62·0	61·5
Si	36·6	34·1	38·2	—	38·5
Al	2·5	3·5	Spuren	Spuren	

Auf Grund dieser Analysen ergibt sich die Zusammensetzung des beschriebenen Zirkoniumsiliicides, entsprechend der Formel $ZrSi_2$.

Da der Gehalt an Aluminium ohne sichtbare Ursache wechselt, d. h. sowohl wenn man den Versuch unter den gleichen Bedingungen wiederholt, als auch wenn man die Gewichtsverhältnisse der reagierenden Substanzen variiert, so ist wohl die Annahme vollberechtigt, daß, wenigstens in diesem Falle, nicht wie es Vigouroux¹ als allgemein annimmt, eine einheitliche Verbindung von Zirkonium, Aluminium und Silicium, ein sogenanntes Silicoaluminid vorliege, sondern, daß vielmehr dem Silicid ein wenig einer kristallisierten Zirkoniumaluminiumverbindung beigemischt sei: Letztere bildet sich ja immer, wenn man Zirkoniumkaliumfluorid mit Aluminium reduziert.

Troost² hielt die metallisch glänzenden Kristalle, welche bei dieser Reaktion entstehen, für reines Zirkonium. Wedekind³ aber, der das Zirkonkaliumfluorid mit Aluminium im elektrischen Ofen reduzierte, fand, daß dabei eine kristallisierte Zirkonaluminiumverbindung gebildet werde, der er auf Grund seiner Analysen die Zusammensetzung $ZrAl_2$ zuschreibt.

Da ich diese Legierung aus eigener Anschauung kennen lernen wollte, um eventuell ihre Kristalle zwischen denen des Silicids agnoszieren zu können, stellte ich mir sie durch Reduktion des Zirkoniumkaliumfluorides mittels Aluminium dar.

Ich arbeitete zunächst nach der Vorschrift von Troost, indem ich 1 Teil des Doppelfluorides mit 1·5 Teilen Aluminium durch mehrere Stunden in einem mit Retortenkohle geheizten gut ziehenden Windofen erhitzte. Ich erhielt dabei dünne, oft einen Zentimeter messende Kristalle von hohem Metallglanz, die ganz der Beschreibung entsprachen, welche Wedekind in seiner Arbeit über die Zirkonaluminiumlegierung mitgeteilt hat. Dieselben Kristalle erhält man auch, wenn man ein Gemisch des Doppelfluorides mit Aluminiumpulver in einem Kohletiegel während einer Stunde auf die höchste Temperatur des Perrotrofens erhitzt.

Durch Behandlung mit Salzsäure auf dem Wasserbade werden die Kristalle von anhaftendem Aluminium befreit. Die

¹ C. r. 141, 951 (1905).

² C. r., 61, 109 (1865).

³ Zeitschr. f. Elektroch., 10, 331 (1904).

Behandlung mit Salzsäure darf nicht allzulange fortgesetzt werden, weil die Legierung sich darin langsam auflöst. Die Kristallblätter zeigen dann genau quadratische Löcher, die in der Richtung der Diagonale aneinander gereiht sind.

Da Wedekind erklärt, daß seine Kristalle absolut identisch sind mit dem Präparat, welches Merck als »Zirkonium metallic. cryst. in Blättchen« in den Handel bringt, so verschaffte ich mir auch dieses. Dasselbe ist ein höchst unreines Produkt, welches, nebst den quadratischen Blättchen der Zirkonaluminiumlegierung, schwarzen amorphen, sowie weißen, durchsichtigen Partikeln auch die für das Silicid charakteristischen rhombischen Säulchen enthält. Beim Auflösen desselben in Flußsäure bleibt ein unlöslicher Rückstand zurück. Die für Zirkonium und Aluminium gefundenen Zahlen teile ich weiter unten mit.

Wedekind begnügte sich bei der Analyse seiner Verbindung, dieselbe durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure und Glühen des Sulfatgemisches, in die Oxyde der beiden Konstituenten überzuführen und aus der dabei erfolgenden Gewichtszunahme die Zusammensetzung zu berechnen.

Ich habe mein Produkt in der Weise analysiert, daß ich Zirkonium und Aluminium quantitativ voneinander trennte, sei es durch überschüssige Natronlauge oder nach der von Davis¹ angegebenen Methode, mittels Natriumjodat.

Die Analysen ergaben mir folgende Zahlen:

1. 0·2542 g Legierung, dargestellt nach Troost, gaben 0·1902 g ZrO_2 und 0·2063 g Al_2O_3 .
2. 0·2915 g Legierung, dargestellt im Perrotofen, gaben 0·2132 g ZrO_2 und 0·2504 g Al_2O_3 .
3. 0·2608 g Merck'sches »Zirkonium« gaben einen nicht gewogenen unlöslichen Rückstand, 0·1727 g ZrO_2 und 0·1910 g Al_2O_3 .

In 100 Teilen:

				Berechnet für	
	1.	2.	3.	ZrAl ₂	ZrAl ₃
Zr	55·3	54·05	48·9	62·6	52·6
Al	43·2	45·6	38·9	37·4	47·4

¹ Am. Soc., 11, 26 (1889).

Nach dem Ergebnisse dieser Analysen würde die von mir dargestellte Zirkoniumaluminiumlegierung, die vom kristallographischen Standpunkte aus, nach dem Befunde des Dr. Gareiss, vollkommen identisch ist mit der von Wedekind beschriebenen, eine der Formel $ZrAl_3$ entsprechende Zusammensetzung haben. Die zweite der von Wedekind gegebenen Analysen stimmt auch besser mit meiner Formel überein als mit der seinigen: 0·1588 g Substanz gaben ihm 0·2540 g Oxyd; berechnet für $ZrAl_3$ 0·2566 g und für $ZrAl_2$ 0·247 g.

Daß meine Analysenzahlen nicht scharf auf die von der Formel $ZrAl_3$ verlangten stimmen, dürfte wohl seine Ursache darin haben, daß eine aus einem Schmelzfluß in so großen Blättern kristallisierende Substanz wohl kaum absolut rein zu erhalten ist. Das Merck'sche Präparat ist jedenfalls viel zu unrein, als daß seine Analyse irgend welche Schlußfolgerungen gestatten würde. Berechnet man aber das Verhältnis zwischen Zirkonium und Aluminium in demselben, so gelangt man auch zu Zahlen, die besser mit der Formel $ZrAl_3$ als mit $ZrAl_2$ übereinstimmen; man erhält nämlich für Zr 55·8% und für Al 44·3%.

Bezüglich der Eigenschaften der Legierung habe ich dem bereits von anderer Seite Mitgeteilten nichts hinzuzufügen, als daß ich nochmals wiederhole, daß dieselbe in Salzsäure bei andauernder Einwirkung löslich ist.

Titansilicid.

Darstellung: Das Titansilicid stellte ich dar mit Hilfe des aluminothermischen Verfahrens, welches mir schon zur Bereitung des Zirkoniumsilicides gedient hatte. Die Mischungsverhältnisse waren folgende: 180 g reiner Quarzsand, 250 g Schwefel, 45 g Titankaliumfluorid und 200 g Aluminiumgries. Der Versuch ging sehr glatt von statten und ich erhielt einen Regulus, der nebst dem kristallisierten Silicid sehr viel Silicium und wenig Aluminium enthielt. Durch abwechselnde Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Kalilauge in der Wärme wurden Aluminium und Silicium entfernt. Zehnprozentige Kalilauge greift das Silicid langsam an, weshalb es sich empfiehlt, verdünntere Lauge anzuwenden und dieselbe nicht

allzu lange einwirken zu lassen. Um zu prüfen, ob schon alles freie Silicium entfernt ist, löst man eine Probe des Silicides in Flußsäure auf. Ist dieselbe ohne Rückstand löslich, so kann man sicher sein, daß kein ungebundenes Silicium mehr vorhanden ist, denn, wie ich mich überzeugte, entsteht bei dieser Reaktion die in Flußsäure lösliche Modifikation des Siliciums nicht.

Physikalische Eigenschaften: Das Titansilicid besitzt eisengraue Farbe und kristallisiert nach dem Befunde des Dr. Gareiss »in flachen tetragonalen Pyramiden, die gewöhnlich durch parallele Verwachsung zu Gitterkristallen gruppiert sind«.

Seine Härte ist 4 bis 5.

Das spezifische Gewicht ist bei 22° C. = 4·02.

Chemische Eigenschaften: Es bleibt an der Luft unverändert, oxydiert sich nur sehr langsam beim Erhitzen auf dem Platinblech in der Bunsenflamme, desgleichen im Sauerstoffstrom.

Im Chlorstrom verbrennt es bei einer wenig unter Rotglut liegenden Temperatur. Brom und Jod über das erhitzte Silicid in einem Wasserstoffstrom geleitet, greifen nur äußerst langsam an.

Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure sowie Königswasser sind ohne jegliche Einwirkung, Flußsäure hingegen löst es sehr leicht auf.

Schmelzendes Kaliumbisulfat reagiert bei Rotglut mit dem Silicid nicht, wohl aber, und zwar in heftiger Weise, schmelzendes Ätzkali, welches Reagens übrigens auch schon in zehnpromentiger wässriger Lösung langsam angreift.

Analyse: Zur Analyse versuchte ich zunächst das feingepulverte Silicid mit schmelzendem Ätznatron aufzuschließen, was sich auch, bei Anwendung einiger Vorsicht, leicht bewerkstelligen ließ. Allein, wenn man die Lösung der Schmelze mit Salzsäure auf dem Wasserbade eindampfte und dasselbe durch einige Zeit trocknete, so wurde stets ein großer Teil des Titans in unlösliche Titansäure verwandelt, die sich in so feiner Verteilung befand, daß sie immer durchs Filter ging. Da ich die Unmöglichkeit einsah, auf diese Weise eine scharfe Trennung

von Titan und Silicium zu erreichen, welche zu je zirka 50% vorhanden waren, begnügte ich mich, in der flußsauren Lösung des Silicides das Titan, nebst den etwa vorhandenen Verunreinigungen zu bestimmen und das Silicium aus der Differenz zu berechnen.

Zu diesem Zwecke wurde die Lösung des Silicides in Flußsäure mit Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand in Wasser gelöst und das Titan von Aluminium nach der Methode von Gooch¹ mittels Essigsäure und Natriumacetat getrennt.

Diese Analysenmethode ist zulässig, da ich nachweisen konnte, daß das Silicid, außer seinen Konstituenten und den Spuren Aluminium, keine weiteren Bestandteile enthält. Wurde nämlich das Titan gemeinsam mit Aluminium durch Ammoniak ausgefällt und erst nach nochmaliger Auflösung getrennt, so hinterließ das erste ammoniakalische Filtrat beim Eindampfen und Glühen keinerlei Rückstand.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

1. 0·2046 g Silicid gaben 0·1568 g TiO_2 und 0·0026 g Al_2O_3 .
2. 0·2939 g Silicid gaben 0·2245 g TiO_2 und Spuren Aluminiumoxyd.

In 100 Teilen:

			Berechnet für
	1.	2.	$TiSi_2$
Ti	45·9	45·9	45·8
Si	—	—	54·2
Al	0·67	Spur	

Das beschriebene Titansilicid hat demnach eine der Formel $TiSi_2$ entsprechende Zusammensetzung.

Zusammenfassung.

Durch Reduktion eines Gemisches von Zirkonkaliumfluorid und Kaliumfluorsilikat mittels Aluminium bei zirka 1200° erhält man ein Zirkonsilicid $ZrSi_2$ kristallisierend in rhombischen Säulchen.

¹ Zeitschr. f. anal. Chem., 26, 242 (1887).

Das gleiche Silicid bildet sich, wenn man auf aluminothermischem Wege Zirkonoxyd in Gegenwart von Quarzsand und Schwefel mittels Aluminiumgries reduziert.

Erhitzt man ein Gemenge von Zirkonkaliumfluorid und Aluminium durch längere Zeit auf 1200° , so entsteht eine in quadratischen Blättchen kristallisierende Zirkoniumaluminiumlegierung von der Zusammensetzung $ZrAl_3$.

Nach demselben aluminothermischen Verfahren, das zur Darstellung des Zirkoniumsilicides geführt hat, kann man ein Titansilicid gewinnen, das der Formel $TiSi_2$ entspricht und das in tetragonalen Pyramiden kristallisiert.
