

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut
für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

LI.

**Über die Legierungen des Antimons mit Mangan, Chrom,
Silicium und Zinn; des Wismuts mit Chrom und Silicium
und des Mangans mit Zinn und Blei.**

Von

ROBERT S. WILLIAMS.

Mit 10 Figuren im Text und 4 Tafeln.

Einleitung.

Über die obigen binären Legierungen liegen, mit der einzigen Ausnahme des Sb-Sn-Paares, entweder keine oder ganz unvollständige Angaben vor.

Es seien folgende Arbeiten erwähnt:

VIGOUROUX¹ gibt an, daß weder in den Sb-Si- noch in den Bi-Si-Legierungen chemische Verbindungen vorhanden sind.

F. HEUSLER² hat die Entdeckung gemacht, daß einige Mn-Legierungen magnetisierbar sind; von diesen sind die Mn-Sb- und Mn-Sn-Legierungen von mir genauer untersucht worden.

Die Sb-Sn-Legierungen sind häufig untersucht worden, thermisch sowohl wie mikroskopisch. Doch war eine erneute Untersuchung derselben notwendig.

Die Legierungen wurden nach den von G. TAMMANN gegebenen Regeln über thermische Analyse studiert. Das Versuchsverfahren war für alle untersuchten Metallpaare wesentlich dasselbe und ist folgendes. Gleiche Volumen der Mischungen (ungefähr 20 g) wurden in Röhren aus dickwandigem Meißner Porzellan in dem elektrischen Ofen zusammengeschmolzen und gut umgerührt, worauf die Abkühlungskurven für jede Schmelze zweimal, durch Beobachtung der Temperatur von 5 zu 5 oder von 10 zu 10 Sekunden bestimmt wurden. Um den Abbrand möglichst zu verhindern, wurden die Schmelzungen in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff vorgenommen. Die Mittelwerte der Temperaturablesungen auf der

¹ *Compt. rend.* **123** (1896), 115.

² *Zeitschr. angew. Chem.* **17** (1905), 260.

Abkühlungskurve wurden mittels folgender Schmelzpunkte auf die Skala des Luftthermometers reduziert: Zinn 231.9, Blei 326.9, Antimon 630.6, Kupfer 1084.0, Nickel 1451.0.

Antimon-Mangan-Legierungen.

Als Ausgangsmaterial diente Antimon „Kahlbaum“, in welchem keine fremden Beimengungen nachgewiesen werden konnten. Die Zusammensetzung des benutzten Mangans war folgende:

Mn	. . .	98.71 $\frac{0}{0}$
Fe	. . .	0.64 $\frac{0}{0}$
SiO ₂	. . .	0.32 $\frac{0}{0}$.

Tabelle 1.

Gew.- %	Atom- %	Temp. des Beginns d. Kryst. in °C	Temp. d. 1. Haltep. in °C	Zeit- dauer in Sek.	Temp. d. 2. Haltep. in °C	Zeit- dauer in Sek.	Temp. d. 3. Haltep. in °C	Zeit- dauer in Sek.
Mn	Mn							
100	100	1228	—	—	—	—	—	
98	99.	1226	—	—	—	—	—	
90	95.2	1208	899	25	—	—	—	
80	89.8	1135	897	55	—	—	—	
70	83.6	1053	900	80	—	—	—	
65	80.3	—	901	90	—	—	—	
58	74.1	—	900	115	—	—	—	
55	72.7	900	900	130	—	—	—	
53	71.1	914	—	—	—	—	—	
50	68.6	918	—	—	—	—	—	
48	66.9	919	—	—	—	—	—	
45	64.1	905	—	—	852	30	—	
42.5	61.8	891	—	—	853	75	—	
41	60.3	880	—	—	853	110	—	
40	59.3	877	—	—	852	80	—	
37.5	56.7	850	—	—	—	—	—	
35	54.1	839	—	—	—	—	—	
34	52.9	834	—	—	—	—	—	
33	51.8	826	—	—	—	—	—	
32	50.7	815	—	—	—	—	—	
30	48.4	787	—	—	—	—	576	30
25	42.1	753	—	—	—	—	578	90
20	35.3	699	—	—	—	—	579	140
14	26.2	659	—	—	—	—	577	200
10	19.5	579	—	—	—	—	577	240
9	17.8	577	—	—	—	—	577	260
5	10.3	598	—	—	—	—	577	130
2.5	5.3	616	—	—	—	—	578	60
0.5	1.1	629	—	—	—	—	577	10
0	0	630	—	—	—	—	—	—

Außerdem enthielt das Mangan noch Spuren von Schwefel und Eisenoxyd.

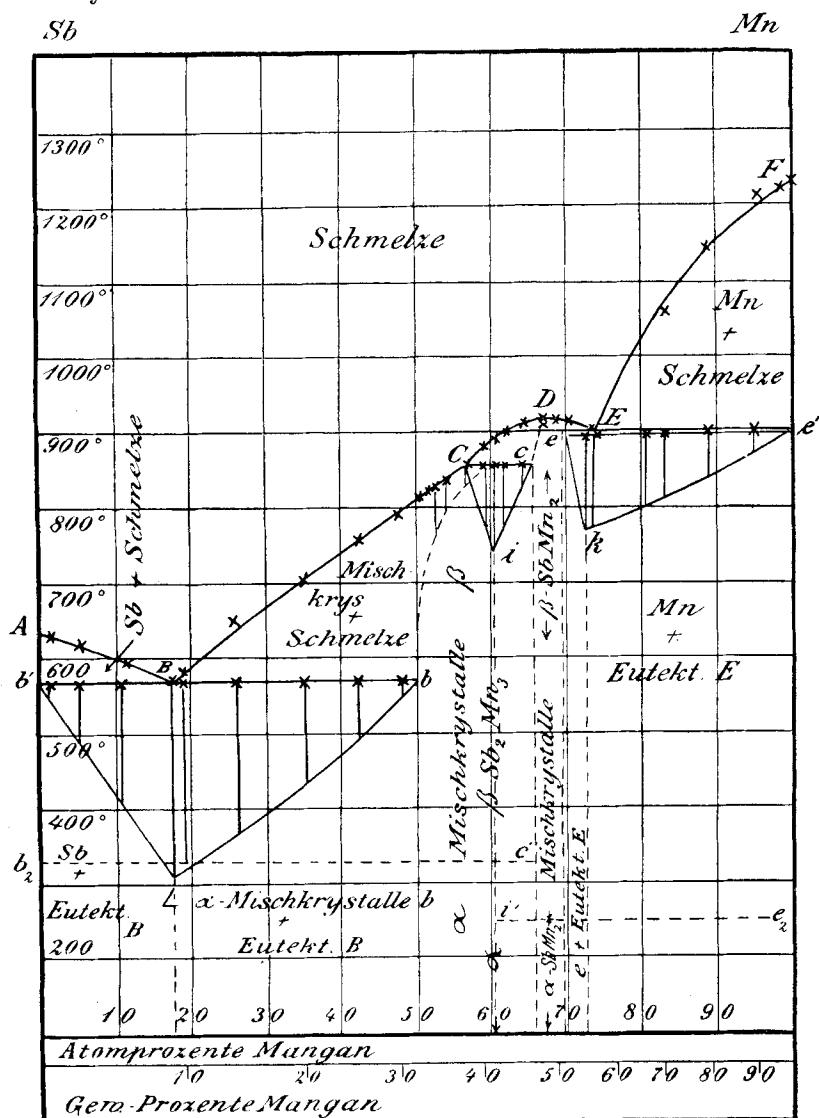


Fig. 1.

Die Mischungen mußten über den Mn-Schmelzpunkt erhitzt und dann gut umgerührt werden, um homogene Legierungen zu erhalten. Die Resultate der thermischen Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in dem Diagramm Fig. 1 graphisch dargestellt.

Das Zustandsdiagramm.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, fällt die Schmelzkurve vom Schmelzpunkte des reinen Mn, *F*, ziemlich steil bis zu dem eutektischen Punkte *E* ab. Von hier an steigt sie wieder und bildet in *D* ein flaches Maximum. Bei *C* findet sich ein Knickpunkt, an den die eutektische Horizontale *Cc* anschließt. Im eutektischen Punkte *B* erreicht die Schmelzkurve ihren tiefsten Punkt und steigt von da an beinahe geradlinig bis zum Schmelzpunkte des reinen Sb, *A*.

Die Verbindung SbMn_2 .

Aus dem Vorhandensein des Maximums *D* folgt, daß Mn und Sb untereinander eine Verbindung bilden. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Tatsache, daß das Maximum bei einem Mn-Gehalt von 66.9 ± 0.3 Atomproz. liegt. Die Verbindung SbMn_2 schmilzt bei 919° ; sie stellt eine silbergraue Metallmasse dar, die von verdünnter Salpetersäure und von einer 10% igen FeCl_3 -Lösung wenig angegriffen wird. Die Verbindung ist weniger spröde als Mn oder Sb. Ihre Härte ist 3—4.

Aus den Schmelzen, die mehr Mn oder Sb, als der Verbindung SbMn_2 entspricht, enthalten, krystallisiert die Verbindung SbMn_2 nicht als solche, sondern es krystallisieren Mischkrystalle. Die Zusammensetzung des einen Endgliedes, *e*, dieser Reihe von Mischkrystallen entspricht 69.0 Atomproz. Mn; die des anderen, *c*, 65.0 Atomproz. Mn, weil in den Punkten *e* und *c* die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 899° und 852° Null wird. Entsprechend den thermischen Resultaten ergab die mikroskopische Untersuchung, daß die Reguli mit 65.0—69.0 Atomproz. Mn aus unter sich homogenen Polyedern bestehen.

Die Verbindung Sb_2Mn_3 .

Bei 852° , der Temperatur der eutektischen Horizontale *Ce*, setzen sich primär ausgeschiedene Mischkrystalle ($\text{SbMn}_2 + \text{Sb}$) mit der restierenden Schmelze *C* in eine zweite, Sb-reichere Verbindung um.

Da die Zeitdauer der Krystallisation bei 852° ihren größten Wert (110 Sekunden) bei 60.3 Atomproz. Mn hat, so ist die Formel Sb_2Mn_3 anzunehmen. Mit dieser Formel stimmt die Struktur der betreffenden Legierung überein. Da die Bildung der Verbindung Sb_2Mn_3 stets von einer geringfügigen Umhüllung des primär aus-

geschiedenen Mischkrystalles *c* durch die Verbindung Sb_2Mn_3 begleitet wird, so mußte die Legierung mit 60.3 Atomproz. Mn 10 Stunden auf eine Temperatur von 820° exponiert werden, um die reine Verbindung zu bekommen. Die Verbindung Sb_2Mn_3 hat ebenfalls eine silbergraue Farbe und ist ihrer Farbe nach von der Verbindung SbMn_2 nicht zu unterscheiden. Sie wird jedoch von einer 10%igen FeCl_3 -Lösung stärker angegriffen und stärker gelb gefärbt. Ihre Härte ist 2—3.

Legierungen mit 50.0—60.3 Atomproz. Mn krystallisieren den Abkühlungskurven zufolge innerhalb der Temperaturintervalle zwischen den Kurven *CB* und *cb*, welche letztere die Linie *Bb* im Punkte *b* bei 50 Atomproz. Mn scheidet. Da ferner die Reguli bis zu dieser Konzentration eine ganz homogene Struktur besitzen, so müssen die Legierungen dieser Gruppe aus einer Reihe von Mischkrystallen bestehen, als deren Anfangs- und Endglied einerseits die Verbindung Sb_2Mn_3 , andererseits der gesättigte Mischkrystall *b* mit 50 Atomproz. Mn zu betrachten ist.

Die Struktur der Legierungen.

Die auf thermischem Wege erhaltenen Resultate wurden durch die mikroskopische Untersuchung der Legierungen bestätigt. Durch Behandlung der Schlißflächen mit einer 10%igen FeCl_3 -Lösung trat die Struktur der Reguli deutlich zutage. Die Struktur hatte durchweg dasjenige Aussehen, welches auf Grund des Zustandsdiagramms zu erwarten war.

In den Mn-armen Legierungen von 0—17.8 Atomproz. Mn findet man primär ausgeschiedenes Sb, umgeben von einem Eutektikum ($\text{Sb} + \text{Mischkrystalle } b$, vgl. Fig. 1 Tafel I). Bei 17.8 Atomproz. Mn sieht man nur dieses Eutektikum (Fig. 2 Tafel I).

Zwischen 17.8—50.0 Atomproz. Mn bestehen die Konglomerate in Übereinstimmung mit dem Diagramm aus den sternförmigen Mischkrystallen *b* ($\text{Sb}_2\text{Mn}_3 + \text{Sb}$) und dem Eutektikum *B* (Fig. 3 Tafel I).

Zwischen 50.0—60.3 Atomproz. Mn waren nach 10stündigem Exponieren auf 820° alle Legierungen vollständig homogen (Fig. 4 Taf. I).

Zwischen 60.3—65.0 Atomproz. Mn bestehen die Legierungen aus dem gesättigten Mischkrystall *c*, der in dicken Platten sich ausscheidet, und der von FeCl_3 gelbgefärbten Verbindung Sb_2Mn_3 .

In dem Gebiet der Mischkrystalle zwischen 65—69 Atomproz. Mn waren die Legierungen wieder homogen. Auf Fig. 5 Tafel I sind noch geringe Reste von Mn zu sehen.

Zwischen 69—72.7 Atomproz. Mn sieht man die primär ausgeschiedenen Mischkrystalle e von dem Eutektikum E umgeben.

Das Aussehen der Struktur in dem Konzentrationsgebiet von 72.7—100 Atomproz. Mn, wo die sternförmigen Mn-Krystalle sich primär gebildet haben und von dem Eutektikum E umgeben sind, wird durch Fig. 6 Tafel I gegeben.

Magnetische Eigenschaften der Legierungen.

HEUSLER¹ fand, daß die beiden nichtmagnetisierbaren Metalle, Sb und Mn, magnetisierbare Legierungen bilden. Mittels einer Magnetnadel konnte ich leicht feststellen, daß die stärkste magnetische Permeabilität den Regulus von der Zusammensetzung SbMn_2 besitzt und daß mit steigendem Mn-Gehalt die Magnetisierbarkeit stark abnimmt, um bei der Legierung mit 98 Atomproz. Mn zu verschwinden. Die Verbindung Sb_2Mn_3 scheint weniger magnetisierbar zu sein als die Verbindung SbMn_2 und die Permeabilität der die Verbindung Sb_2Mn_3 enthaltenden Reguli nimmt mit wachsendem Sb-Gehalt ab, ist aber noch bei der Legierung mit 1 Atomproz. Mn deutlich wahrzunehmen.

Die Temperaturen, bei denen die Permeabilität beim Erhitzen verschwindet und bei der Abkühlung wieder eintritt, wurden nach dem von TAMMANN² beschriebenen Verfahren bestimmt. Die Temperatur dieser Umwandlung liegt für SbMn_2 bei 250—260° und für Sb_2Mn_3 bei 320—330°. Beide Verbindungen bilden Mischkrystalle, doch wird, soviel ich beurteilen konnte, weder die Umwandlungstemperatur der Verbindung Sb_2Mn_3 durch beigemischtes Sb, noch die Umwandlungstemperatur der Verbindung SbMn_2 durch isomorphe Beimischung von Mn resp. Sb verändert, denn bei den Reguli mit 60—10 Atomproz. Mn trat die Magnetisierbarkeit beim Abkühlen immer bei 320—330° und bei den Reguli von 65—90 Atomproz. Mn bei 250—260° ein.

WEDEKIND³ glaubte die Magnetisierbarkeit einer Verbindung SbMn zuschreiben zu müssen; eine solche Verbindung existiert aber nicht.

Antimon und Mangan mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen und geben zwei Verbindungen, Sb_2Mn_3 und

¹ *Zeitschr. angew. Chem.* **17** (1904), 260.

² *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 359.

³ *Z. f. Elektrochem.* **11** (1905), 850; *Ber. deutsch. phys. Chem.* **4** (1906), 412; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 1259.

SbMn_2 . Außerdem finden sich zwei Reihen von Mischkrystallen. Sb_2Mn_3 bildet mit Sb, Mischkrystalle von 50—60 Atomproz. Mn. Die Verbindung SbMn_2 nimmt sowohl Sb als auch Mn auf, wodurch eine Reihe von Mischkrystallen, zwischen 65 und 69 Atomproz. Mn, gebildet werden.

Antimon-Chrom.

Reines Sb („Kahlbaum“) wurde mit einem Chrom zusammengeschmolzen, das folgende Zusammensetzung hatte:

Cr	98.97 %
Fe	0.67 %
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$. .	0.30 %.

Da geschmolzenes Chrom das Porzellan sehr stark angreift, mußten die Cr-reichen Legierungen, von 70 Atomproz. an, in

Tabelle 2.

Gew.- % Cr	Atom- % Cr	Temp. des Beginns d. Kryst. in °C	Temp. d. 1. Haltep. in °C	Zeit- dauer in Sek.	Temp. d. 2. Haltep. in °C	Zeit- dauer in Sek.	Temp. d. 3. Haltep. in °C	Zeit- dauer in Sek.
100	100	1553	—	—	—	—	—	—
90	95.5	1548	1100	10	—	—	—	—
80	90.2	1523	1100	70	—	—	—	—
70	84.3	1500	1098	110	—	—	—	—
60	77.5	1430	1101	140	—	—	—	—
50	69.7	1332	1098	180	—	—	—	—
45	65.5	1252	1100	190	—	—	—	—
40	60.6	—	1100	220	—	—	—	—
37.5	58.0	1100	1098	230	—	—	—	—
35	55.4	1106	1099	90	—	—	—	—
30	49.8	1111	—	—	—	—	—	—
25	43.5	1079	—	—	676	15	[620]	[20]
20	36.6	995	—	—	676	30	[620]	[70]
17.5	32.8	948	—	—	675	60	—	—
16	30.5	932	—	—	676	40	—	—
15	28.9	911	—	—	675	35	620	[110]
10	20.2	804	—	—	677	25	619	[130]
7.5	15.8	—	—	—	675	15	621	[140]
5	10.8	676	—	—	—	—	620	170
3	6.6	665	—	—	—	—	619	190
2.5	5.7	652	—	—	—	—	620	200
2	4.5	620	—	—	—	—	620	210
1	2.3	—	—	—	—	—	619	190
0.5	1.1	626	—	—	—	—	620	110
0	0	630	—	—	—	—	—	—

Magnesiaröhren zusammengeschmolzen werden. Die Schutzröhren des Thermoelements wurden mit Platinblech und einer Schicht Magnesia umgeben.¹

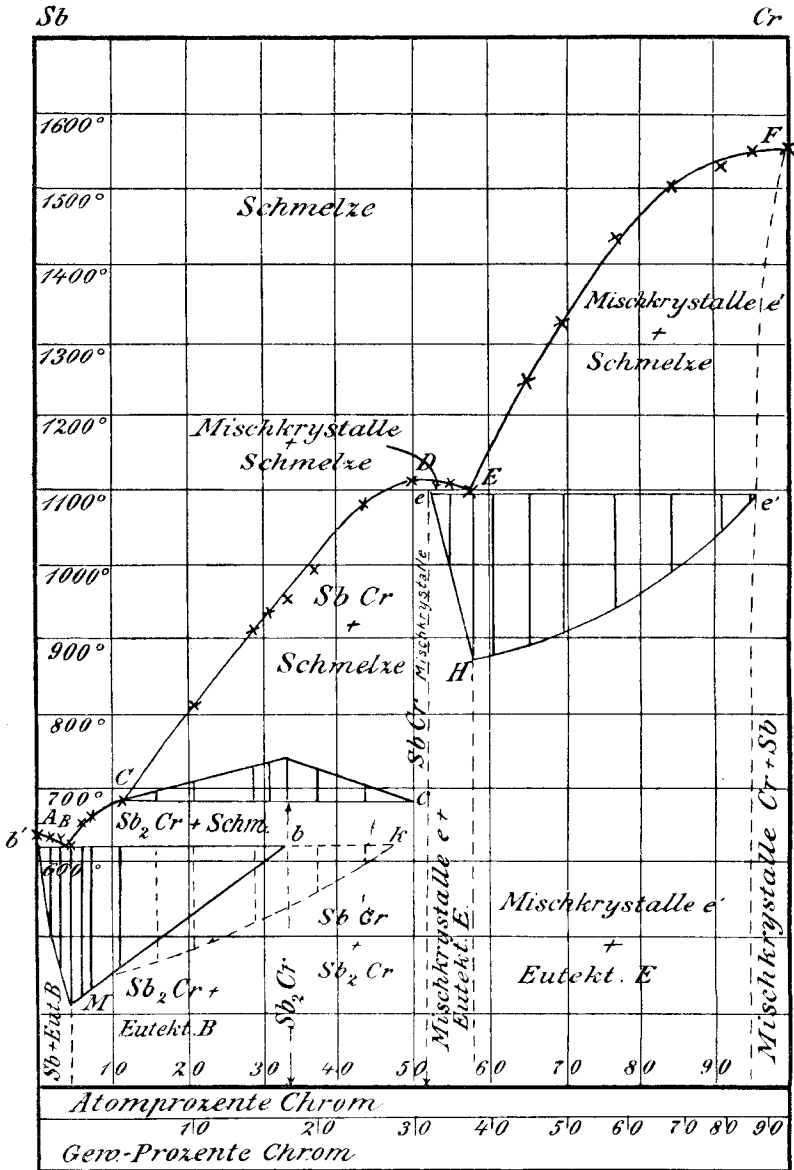


Fig. 2.

¹ Vergl. LEVIN und TAMMANN, Z anorg. Chem. 47 (1905), 136.

Die Resultate der Abkühlungsversuche sind in der vorstehenden Tabelle 2 und in dem Diagramm Fig. 2 zusammengefaßt.

Das Zustandsdiagramm.

Die Kurve des Beginns der Krystallisation besteht aus vier Ästen. Auf dem Ast FE beginnt die Krystallisation der Sb-haltigen Mischkrystalle; auf dem Ast EDC die der Verbindung $SbCr$; auf dem Ast CB die der Verbindung Sb_2Cr und auf dem Ast AB die Krystallisation von Sb.

Aus den Cr-reichen Schmelzen scheidet sich beim Abkühlen nicht reines Cr, sondern eine Reihe von Sb-haltigen Mischkrystallen aus. Die Zusammensetzung des Endgliedes e dieser Reihe von Mischkrystallen wurde in der Weise bestimmt, daß die Reguli mit 5 und 6 Atomproz. Sb auf 1050° 10 Stunden lang erhitzt und dann mikroskopisch untersucht wurden. Die Reguli von 0—5 Atomproz. Sb bestanden aus unter sich homogenen Polyedern, auf der Schlißfläche des Regulus mit 6 Atomproz. Sb war das Eutektikum E deutlich zu sehen.

Die Verbindung $SbCr$.

Aus dem Vorhandensein des Maximums D folgt, daß Sb und Cr eine Verbindung bilden. Ihre Zusammensetzung läßt sich folgendermaßen ermitteln:

1. Das Maximum liegt zufolge graphischer Interpolation bei 50.4 ± 0.3 Atomproz. Cr.

2. Die Krystallisationsdauer auf der eutektischen Horizontalen Ce wird bei 50.0 Atomproz. Cr gleich Null.

Aus obigen Bestimmungen der Zusammensetzung erhält man als Mittelwert 50.1 Atomproz. Cr, also die Formel $SbCr$.

Durch die mikroskopische Untersuchung wurde diese Folgerung bestätigt. Auf der Schlißfläche einer Legierung mit 49.8 Atomproz. Cr konnte ein Eutektikum nicht erkannt werden, während bei kleineren Cr-Konzentrationen, 48 Atomproz. Cr und weniger, dasselbe deutlich zu sehen war. Die Verbindung $SbCr$ bildet mit Cr eine Reihe von Mischkrystallen, deren Endglied der gesättigte Mischkrystall e mit ca. 52.5 Atomproz. Cr ist, denn auf den Schlißen der Reguli mit 51 und 52 Atomproz. Cr konnte ein Eutektikum nicht gefunden werden, während dasselbe auf der Schlißfläche des Regulus mit 53 Atomproz. Cr deutlich zu erkennen war. Hiermit stimmt auch der Umstand, daß die Zeitdauer der Krystallisation

bei 1098° , bei 52.5 Atomproz. Cr verschwindet. Der Bruch der Verbindung SbCr ist dunkelgrau. Der entsprechende Regulus war so wenig kohärent, daß derselbe zwischen den Fingern zerdrückt werden konnte. Die Verbindung wird von verdünnten Säuren leicht angegriffen und schwarzgefärbt. Ihre Härte ist 3—4.

Die Verbindung Sb_2Cr .

Bei 675° reagieren die primär ausgeschiedenen Krystalle SbCr mit der Schmelze *C* unter Bildung der Verbindung Sb_2Cr . Wegen einer starken Umhüllung der SbCr-Krystalle durch die Verbindung Sb_2Cr wurde die Feststellung der Formel dieser Verbindung erschwert. Dieselbe ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

1. Die eutektische Zeitdauer bei 675° hat, obwohl sie wegen der Umhüllung sich etwas unregelmäßig ändert, ein deutliches Maximum bei 32.8 Atomproz. Cr.

2. Bei der gewöhnlichen Abkühlungsgeschwindigkeit erstreckt sich die eutektische Linie *aBb* bis *K*. Exponiert man die Legierungen von 30.0—35.0 Atomproz. Cr 60 Stunden auf 660° und bestimmt dann ihre Abkühlungskurven, so findet man, daß die Zeitdauer der Krystallisation bei 620° bei 33.1 Atomproz. Cr Null wird.

3. Durch Extrapolation aus den Zeitdauern bei 620° derjenigen Legierungen, zwischen 4.5 und 10.8 Atomproz. Cr, die nicht durch Umhüllung beeinflusst sind, wurde das Ende der eutektischen Horizontalen *Bb* bei 33.0 Atomproz. Cr gefunden. Der Mittelwert 32.96 Atomproz. Cr entspricht dem von der Formel Sb_2Cr geforderten Wert 33.33 Atomproz. Cr.

Die Verbindung Sb_2Cr ist von der Verbindung SbCr durch ihre silberweiße Farbe zu unterscheiden. Sie ist außerordentlich spröde und wird von verdünnten Säuren wenig angegriffen und gelbgefärbt. Ihre Härte ist 2—3.

Die Struktur der Legierungen.

Die Legierungen waren alle sehr spröde und zwischen 40 und 85 Atomproz. Cr kaum zu polieren. Sie wurden mit verdünnter Salpetersäure geätzt.

Zwischen 0—4.5 Atomproz. Cr sieht man die großen Sb-Krystalle von einem lamellaren Eutektikum umgeben (Fig. 1 Tafel II). Bei der Zusammensetzung des Punktes *B* ist nur dieses Eutektikum zu sehen.

Zwischen 4.5 und 10.8 Atomproz. Cr sind kleine, primär gebildete Krystalle der Verbindung Sb_2Cr in dem Eutektikum *B* zu sehen.

In allen in der gewöhnlichen Weise abgekühlten Legierungen zwischen 10.8—50.0 Atomproz. Cr sieht man zunehmende Mengen der dunkelgeätzten Verbindung SbCr , umhüllt von der hellen Verbindung Sb_2Cr (Fig. 2 und 5 Tafel II).

Den Einfluß des Exponierens auf 660° sieht man in den beiden Figuren 3 und 4 Taf. II, die den Schliff mit 20.2 Atomproz. Cr vor und nach dem Exponieren darstellen. In Fig. 3 Taf. II sieht man auf der Schlifffläche des gewöhnlich gekühlten Regulus die primär in Form von großen, sternförmigen Dendriten zuerst ausgeschiedene Verbindung SbCr , umhüllt von einer hellen Rinde, bestehend aus der Verbindung Sb_2Cr . Diese Rinde ist in Fig. 3 Taf. II von dem Eutektikum *B* nicht deutlich zu unterscheiden. Nach längerer Erhitzung auf 660° ist die Reaktion der Schmelze auf die zuerst ausgeschiedenen Krystalle SbCr vollständig geworden, und so haben sich aus den Dendriten die einzelnen, unregelmäßig verteilten Polyeder der Verbindung SbCr gebildet (Fig. 4 Taf. II).

Von 49.8—52.5 Atomproz. Cr sind die Verbindungen homogen, wodurch die Annahme von Mischkrystallen bestätigt ist.

Zwischen 52.5 und 58.0 Atomproz. Cr sind die großen Nadeln des Mischkrystals *e* in einem grobkörnigen Eutektikum *E* zu sehen.

Von 58.0—95.0 Atomproz. Cr bestehen die Legierungen, in Übereinstimmung mit dem Diagramm, aus den plattenförmigen Mischkrystallen *e* und dem Eutektikum *E* (Fig. 6 Taf. II).

Von 95.0—100.0 Atomproz. Cr bestehen die Reguli aus unter sich homogenen Polyedern.

Chrom und Antimon mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen und bilden zwei Verbindungen, Sb_2Cr und SbCr . Außerdem sind zwei Reihen von Mischkrystallen vorhanden. SbCr bildet mit Cr eine Reihe von Mischkrystallen, deren Endglied der gesättigte Mischkrystall *e* mit 52.5 Atomproz. Cr ist. Cr nimmt Sb auf, um eine Reihe von Mischkrystallen zu bilden. Das Endglied dieser Reihe ist der gesättigte Mischkrystall *e*, der 94.0 bis 95.0 Atomproz. Cr enthält.

Antimon-Zinn.

Die Legierungen des Sb mit Sn sind thermisch sowohl wie mikroskopisch mehrfach untersucht worden. Infolge der vielen Widersprüche in den Resultaten früherer Forscher¹ hat REINDERS² dieses Metallpaar genauer untersucht. Doch scheint mir, daß durch seine Deutung eines angeblichen Wärmeeffektes bei 310° eine unnötige Komplikation, auf die später zurückzukommen ist, in das REINDERSsche Diagramm hineingebracht worden ist. Schließlich hat GALLAGHER³ die Sb-Sn-Legierungen wieder hergestellt, sie auf verschiedene Temperaturen längere Zeit erhitzt, abgeschreckt und sie dann mikroskopisch untersucht. GALLAGHER hat seine Resultate so kurz mitgeteilt, daß ich häufig nicht sicher bin, ob ich sie seinen Befunden entsprechend interpretiere. Doch scheint mir, da das von GALLAGHER gegebene Diagramm nur als Gleichgewichtsdiagramm aufgefaßt werden kann, eine andere Interpretation kaum möglich.

In keiner von den früheren Untersuchungen wurde die Zeitdauer der Krystallisation berücksichtigt. Infolgedessen blieben gewisse Verhältnisse unaufgeklärt.

Reines Sn („Kahlbaum“), in dem keine Beimengungen nachgewiesen werden konnten, wurde mit reinem Sb in Glasröhren zusammengeschmolzen und die Abkühlungskurven der Legierungen bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle 3 und in dem Diagramm Fig. 3 zusammengestellt.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation besteht aus drei Ästen, *AB*, *BC*, *CD* mit Knicken bei *B* und *C*, an welche die Linien nonvarianten Gleichgewichtes *Ba* und *Cc* sich anschließen. Wie das Zustandsdiagramm zeigt, scheidet sich beim Abkühlen der Sb-reichen Schmelzen kein reines Sb, sondern eine Reihe Sn-haltiger Mischkrystalle aus. Die Zusammensetzung des Endgliedes *a* dieser

¹ ROLAND-GOSSELIN, nach einer Angabe von CHARPY, *Metallog.* 1 (1898), 197. — HEYCOCK-NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.* 1890, 330—387. — VAN BIJLEET, *Zeitschr. Phys. Chem.* 8 (1891), 357. — STEAD, *Metallog.* 2, Nr. 4. — BEHRENS, Versl. Kon. Academie van Wetenschappen te Amsterdam (1898), S. 58. — GAUTIER, *Contrib. à l'Etude des Alliages* (1896), S. 116. — CHARPY, *Contrib. à l'Etude des Alliages* (1897), S. 144.

² *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 113.

³ *Journ. Phys. Chem.* 10 (1906), 93.

Tabelle 3.

Gew. % Sb	Atom. % Sb	Temp. d. Beg. d. Krystallisat. in ° C	Temp. des 1. Haltep. in ° C	Temp. des 2. Haltep. in ° C	Zeit in Sek.
100	100	630	—	—	
99	99	627	—	—	
96	96	621	418	—	
90	89.9	604	421	—	
80	79.8	573	422	—	
75	74.8	550	421	—	
70	69.8	521	420	—	
65	64.8	502	420	—	
60	59.8	477	419	—	
55	54.8	449	422	243	[10]
50	49.8	421	—	244	[15]
45	44.8	406	—	—	—
40	39.8	391	—	243	80
35	34.8	377	—	—	—
30	29.8	357	—	243	145
25	24.8	337	—	—	—
23	22.8	327	—	—	—
21	20.8	320	—	—	—
20	19.8	313	—	243	210
19	18.9	309	—	—	—
17	16.9	300	—	—	—
15	14.9	287	Ende d. Intervalls.	243	240
10	9.9	254	—	243	280
7.5	7.4	243	236	—	—
5	4.95	240	233	—	—
3	2.97	236	232	—	—
1	0.99	233	231	—	—
0	0	231	—	—	—

Reihe wurde in der Weise bestimmt, daß die Reguli mit 89, 90, 91 und 94 Atomproz. Sb auf 400° 36 Stunden lang erhitzt und nach gewöhnlicher Abkühlung mikroskopisch untersucht wurden. Die Reguli mit 94 und 91 Atomproz. Sb bestanden aus unter sich homogenen Polyedern; auf der Schlifffläche der Legierung mit 90 Atomproz. Sb war das zweite Strukturelement deutlich zu erkennen.

Bei 420° tritt bei gewöhnlicher Abkühlung in den Schmelzen von 50 bis etwa 96 Atomprozent Sb, nach Ausscheidung der Sb-reichen Mischkrystalle α , die Bildung einer neuen Krystallart ein,

welche die ursprünglich ausgeschiedenen Sb-reichen Mischkristalle vollständig umhüllt. (Fig. 3 und 5 Tafel III.) Infolge dieser Umhüllung treten bei 420° auf der Abkühlungskurve keine gut ausgeprägten Haltepunkte auf, sondern die Abkühlungsgeschwindigkeit

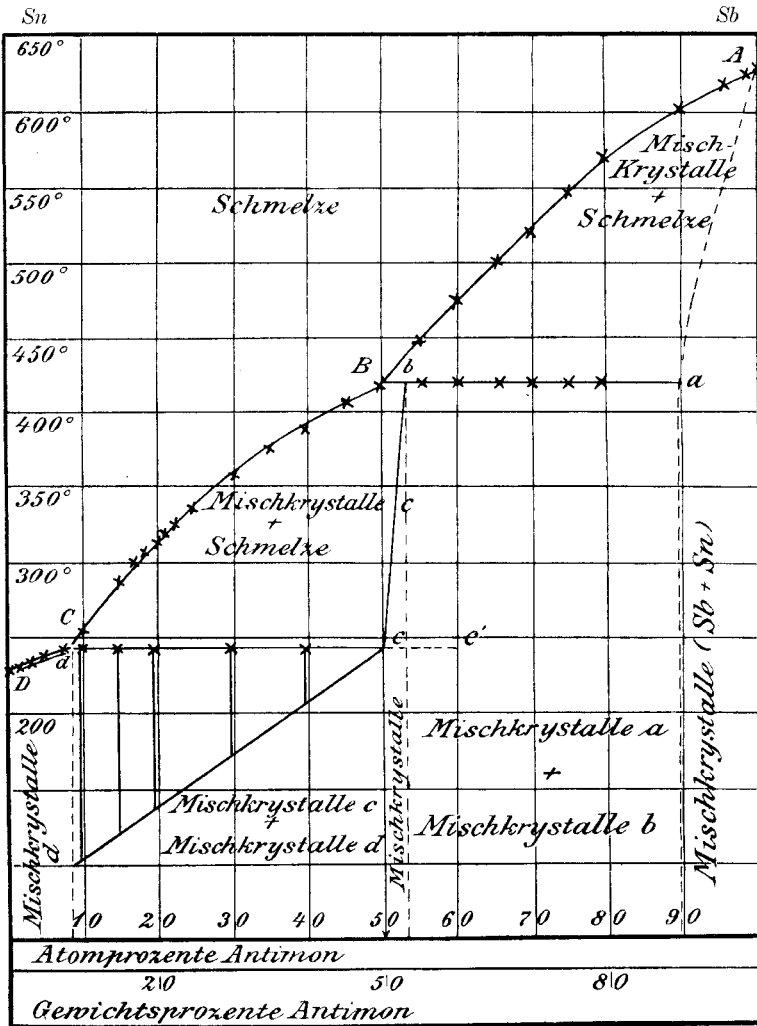


Fig. 3.

wird nur verzögert und zwar anfangs stark und späterhin von etwa 400° wenig. Dementsprechend wurde der Rest der Schmelze zinnreicher als wenn jene Umhüllung ausgeblieben wäre, und es konnten auf den Abkühlungskurven bis 60 Atomproz. Sb deutliche Halte-

punkte bei 243° aufgefunden werden. In den so gekühlten Reguli waren von 50—60 Atomproz. Sb deutlich drei Strukturelemente voneinander zu unterscheiden, erstens die hellen Sb-reichen Mischkrystalle, zweitens eine weniger helle Krystallart, deren Zusammensetzung sich 50 Atomproz. Sb nähert, und drittens ein dunkel geätzter Sn-reicher Mischkrystall. Erhitzt man die in der gewöhnlichen Weise abgekühlten Reguli mit 46.8, 47.8, 48.8, 49.8, 50.8, 51.8, 52.8, 54.8 und 59.8 Atomproz. Sb 16 Stunden auf 360° und kühlt sie dann in gewöhnlicher Weise ab, so findet man, daß die Legierungen mit 49.8, 50.8 und 51.8 vollständig homogen geworden sind, während in den Sb-reicheren Legierungen durchweg die Mischkrystalle α zurückgeblieben waren. Die Wirkung dieser Exposition ist beim Vergleich von Fig. 3 mit Fig. 4 und Fig. 5 mit Fig. 6 Taf. III nicht zu verkennen. Die Schlifffläche des exponierten Regulus (Fig. 4 Taf. III) ist bis auf einige kleine Löcher vollständig homogen geworden. In Fig. 6 Taf. III sieht man den primär ausgeschiedenen Mischkrystall α umgeben von einer homogenen Grundmasse. Bei 420° sind also im Gleichgewicht miteinander die Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes B und die beiden Mischkrystalle b und a . Bei langsamer Abkühlung nimmt der Mischkrystall b aus der mit ihm in Berührung Sn-reichen Lösung Sn auf und ist schließlich bei 243° in eine Krystallart C , deren Zusammensetzung der Formel $SbSn$ entspricht, umgewandelt. Daß die Zusammensetzung des Mischkrystalles c jener Formel entspricht, ergibt sich aus der Tatsache, daß die Zeitdauer der Krystallisation bei 243° für 49.8 Atomproz. Sb Null wird.

REINDERS, welcher die Abkühlungskurven von je 70—80 g der Legierungen untersuchte, fand bei 310° einen kleinen thermischen Effekt. GALLAGHER, der je 400 g der Legierungen zur Bestimmung der Abkühlungskurven verwandte, fand von 20—60 % Sb ebenfalls einen sehr kleinen thermischen Effekt bei 319° und bei der Legierung von 60 % Sb und mehr einen ebenfalls sehr geringen thermischen Effekt bei 313° . Ich konnte diese kleinen Haltepunkte bei einer Menge von 25 g Legierung nicht finden. Auch gelang es mir nicht, diese Haltepunkte bei den Legierungen mit 17, 19, 20, 21, 23, 25, 35 und 45 % Sb zu finden, wenn ich ihre Menge bis auf 130 g steigerte. Ferner gibt GALLAGHER an, daß durch die fragliche von ihm beobachtete Wärmetönung bei 319 bzw. 313° die Struktur der Legierungen nicht geändert wird. Infolgedessen kann es sich also, wenn diese jedenfalls sehr geringe Wärmetönung

wirklich vorhanden ist, nicht um eine Reaktion handeln, bei der sich die Zusammensetzung der Krystallart ändert, sondern nur um eine Umwandlung einer β - in eine α -Form. Da aber sowohl REINDERS als auch GALLAGHER die Zeitdauer der von ihnen bei etwa 315° gefundenen Reaktion nicht angeben, so kann auf Grundlage ihrer thermischen Angaben diese Frage nicht mit Sicherheit entschieden werden. Jedenfalls liegen keinerlei Gründe vor, die Bildung einer neuen Krystallart bei etwa 315° anzunehmen.

Die Reguli 0—8 Atomproz. Sb waren nach gewöhnlicher Abkühlung ziemlich homogen. Erst in der Legierung mit 9 Atomproz. Sb fanden sich kleine primär ausgeschiedene Würfel des Mischkrystalles *c*. Diese Krystalle verschwanden auch nach einer 20stündigen Exposition der Legierung mit 9 Atomproz. Sb nicht. Man kann also von 0—8 Atomproz. Sb eine Reihe von Mischkrystallen herstellen. Die Konzentration von 8 Atomproz. Sb, das Endglied dieser Reihe von Mischkrystallen, stimmt mit der Angabe von GALLAGHER, welcher ebenfalls für dieselbe 8% angibt, vollständig überein.

Extrapoliert man die Konzentration des Endgliedes dieser Reihe von Mischkrystallen *d* auf Grundlage der thermischen Daten, indem man die Krystallisationsintervalle auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von 0—7.5 Atomproz. Sb ermittelt, so findet man die Zusammensetzung des Endgliedes *d* dieser Reihe von Mischkrystallen zu 10.5 Atomproz. Sb. Die Differenz von 2.5 Atomproz. Sb dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Krystallisationsintervalle wegen zu großer Abkühlungsgeschwindigkeit etwas zu groß waren.

Struktur der Legierungen.

Die polierten Reguli wurden von 0—20 Atomproz. Sb mit verdünnter Salzsäure geätzt und die übrigen Legierungen mit einer 10% igen alkoholischen Lösung von FeCl_3 .

Von 0—8 Atomproz. Sb unterscheidet sich die Struktur der Legierungen nicht von der des reinen Zinns.

Von 8—39.8 Atomproz. Sb treten die kubischen Krystalle von der Zusammensetzung SbSn in zunehmender Menge auf. In Fig. 1 (Tafel III) sieht man diese vom Ätzmittel wenig angegriffenen Krystalle in der dunkelgefärbten Grundmasse des Mischkrystalles *d*. In Fig. 2 Taf. III hat die Menge dieser Krystalle erheblich zugenommen.

Von 40.0—52.8 Atomprozent Sb findet man, wie erwähnt, in den gewöhnlich gekühlten Legierungen drei Strukturelemente: Die

Krystalle *b* umhüllt von Krystallen *c* und schließlich den Mischkrystall *d* (Fig. 3 Taf. III). Nach dem Exponieren auf 360° werden die Legierungen mit 49.8, 50.8, 51.8 Atomproz. Sb homogen, während in dem Regulus mit 48.8 Atomproz. Sb der Krystall *d* deutlich zu sehen ist.

Von 52.8 Atomproz. Sb tritt eine neue Krystallart auf, die von Säuren noch weniger angegriffen wird als der Mischkrystall *b*. Diese Krystallart ist das Endglied der Sb-reichen Mischkrystalle *a*, welche sich aus allen Schmelzen von 52.8 bei 89.9 Atomproz. Sb primär bildet. In allen gewöhnlich gekühlten Legierungen von 52.8—59.8 Atomproz. Sb waren, wie erwähnt, drei Strukturelemente deutlich zu erkennen. Nach dem Erhitzen auf 360° waren nur die beiden Mischkrystalle *a* und *b* zu sehen. Die in der gewöhnlichen Weise abgekühlten Legierungen von 60—96 Atomproz. Sb bestanden aus zwei Strukturelementen, dem Mischkrystall *a*, umgeben von dem Mischkrystall *b*; die Anwesenheit des bei gewöhnlicher Kühlung zuletzt sich bildenden Mischkrystalles *d* war hier nicht zu konstatieren, weil derselbe offenbar infolge von Diffusion während der Abkühlung verschwunden war.

Von 89.9—100 Atomproz. Sb bestehen die exponierten Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern.

Sb und Sn mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen und bilden miteinander drei Reihen von Mischkrystallen. Diese Reihen erstrecken sich von 0—8, von 49.8—52.8 und von 90—100 Atomproz. Sb. Das Endglied der mittleren Reihe von Mischkrystallen kann seiner einfachen Zusammensetzung wegen auch als eine chemische Verbindung aufgefaßt werden.

Nachdem ich die Resultate meiner Untersuchungen der Sb-Sn-Legierungen beschrieben habe, muß ich noch auf die Resultate von REINDERS und GALLAGHER, welche diese Legierungen sorgfältig untersucht haben, etwas eingehen. Die in REINDERS Diagramm (Figur 4) dargestellte Auffassung wäre in drei Punkten, entsprechend den Resultaten meiner Versuche, abzuändern; erstens bildet sich bei 310° keine neue Krystallart, zweitens existiert zwischen 50 und 53 Atomproz. Sb eine Reihe von Mischkrystallen und drittens liegt kein Grund für die Annahme vor, daß die Löslichkeit von Sn in Sb bei den Sb-reichen Mischkrystallen so

stark mit fallender Temperatur abnimmt, wie es REINDERS durch die Kurve *ad* (Fig. 4) zum Ausdruck bringt.

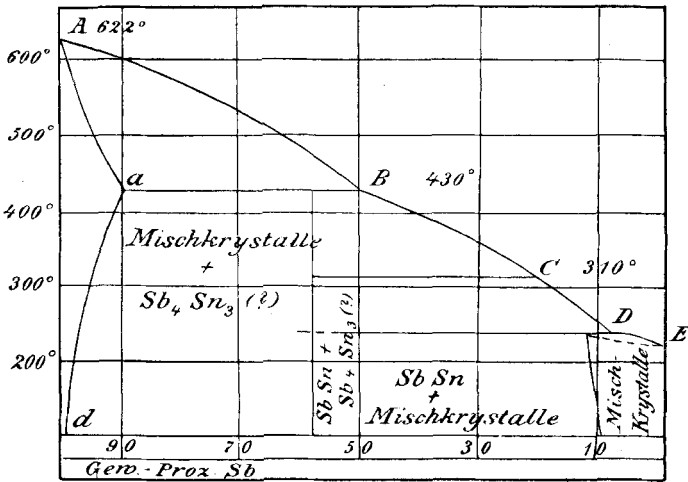


Fig. 4.

Was die Darstellung von GALLAGHER (Fig. 5) betrifft, so ist zu bemerken, daß die Gestalt der Kurven $N_1 N_4$ und $M_1 M_3$, welche nach

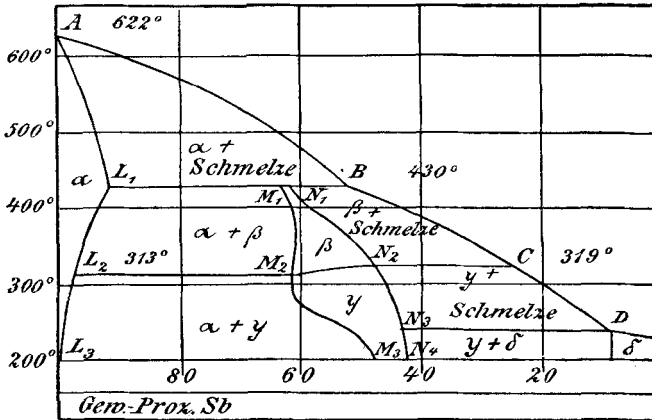


Fig. 5.

GALLAGHER das Zustandsfeld homogener Mischkrystalle begrenzen sollen, eine außerordentlich unwahrscheinliche und auch theoretisch unverständliche ist, da bei 430° nach GALLAGHER, außer dem Mischkrystall L_1 , und der Schmelze B sich mit diesen nicht ein bestimmter Mischkrystall, sondern eine Reihe von Mischkrystallen,

deren Zusammensetzung sich zwischen N_1 und M_1 ändern würde, im Gleichgewicht befinden sollte. Ferner deutet GALLAGHER durch den Verlauf der Kurve $M_1 M_2 M_3$ an, daß die Grenze der Mischbarkeit der Krystallarten α und γ unterhalb 250° stark abnimmt. Dieser Schluß ist wohl deshalb nicht berechtigt, weil die Geschwindigkeit einer solchen Reaktion schon durch Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur bedingt sein könnte. Dasselbe gilt auch für die von GALLAGHER bestimmte Kurve L_1, L_2, L_3 . Er erhitze die entsprechenden unhomogenen Legierungen auf Temperaturen etwa oberhalb der Kurve L_1, L_2, L_3 und fand, daß erst nach dem Überschreiten dieser Kurve die Legierungen homogen wurden. Exponiert man dieselben auf 400° , so werden sie, wie ich fand und wie auch aus den Angaben von GALLAGHER folgt, homogen. Doch wurden diese Legierungen bei langsamer Abkühlung, wenn man die Kurve L_1, L_2, L_3 durchschreitet, nicht wieder inhomogen und doch wäre dieses die Bedeutung der Kurve in einem Gleichgewichtsdiagramm.

Die in dem von mir ausgearbeiteten Gleichgewichtsdiagramm gegebene Auffassung der von mir beobachteten Tatsachen, aus denen auf die der direkten Beobachtung nicht zugänglichen Gleichgewichtsverhältnisse geschlossen werden kann, wird den Tatsachen nach allen Richtungen hin gerecht.

Antimon-Silicium.

Reines Sb („Kahlbaum“) wurde mit einem Si zusammengeschmolzen, das folgende Zusammensetzung hatte:¹

Si	98.07%
Fe	0.95%
Al	0.39%
Rückstand (C + SiO ₂) . .	1.27%.

Zur Bestimmung der Abkühlungskurven wurden Sb und Si in solchen Mengen eingewogen, daß ihr Volumen jedesmal 4 ccm betrug.

Aus den Sb-Si-Schmelzen krystallisiert keine Verbindung, da aus allen Schmelzen der Rest beim Schmelzpunkte des Sb krystallisiert. Dieser Rest muß also praktisch reines Sb sein. Die primär

¹ GUERTLER u. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 165.

Tabelle 4.

Gewichts-% Sb	Atom-% Sb	Temp. d. Beginns der Krystallisation in ° C	Temp. des Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sek.
100	100	630	630	240
99.5	97.9	---	630	240
99	96.0	---	629	230
98	91.8	---	629	230
97	88.7	1110	628	220
96	85.1	1140	629	220
94	78.8	1220	629	220
90	68.1	1248	629	200
80	48.7	1276	630	160
70	35.5	1300	629	140
60	26.2	1330	629	110
50	19.1	1348	630	60
30	9.2	1385	629	30
20	5.6	1396	629	20
5	1.2	1412	630	10
0	0	1414	—	165

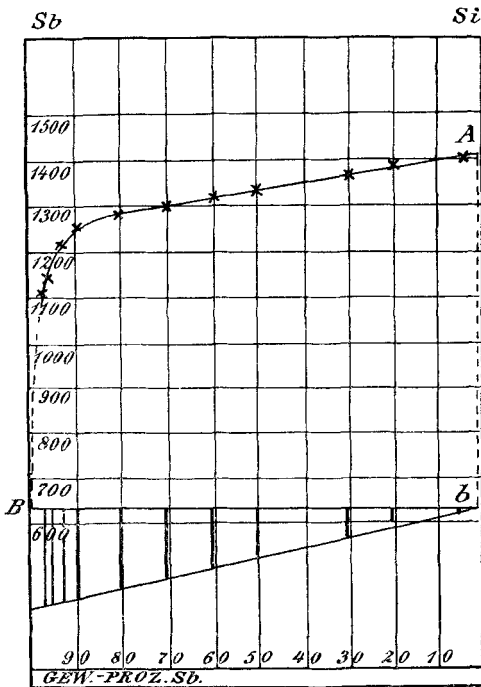


Fig. 6.

ausscheidenden Krystalle sind jedoch nicht reines Si, sondern Si-reiche Mischkrystalle. Das Endglied dieser Reihe von Mischkrystallen enthält etwa 1.0% Sb. Die Zusammensetzung dieses Mischkrystalls wurde in der Weise festgestellt, daß Legierungen mit 1.0% und 2.0% Sb 10 Stunden auf 600° exponiert und nachher mikroskopisch untersucht wurden. Der Regulus mit 1.0% Sb bestand aus großen Polyedern, welche durch sehr feine Linien voneinander getrennt sind. In der Legierung mit

2.0 % Sb war zwischen jenen Krystalliten das Sb deutlich sichtbar.

Die Schmelzkurve selbst fällt langsam von dem Schmelzpunkte des Si mit abnehmendem Si-Gehalt, bis derselbe auf etwa 6% gesunken ist. Nachdem hier eine Temperatur von 1200° erreicht ist, fällt die Schmelzkurve mit abnehmendem Si-Gehalt steil zum Schmelzpunkt des Sb bei 630° ab. Entsprechend diesem steilen Abfall konnten Knicke auf den Abkühlungskurven, welche dem Beginne der Krystallisation der Si-reichen Mischkrystalle entsprechen, nicht festgestellt werden.

Auf den polierten Schliffflächen der Reguli mit 1—95% Si waren auch, ohne vorhergehende Ätzung, makroskopische Si-Nadeln zu sehen. Zum Ätzen diente verdünnte HNO_3 .

In vollkommener Übereinstimmung mit dem Diagramm enthielten alle Legierungen zwischen 0.5 und 99.0% Si die primär ausgeschiedenen Nadeln des Si-reichen Mischkrystalls in einer Grundmasse, die dem Ansehen nach von reinem Sb sich nicht unterscheidet. In einer Legierung mit 0.3% Si waren die Nadeln nicht mehr zu sehen; eine Tatsache, die vielleicht eine sehr beschränkte Löslichkeit des Si in krystallisiertem Sb andeutet. Die Legierung mit 99.0% Si war, wie oben erwähnt, vollkommen homogen.

Wismut-Silicium.

Zur Herstellung der Schmelze dienten reines Bi und das Si, dessen Zusammensetzung S. 19 angegeben ist. Zur Schmelzung wurden immer 3.5 ccm der Mischungen beider Metalle genommen und bis 1500° in Porzellanröhren erhitzt. Ein nicht erheblicher Teil des Bi sublimiert an die kalten Rohrwände, wodurch die Zeitdauer der Haltepunkte bei 263° etwas verkürzt wurde.

Das Hauptresultat dieser Versuche ist in der Feststellung der Tatsache, daß flüssiges Si und Bi beim Schmelzpunkte des Si ineinander nicht löslich sind, denn trotz möglichst gutem Durch-einanderrühren der beiden flüssigen Elemente wurden auf den Abkühlungskurven der Schmelzen verschiedener Gesamtzusammensetzung Haltepunkte nur beim Schmelzpunkte des Si und beim Schmelzpunkte des Bi gefunden. Dementsprechend bestehen die Reguli von 5—98% Bi aus zwei Schichten, von denen die eine aus Si, in dem mikroskopische Einschlüsse von Bi nicht nachweisbar sind,

Tabelle 5.

Gew.- % Bi	Atom- % Bi	Temp. d. Beg. d. Krystallisat. in ° C	Temp. des 1. Haltepunkt. in ° C	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Haltepunkt. in ° C	Zeit in Sekt.
100	100	267	—	—	—	330
99.5	96.5	264	—	—	264	330
99	93.1	—	—	—	263	320
98	87.0	—	1416	10	263	310
97	81.8	—	1413	15	264	310
90	55.1	—	1414	40	263	260
70	24.2	—	1414	85	264	160
50	12.0	—	1414	120	263	130
20	3.3	—	1415	135	264	35
5	0.7	—	1415	150	264	10
0	0	—	1414	165	—	—

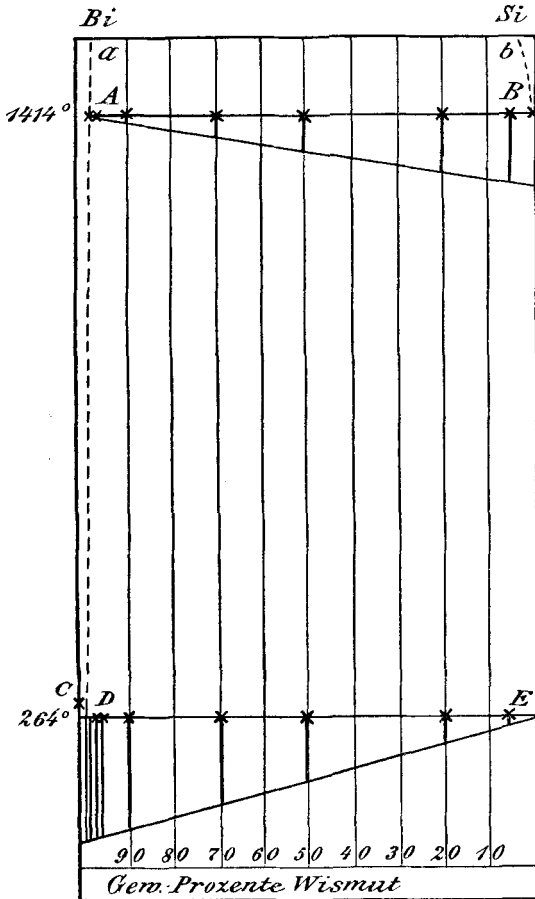


Fig. 7.

besteht. Die andere, schwerere Schicht ist in ihrer Hauptmasse Bi, in welchem lange Si-Nadeln auch makroskopisch deutlich zu erkennen sind. Die Anzahl dieser Nadeln ist nicht sehr groß, sie ist besonders im unteren Teil der schweren Schicht gering und nimmt im oberen Teil entsprechend der Saigerung etwas zu. In Reguli mit 0.8, 0.5 und 0.2% Si sind die charakteristischen Nadeln des Si nicht mehr zu erkennen. Es scheint also, daß Bi in kristallisiertem Zustande etwas Si zu lösen vermag, doch möchte ich das nicht als sicher festgestellt betrachtet wissen, da sich diese

Reguli ihrer Härte nach von reinem Bi nicht wesentlich unterscheiden.

Die von mir gefundene geringe Erniedrigung des Bi-Schmelzpunktes (von etwa 3°) durch Si-Zusatz könnte auch durch eine Beimengung des Si verursacht sein, obwohl Fe und Al, die beiden nachgewiesenen Beimengungen des Si, den Schmelzpunkt des Bi nicht merklich erniedrigen. Die Frage nach der Löslichkeit des Si in Bi bei tieferen Temperaturen bleibt also noch offen. Bei 1414° lösen sich aber nicht mehr als 2.0% Si in Bi.

Wismut-Chrom.

In Tabelle 6 und im Diagramm Fig. 8 sind die den Abkühlungskurven entnommenen Angaben zusammengestellt.

Tabelle 6.

Gew.- % Bi	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sekunden	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sekunden
100	—	—	268	220
99.7	—	—	267	190
97	—	—	268	170
80	1553	10	268	150
50	1551	30	267	100
30	1551	40	—	—
20	1553	55	—	—
0	1553	60	—	—

Schmilzt man Bi und Cr zusammen und läßt die gut durchgerührte Mischung abkühlen, so findet während der Abkühlung bei den mittleren Konzentrationen zweimal ein Halten der Temperatur statt. Diese Punkte liegen bei 1553° und 268°. Merkwürdigerweise stimmt die Temperatur 1553° nicht mit dem Chromschmelzpunkt 1515° überein.

Die gegenseitige Löslichkeit der geschmolzenen Metalle Bi und Cr ist beim Schmelzpunkte des Cr auffallend gering, ihr Betrag kann, als zu gering, nicht angegeben werden. Die thermischen Resultate wurden durch eine analytische und mikroskopische Untersuchung bestätigt. Es konnte weder Cr in der Bi-Schicht noch Bi in der Cr-Schicht analytisch nachgewiesen werden und unter dem Mikroskop waren beide Schichten vollkommen homogen.

Tabelle 7.

Gew.-% Mn	Atom.-% Mn	Temp. d. Beginns der Krystallisation in ° C	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. des 3. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. des 4. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sek.
100	100	1228	—	—	—	—	—	—	—	—
98	99.1	1225	—	—	—	—	—	—	—	—
95	97.6	1209	—	—	—	—	—	—	—	—
90	95.1	1188	990	10	—	—	—	—	—	—
80	89.8	1116	988	35	—	—	—	—	—	—
75	86.7	1075	988	40	—	—	—	—	—	—
70	83.5	1030	990	70	—	—	—	—	—	—
67.5	81.8	1016	989	70	—	—	—	—	—	—
65	80.1	989	—	90	—	—	—	—	—	—
60	76.5	982	—	—	897	20	—	—	—	—
55	72.5	972	—	—	898	30	—	—	—	—
52.5	70.5	967	—	—	899	45	—	—	—	—
50	68.4	950	—	—	896	50	—	—	—	—
48	67.1	934	—	—	897	60	—	—	—	—
47	65.7	928	—	—	896	35	—	—	—	—
45	63.9	890	—	—	—	—	546	10	—	—
40	59.0	861	—	—	—	—	547	40	—	—
36	54.9	846	—	—	—	—	548	55	—	—
34	52.7	830	—	—	—	—	549	70	—	—
32	50.4	810	—	—	—	—	549	85	—	—
30	48.1	798	—	—	—	—	549	70	231	30
23	39.3	742	—	—	—	—	548	70	230	90
16	29.2	671	—	—	—	—	547	60	230	160
10	19.4	595	—	—	—	—	548	25	231	210
7	14.2	538	—	—	—	—	—	—	230	230
5	10.2	532	—	—	—	—	—	—	231	240
2.5	5.3	476	—	—	—	—	—	—	230	265
0.5	1.0	—	—	—	—	—	—	—	231	290
0	0	230	—	—	—	—	—	—	—	—

gesättigte Mischkrystall muß gegen 4 Atomproz. Sn enthalten, denn die Krystallisationsdauer bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen *Bb* wird bei 4 Atomproz. Sn gleich Null. Diese Tatsache wurde auch mikroskopisch bestätigt. Nach 10stündigem Exponieren der Legierungen mit 1, 3, 4, 5 Atomprozent Sn auf 950°, waren die Legierungen mit 1.3 und 4 Atomproz. Sn vollständig homogen,

Die Verbindung SnMn_4 .

Bei 989° , der Temperatur der eutektischen Horizontale Bb , setzen sich die primär ausgeschiedenen Mn-reichen Mischkrystalle b mit der restierenden Schmelze B in eine Verbindung um. Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich wie folgt.

1. Die Zeitdauer der Krystallisation auf der eutektischen Horizontale Bb erreicht mit 90 Sekunden ihren größten Wert für eine Schmelze mit 80.1 Atomproz. Mn.

2. Die Zeitdauer bei 898° verschwindet bei 79.8 Atomproz. Mn.

Aus obigen Bestimmungen erhält man 79.9 Atomproz. Mn als Mittelwert; 80.0 Atomproz. Mn ist aber der Mn-Gehalt der Verbindung SnMn_4 .

Mit dieser Folgerung stimmt die Struktur überein. Nach langsamer Abkühlung besteht eine Legierung mit einem Mn-Gehalt von 80.1 Atomproz. aus Polyedern, zwischen denen man nur sehr feine Linien sehen kann. SnMn_4 ist nicht so spröde wie das Mn und läßt sich gut polieren. Die Farbe der polierten Fläche ist poliertem Stahl ähnlich. Von verdünnten Säuren wird die Verbindung langsamer als Mn und die Mischkrystalle b angegriffen. Ihre Härte ist 4—5.

Die Verbindung SnMn_2 .

Bei 898° , der eutektischen Linie Cc entsprechend, setzen sich die Krystalle der Verbindung SnMn_4 mit der Schmelze C in eine zweite Verbindung um. Die Formel der Verbindung ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

1. Die Krystallisationsdauer auf der eutektischen Horizontale Cc hat ihr Maximum bei 67.1 Atomproz. Mn.

2. Die Krystallisationsdauer bei der Temperatur von Dd (547°) wird zufolge Extrapolation aus den zwischen 19.4 und 63.9 Atomproz. Mn beobachteten Krystallisationszeiten bei 66.4 Atomproz. Mn gleich Null.

Als Mittel aus den beiden Werten erhält man für die Zusammensetzung der Verbindung 66.8 Atomproz. Mn, während ein Mn-Gehalt von 66.66 Atomproz. Mn der Formel SnMn_2 entspricht. Die Verbindung SnMn_2 unterscheidet sich in ihrer Farbe wenig von der Verbindung SnMn_4 . Von verdünnten Säuren wird sie aber viel langsamer angegriffen als die Verbindung SnMn_4 . Ihre Härte ist 3—4.

Die Verbindung $\text{SnMn} (?)$.

Bei der Temperatur 541° , der eutektischen Linie Dd entsprechend, bildet sich eine dritte Verbindung. Diese Reaktion verläuft aber nicht vollständig, sondern ein Teil der Krystalle SnMn_2 wird durch Umhüllung mit der Verbindung $\text{SnMn} (?)$ der Berührung mit der Schmelze D entzogen. Die Folge hiervon ist, daß der eutektische Haltepunkt bei 230° bis 55.0 Atomproz. Mn verfolgt werden konnte. Erhitzt man die Legierungen mit 50, 50.5, 51 und 52 Atomproz. Mn 64 Stunden auf 530° (ca. 20° unterhalb der Bildungstemperatur der Verbindung) und bestimmt darauf die Abkühlungskurven, so wurde nur bei der Legierung mit 50.0 Atomproz. Mn ein kurzer Haltepunkt bei 230° gefunden.

Da erstens die Zeitdauer der Krystallisation bei 530° ihr Maximum bei 50.4 Atomproz. Mn hat und da zweitens das Ende der Horizontalen Aa durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 50.5 Atomproz. Mn reduziert werden konnte, so wäre der fraglichen Verbindung die Formel SnMn zuzuschreiben. Die der Formel SnMn entsprechende Legierung enthielt aber selbst nach 80stündigem Exponieren auf 530° noch erhebliche Mengen der vom Ätzmittel gelbgefärbten Verbindung SnMn_2 , umgeben vom hellen $\text{SnMn} (?)$ und vom dunkelgeätzten Sn (Fig. 6 Taf. I). Die Reaktion ist also, trotz der langen Expositionsdauer, nicht vollständig geworden, daher ist die Formel SnMn nicht sicher erwiesen. Die Verbindung $\text{SnMn} (?)$ ist silberweiß und wird von verdünnten Säuren weniger angegriffen als die Verbindung SnMn_2 .

Von 14.2—0 Atomproz. Mn scheidet sich die Verbindung $\text{SnMn} (?)$ primär aus.

Die Struktur der Legierungen.

Die auf thermischem Wege erhaltenen Resultate wurden durch die mikroskopische Untersuchung im allgemeinen bestätigt. Von 0—50 Atomproz. Mn war das Schleifen der Reguli schwierig, weil dieselben die harten Krystalle der Verbindung $\text{SnMn} (?)$, welche häufig ausbrachen, enthielten. Das Schleifen der Reguli von 50 bis 100 Atomproz. Mn verursacht keine besondere Schwierigkeit. Die Schliffflächen der Reguli von 0—60 Atomproz. Mn wurden mit dem Dampf von konzentrierter HNO_3 , von 60—80 Atomproz. Mn mit FeCl_3 -Lösung und die der Mn-reicheren Legierungen mit verdünnter HNO_3 geätzt.

Von 100—96 Atomproz. Mn bestanden die Legierungen aus

Polyedern von ca. $\frac{1}{4}$ mm Durchmesser. Fig. 1 Tafel IV zeigt die dieser polyedrischen Struktur entsprechende polygonale Zeichnung auf der Schlißfläche des Mn. Auf den Flächen der Polygone sieht man sternförmige Krystalliten, welche wahrscheinlich Beimengungen zuzuschreiben sind. Auf den Schlißflächen der Konglomerate, welche aus Sn-Mn-Mischkrystallen bestehen, fehlen diese sternförmigen Krystalliten.

Auf den Schlißflächen von 96 Atomproz. Mn an tritt ein neues, durch HNO_3 weniger angreifbares Strukturelement auf, dessen Menge bis 80.1 Atomproz. Mn zunimmt, bei welcher Konzentration dieses Element den Regulus erfüllt. In Fig. 2 Tafel IV sieht man die durch Säure angegriffenen Krystalliten der Mischkrystalle *b* umgeben von der Verbindung SnMn_4 . Dieselben Strukturelemente sind auch noch auf Fig. 3 Tafel IV zu erkennen; doch ist die Menge der durch HNO_3 geätzten Mischkrystalle hier, weil wir der Zusammensetzung der Verbindung SnMn_4 sehr nahe sind, verschwindend gering.

Von 80.1—63.9 (von *B*—*C*) krystallisiert primär die Verbindung SnMn_4 , und zwar in plattenförmigen Krystallen. In den gewöhnlich gekühlten Legierungen von 80—63.9 Atomproz. Mn sind diese Krystalle auf allen Schliffen, sogar auf denen mit 66.6—63.9 Atomproz. Mn, sichtbar. Dieselben haben sich also dem Angriff der Schmelze *C* entzogen, obwohl eine Umhüllung der primär ausgeschiedenen Krystalle SbMn_4 durch die Verbindung SbMn_2 hier nicht einzutreten scheint. Nach 24stündigem Exponieren auf 850° (ca. 40° unterhalb der Bildungstemperatur der Verbindung SnMn_2) verschwanden die primär ausgeschiedenen SnMn_4 -Krystalle in den Legierungen von 66.6—63.9 Atomproz. Mn, und in den Legierungen von 66.6—80.1 Atomproz. Mn nahm ihre Menge etwas ab. Fig. 4 Tafel IV gibt die Struktur eines gewöhnlich gekühlten Regulus mit 68.4 Atomproz. Mn, Fig. 5 Tafel IV die Struktur desselben Regulus, welcher 24 Stunden auf 850° erhitzt worden war. Bis auf geringe Reste sind die dunklen, geätzten Krystalle der Verbindung SnMn_4 verschwunden, wodurch die polyedrische Struktur der Grundmasse, in der sie sich befanden, deutlicher hervortritt.

Von 63.9—14.2 Atomproz. Mn zeigten alle in der gewöhnlichen Weise gekühlten Legierungen die vom Ätzmittel gelbgefärbten Krystalle der Verbindung SnMn_2 , umhüllt von der hellen Verbindung SnMn (?) und umgeben von dem dunklen, geätzten Sn, welches in Gegenwart der Verbindung SnMn_2 von HNO_3 dunkelbraun gefärbt wird. Nach Exponieren auf 530° nahm die Menge der hellen Ver-

bindung $\text{SnMn}(\text{?})$ bedeutend zu, besonders in den Legierungen mit 48.1, 50.4 und 52.7 Atomproz. Mn. Keine von den Legierungen ist jedoch homogen geworden.

Von 14.2—0 Atomproz. Mn waren nur die ebenfalls plattenförmigen Krystalle der Verbindung $\text{SnMn}(\text{?})$ in einer Grundmasse des reinen Zinn zu sehen.

Die magnetischen Eigenschaften der Sn-Mn-Legierungen.

Mn und die Mn-reichen Legierungen bis ca. 5 Atomproz. Sn wirken auf eine empfindliche Magnetnadel nicht ein. Mit dem Auftreten der Verbindung SnMn_4 beginnt die Wirkung der Legierungen auf die Magnetnadel und hat bei 80.1 Atomproz. Mn, also bei der Zusammensetzung der Verbindung SnMn_4 , ein Maximum. Mit weiter abnehmendem Mangengehalt nimmt dann die Magnetisierbarkeit schnell ab und verschwindet mit der Verbindung SnMn_2 . Entsprechend der früher erwähnten Tatsache, daß die Verbindung SnMn_4 sich in dem gewöhnlich gekühlten Regulus mit 63.9 Atomproz. Mn noch findet, und daß beim Erhitzen auf 850° 24 Stunden diese Verbindung verschwindet, bemerkt man, daß der gewöhnlich gekühlte Regulus mit 63.9 Atomproz. Mn erheblich stärker magnetisierbar ist als der nochmals erhitzte. Die Reguli von 66 resp. 63 Atomproz. Mn bis 14 Atomproz. Mn besitzen nur eine ganz geringfügige Magnetisierbarkeit, welche offenbar der Verbindung SnMn_2 zukommt, denn diese geringfügige Magnetisierbarkeit verschwindet mit der Verbindung SnMn_2 , da diese Verbindung wegen der Umhüllung von SnMn_2 durch $\text{SnMn}(\text{?})$ sich noch bei 14 Atomproz. Mn findet. Die dritte Verbindung $\text{SnMn}(\text{?})$ ist, wie ihre Komponenten, nicht merklich magnetisierbar. Die Verbindung SnMn_4 verliert bei $115\text{--}119^\circ$ ihre Magnetisierbarkeit vollständig, indem sie sich in eine unmagnetisierbare Form umwandelt. Bei der schwächer magnetisierbaren Verbindung SnMn_2 tritt eine ähnliche Umwandlung bei $260\text{--}265^\circ$ ein. Diese Umwandlungen sind in dem Zustandsdiagramm Fig. 9 durch die Horizontalen $d'b'$ und $i'e'$ für normale Legierungen angedeutet.

Die Legierungen, welche die Verbindung SnMn_4 enthalten, sind nicht nur magnetisierbar, sondern zeigen auch permanenten Magnetismus. Bei diesen polarmagnetischen Legierungen befanden sich Pole am oberen und unteren Ende der Reguli, doch war der Nordpol bald am oberen, bald am unteren Ende derselben.

Mangan und Zinn mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen und bilden drei Verbindungen: SnMn_4 , SnMn_2 und $\text{SnMn}(\text{?})$. Außerdem ist eine Reihe von Mn-reichen Mischkrystallen vorhanden, deren Endglied der gesättigte Mischkrystall mit ca. 4 Atomproz. Sn ist. Die Verbindung SnMn_4 ist polarmagnetisch und die Verbindung SnMn_2 schwach magnetisierbar, während die Verbindung SnMn nicht merklich magnetisierbar ist.

Mn-Pb-Legierungen.

Das Mangan von der S. 2 angegebenen Zusammensetzung wurde mit reinem Blei („Kahlbaum“), in dem keine Verunreinigungen nach-

Tabelle 8.

Gew.- % Mn	Atom- % Mn	Temp. d. Beg. d. Krystallisat. in ° C	Temp. des 1. Haltepunkt. in ° C	Zeit- dauer in Sek.	Temp. des 2. Haltepunkt. in ° C	Zeit- dauer in Sek.
100	100	1228	—	90	—	—
97.5	99.4	1223	1197	20	—	—
95	98.7	1209	1197	30	—	—
92.5	97.9	1206	1198	50	—	—
90	97.1	1198	1198	80	326	10
70	89.8	—	1198	60	325	30
50	79.0	—	1197	40	325	50
30	62.4	—	1198	20	326	90
10	29.5	—	—	—	327	110
0	0	—	—	—	—	125

gewiesen werden konnten, zu je 3.5 ccm in Porzellanröhren zusammengeschmolzen. Erhitzt wurde bis 1500° , wobei ein Anflug auf den kälteren Teilen des Porzellanrohres sich nicht bildete.

Durch Zusatz von Pb wird der Schmelzpunkt des Mn von 1228° (E) bis auf 1197° (D) erniedrigt. Der Gehalt des mit Pb gesättigten Mn wurde auf zwei Wegen in guter Übereinstimmung zu 10.1 Gewichtsproz. Pb bestimmt.

1. Legt man durch den Schmelzpunkt des Mn und die Temperaturen des Beginns der Krystallisation der Schmelzen mit 2.5, 5 und 7.5 Gewichtsproz. Pb eine gerade Linie, so schneidet diese die eutektische Horizontale CD bei 10.3% Pb.

2. Stellt man die Zeitdauer der Krystallisation bei 1197° in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration dar, so findet man die maximale Zeitdauer der Krystallisation bei 10.0% Pb.

Hieraus ergibt sich die Konzentration des Punktes *B* im Mittel zu 10.1% Pb.

Aus den Schmelzen von 0—10% Pb scheiden sich bei Wärmenziehung zuerst Mn-Krystalle aus, indem beim Fallen der Temperatur die Schmelze die Konzentration und Temperatur des Punktes *D*

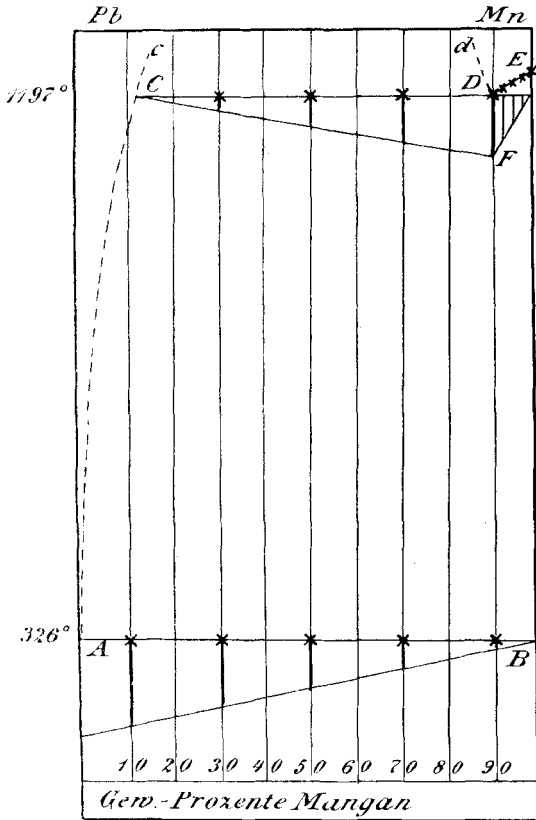


Fig. 10.

annimmt, dann tritt bei weiterer Krystallisation des Mn die Bildung einer zweiten Mn-armen Schicht ein, wodurch das Gleichgewicht vollständig wird und ein Haltepunkt auf den Abkühlungskurven auftritt. In den Schmelzen der Konzentrationen von *D* bis *C* sind dagegen schon zu Beginn der Krystallisation zwei Flüssigkeitsschichten vorhanden. Die Krystallisation beginnt hier in der Mn-reichen Schicht mit 10% Sb bei 1197°. Die Zusammensetzung der Mn-armen Schicht ergibt sich auf Grundlage der Extrapolation aus der Zeitdauer der

Krystallisation zu 88% Pb. Bei 1197° lösen sich also 12% Mn in Pb. Wenn während der Krystallisation des Mn die Mn-reiche Flüssigkeit aufgezehrt wird, beginnt die Temperatur zu fallen und aus der Mn-armen Flüssigkeit scheidet sich das Mn während der Abkühlung bis zum Schmelzpunkt des Pb allmählich vollständig aus. Entsprechend diesem Verlauf der Krystallisation bestehen die Reguli mit 30, 50 und 70% Mn aus zwei Schichten, während in den Reguli von 97.5—90.0% Mn das Zusammenfließen der Bleitropfchen durch die primär gebildeten Mn-Krystalle behindert ist,

und im Regulus mit 10% Mn entsprechend der Zusammensetzung der Mn-armen Schicht (12% Mn) nur eine Schicht vorhanden ist. Die Reguli von 97.5—90% Mn enthalten zwischen Mn-Krystallen, die in überwiegender Menge vorhanden sind, Pb-Krystalliten von außerordentlich verschiedener Größe. Dasselbe gilt für alle Mn-reicheren Schichten. In den Pb-reichen Schichten finden sich in den peripheren Teilen derselben Mn-Kügelchen und im Inneren derselben häufig gut ausgebildete, ziemlich flächenreiche Mn-Krystalle, welche entsprechend der großen Differenz in den spezifischen Gewichten der beiden Metalle eine Neigung zur Saigerung zeigen.

Die Mn-Pb-Legierungen sind nicht magnetisierbar.

Schluss.

Die Hauptresultate dieser Untersuchungen sind in folgender Übersichtstabelle (9) zusammengestellt.

Tabelle 9.

Metallpaar	Mischbarkeit in flüssigem Zustande	Mischbarkeit in festem Zustande	Verbindungen
Sb—Mn	Vollständige	Mischkrystalle von 50—60 Atom-% Mn 65—69 Atom-% Mn	Sb ₂ Mn ₃ SbMn ₂
Sb—Cr	Vollständige	Mischkrystalle von 50—52.5 Atom-% Cr 95—100 Atom-% Cr	Sb ₂ Cr SbCr
Sb—Si	Vollständige	Mischkrystalle von 0—0.3 Gew.-% Si 99.0—100 Gew.-% Si	Keine
Sb—Sn	Vollständige	Mischkrystalle von 0—8.0 Atom-% Sb 50.0—53.0 Atom-% Sb 90.0—100.0 Atom-% Sb	SbSn(?)
Bi—Cr	Mischungslücke von 0—100 Gew.-% Cr	Keine	Keine
Bi—Si	Mischungslücke von 2.0—100 Gew.-% Si	Mischkrystalle von 0—0.8 Gew.-% Si	Keine
Mn—Sn	Vollständige	Mischkrystalle von 96—100 Atom-% Mn	SnMn ₄ SnMn ₂ SnMn(?)
Mn—Pb	Mischungslücke von 12—90 Gew.-% Mn	Keine	Keine

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. TAMMANN für sein Interesse und seine Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1907.



Fig. 1.
10,3 Atomproz. Mn — 89,7 Atomproz. Sb.
180fache Vergröß., geätzt mit FeCl_3 Lösung.

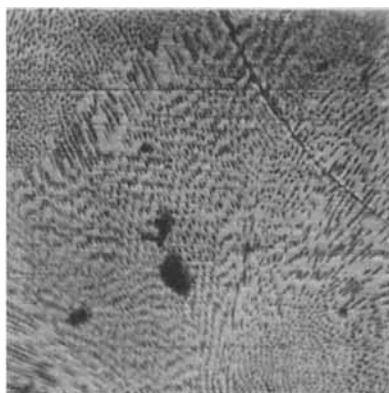


Fig. 2.
17,8 Atomproz. Mn — 82,2 Atomproz. Sb.
180fache Vergröß., geätzt mit FeCl_3 Lösung.

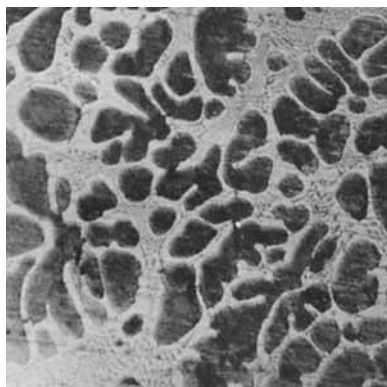


Fig. 3.
35,3 Atomproz. Mn — 64,7 Atomproz. Sb.
70fache Vergröß., geätzt mit FeCl_3 Lösung.

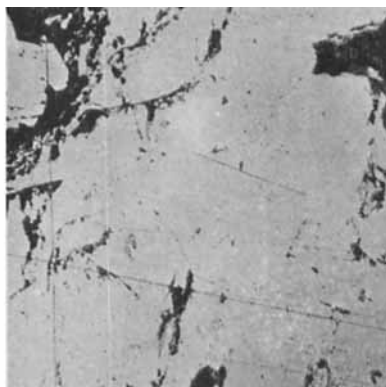


Fig. 4.
60,3 Atomproz. Mn — 39,7 Atomproz. Sb.
70fache Vergröß., geätzt mit FeCl_3 Lösung.

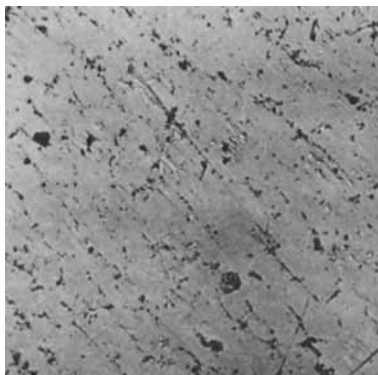


Fig. 5.
66,9 Atomproz. Mn — 33,1 Atomproz. Sb.
70fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3 .

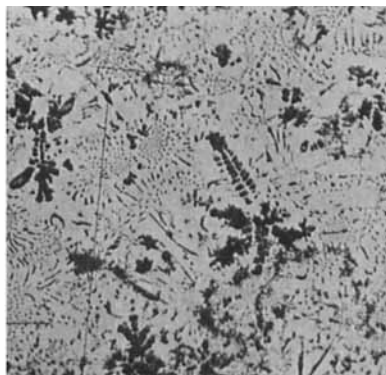


Fig. 6.
74,1 Atomproz. Mn — 25,9 Atomproz. Sb.
70fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3 .

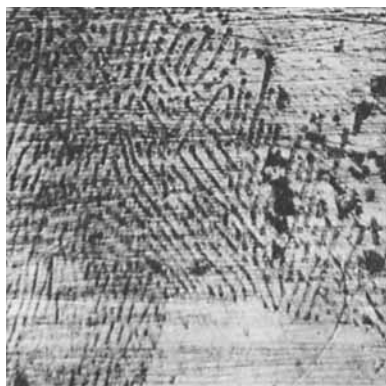


Fig. 1.
2,3 Atomproz. Cr — 97,7 Atomproz. Sb.
180fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3 .

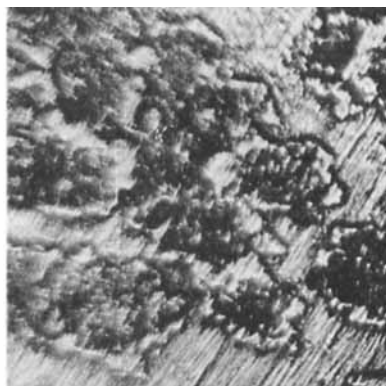


Fig. 2.
20,2 Atomproz. Cr — 79,8 Atomproz. Sb.
180fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3 .

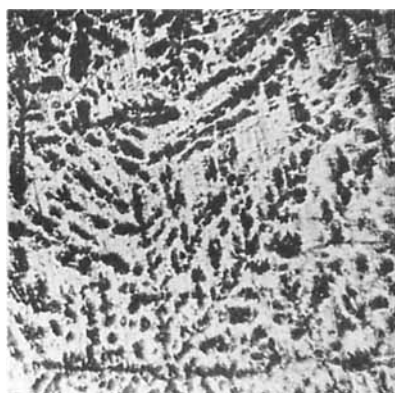


Fig. 3.
20,2 Atomproz. Cr — 79,8 Atomproz. Sb.
24fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3 .

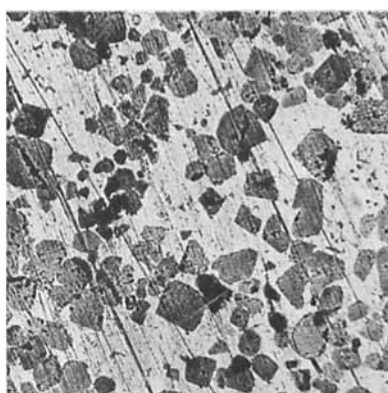


Fig. 4.
20,2 Atomproz. Cr — 79,8 Atomproz. Sb.
60 Stunden auf 660° exponiert.
24fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3 .

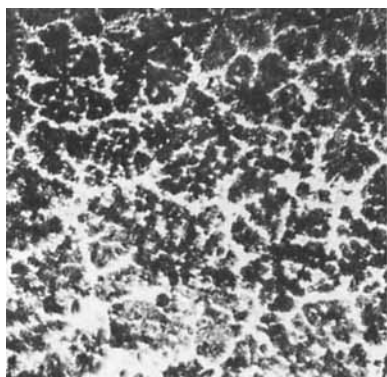


Fig. 5.
36,6 Atomproz. Cr — 63,4 Atomproz. Sb.
24fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3 .

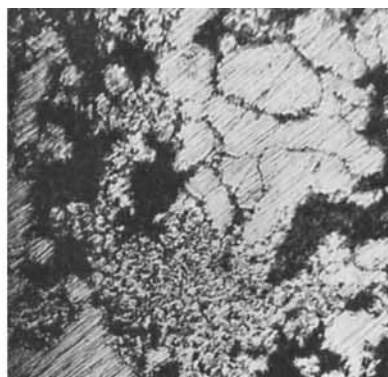


Fig. 6.
77,5 Atomproz. Cr — 22,5 Atomproz. Sb.
180fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3 .

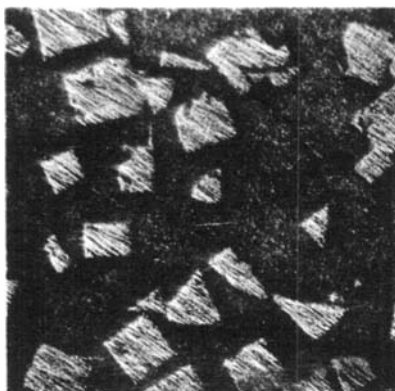


Fig. 1.
14,9 Atomproz. Sb — 85,1 Atomproz. Sn.
70fache Vergröß., geätzt mit verd. HCl.

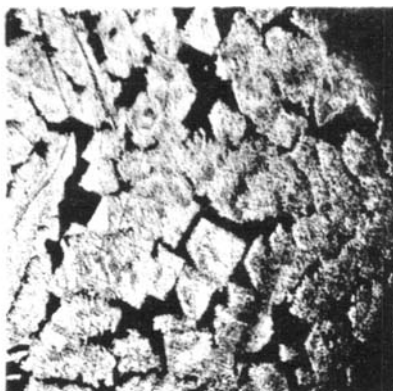


Fig. 2.
39,8 Atomproz. Sb — 60,2 Atomproz. Sn.
24 fache Vergröß., geätzt mit alkoholischer
 FeCl_3 Lösung.



Fig. 3.
49,8 Atomproz. Sb — 50,2 Atomproz. Sn.
24 fache Vergröß., geätzt mit alkoholischer
 FeCl_3 Lösung.

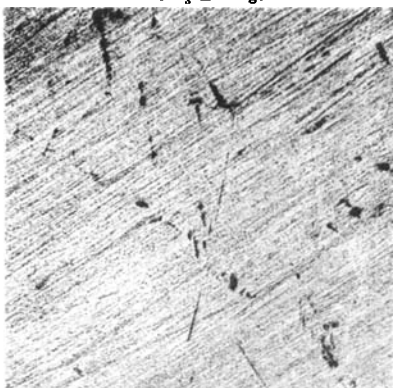


Fig. 4.
49,8 Atomproz. Sb — 50,2 Atomproz. Sn.
36 Stunden auf 400° exponiert, 24 fache Vergr.,
geätzt mit alkoholischer FeCl_3 Lösung.

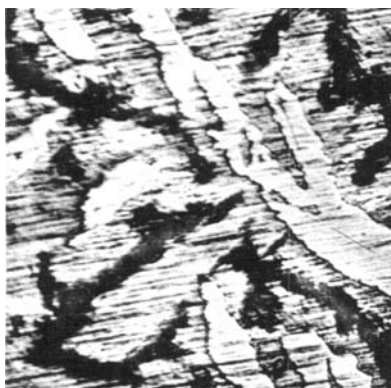


Fig. 5.
59,8 Atomproz. Sb — 40,2 Atomproz. Sn.
70fache Vergröß., geätzt mit alkoholischer
 FeCl_3 Lösung.



Fig. 6.
59,8 Atomproz. Sb — 40,2 Atomproz. Sn.
36 Stunden auf 400° exponiert, 24 fache Vergr.,
geätzt mit alkoholischer FeCl_3 Lösung.

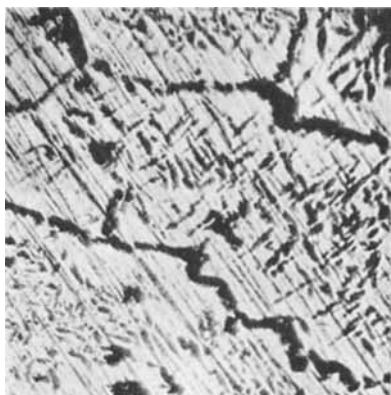


Fig. 1.
Mangan. 180fache Vergröß.,
geätzt mit verd. HNO_3 .

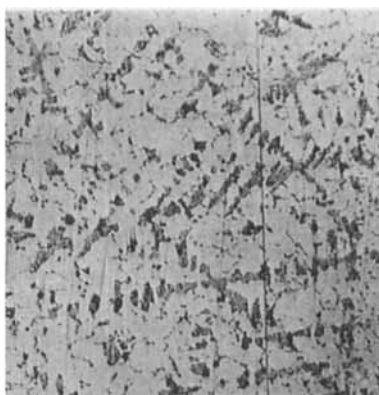


Fig. 2.
83,5 Atomproz. Mn — 16,5 Atomproz. Sn.
70fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3 .

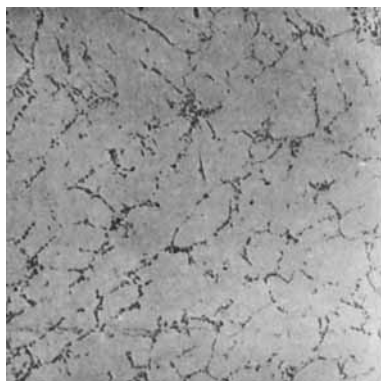


Fig. 3.
80,1 Atomproz. Mn — 19,9 Atomproz. Sn.
70fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3 .

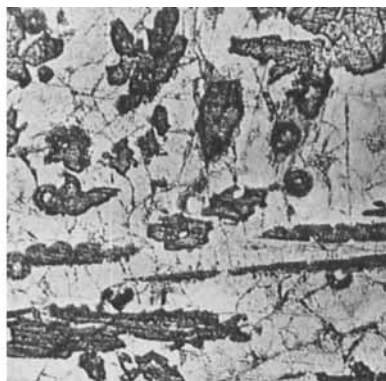


Fig. 4.
68,4 Atomproz. Mn — 31,6 Atomproz. Sn.
70fache Vergröß., geätzt mit FeCl_3 Lösung.

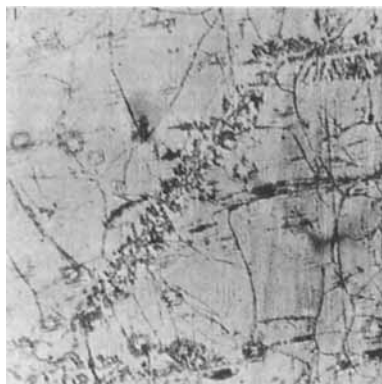


Fig. 5.
68,4 Atomproz. Mn — 31,6 Atomproz. Sn.
24 Stunden auf 850° exponiert.
70fache Vergröß., geätzt mit FeCl_3 Lösung.



Fig. 6.
50,4 Atomproz. Mn — 49,6 Atomproz. Sn.
80 Stunden auf 530° exponiert.
70fache Vergröß., geätzt mit HNO_3 Dampf.