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

LXX.

Über Magnesium-Siliciumlegierungen.

Von

R. VOGEL.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Das chemische Verhalten von Silicium zu Magnesium wurde zuerst im Jahre 1858 von FR. WÖHLER¹ untersucht. Derselbe erhielt durch Erhitzen von Natrium, Chlormagnesium, Fluorsiliciumnatrium und Chlornatrium kleine oktaedrische Krystalle von der Zusammensetzung Mg_4Si_3 . Im Verfolg der WÖHLERSchen Arbeit gelangte GEUTHER,² durch Erhitzen von Fluorsiliciumnatrium mit Magnesium und nachfolgender Entfernung des überschüssigen Magnesiums durch Salmiaklösung zu einem Körper von der Zusammensetzung Mg_5Si_3 . C. WINKLER,³ welcher Legierungen von der Zusammensetzung Mg_5Si_3 und Mg_2Si durch Erhitzen inniger Gemenge von Silicium- und Magnesiumpulver im H-Strom darstellte, hält Mg_2Si für die eigentliche, reine Verbindung, Mg_5Si_3 dagegen für ein Gemenge mit freiem Silicium. Auf dem Wege der Rückstandsanalyse gelang es endlich neuerdings PAUL LEBEAU und ROBERT BOSSUET,⁴ aus überschüssigem Magnesium die Verbindung Mg_2Si zu isolieren.

Die Existenz einer einzigen Verbindung zwischen Magnesium und Silicium von der Formel Mg_2Si wird, wie hier vorausgeschickt sei, durch das im folgenden beschriebene Zustandsdiagramm der Magnesium-Siliciumlegierungen bestätigt.

¹ *Ann. Chem. Pharm. Lieb.* **107** (1858), 113.

² *Journ. prakt. Chem.* **95**, 424.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23** (1890), 2642.

⁴ *Compt. rend.* **146** (1908), 282.

Bei den Versuchen, Mg-Si-Legierungen darzustellen, machte sich vor allem die Schwierigkeit geltend, Schmelzgefäße zu finden, welche bei Temperaturen von 1000° an aufwärts, wie sie zur völligen Auflösung des Siliciums im Magnesium angewandt werden mußten, nicht mit der Schmelze reagierten. Schmelzgefäße aus Magnesia erwiesen sich oberhalb 900° wegen ihrer Porosität als ungeeignet, denn die dünnflüssigen Schmelzen wurden von den Rohrwandungen stark aufgesogen und es bildeten sich trotz Überleiten von Wasserstoff, der den Luftstickstoff nicht abzuhalten vermochte, beträchtliche Mengen von Magnesiumnitrid; wurde die so erhaltene Legierung mit Wasser angefeuchtet, so zerfiel sie unter heftiger Erhitzung und Entwicklung von Ammoniak in ein graues Pulver. Versuche mit schwer schmelzbaren Glasrohren, welche sich zur Darstellung von Magnesiumlegierungen, die nicht höher als 800° erhitzt zu werden brauchen, gut bewährt haben, waren bei der hier erforderlichen Temperatur von mindestens 1000° aussichtslos. Daher wurden die Legierungen zunächst in Porzellanröhren hergestellt und ihre Abkühlungskurven bestimmt. Bei vorwiegendem Siliciumgehalt der Legierungen gelang dies ohne große Schwierigkeit, während mit wachsendem Magnesiumgehalt das Porzellan so heftig angegriffen wurde, daß die meisten Versuche infolge Auslaufens der Schmelze oder Zerstörung des Thermoelementes mißlangen. Bei Darstellung der magnesiumreicheren Legierungen wurde bei etwa 1000° ein vielleicht von der Bildung der Verbindung herrührendes schnelles Ansteigen der Temperatur, sowie ein eigentümlich brodelndes Geräusch bemerkt, während dessen meist das dünnwandige Porzellanschutzhrohr des Thermoelementes und dieses selbst zerstört wurde. Analysen ergaben, daß der Siliciumgehalt dieser in Porzellanrohren hergestellten Legierungen um 10–16% gestiegen war, was sich aus der reduzierenden Wirkung des Magnesiums auf das Porzellan erklärt. In der Tat war die Wandung der Porzellan-schmelzhöhre bis auf eine äußere Schicht in eine dunkle, dem Silicium ähnliche Masse verwandelt. Erhitzt man ferner Magnesium mit zerkleinerten Porzellanstücken in einem Kohlerohr auf 1000° , so findet man bei mikroskopischer Betrachtung der Schlifffläche des so erhaltenen Regulus die im Magnesium zerstreut liegenden dunklen Porzellanreste umlagert von den bläulichen Krystallen der Verbindung Mg_2Si . Um festzustellen, daß die gebildeten Krystalle tatsächlich die genannte Verbindung und nicht etwa ein durch Erhitzen des Magnesiums im Kohlerohr entstandenes Carbid sind,

wurde Magnesium mit feingepulverter Zuckerkohle in einem Kohlerohr auf 1000° erhitzt und die Schmelze mit einem Kohlestab durchgerührt. Nach dieser Behandlung entwickelte das Magnesium mit Säuren allerdings Geruch nach Kohlenwasserstoffen, was auf Carbidbildung schliessen läßt, dagegen waren der Schmelzpunkt des Magnesiums und das Aussehen der Struktur durchaus unverändert, ein neues Strukturelement hatte sich nicht gebildet.

Die Si-Mg-Gemische wurden daher jetzt in Kohlerohren zusammengeschmolzen und es gelang, Legierungen darzustellen, deren Zusammensetzung mit der nach der Einwage der Metalle zu erwartenden bis auf einen durchschnittlichen Fehler von $\pm 1\%$ übereinstimmte. In das Kohlerohr wurde zuerst das Magnesium in Form eines gerade hineinpassenden zylinderförmigen Stückes eingeführt und das Silicium in linsengroßen Stücken daraufgelegt. Die Anwendung von Silicium in Form von Pulver oder kleinen Kryställchen erwies sich als ungeeignet und gefährlich, da, vielleicht infolge oberflächlicher Oxydation des Siliciums, seine Vereinigung mit Magnesium erst bei höherer Temperatur und dann sehr heftig erfolgte, wobei es wiederholt vorkam, daß die Schmelze umhergeschleudert wurde und mit blendendem Licht verbrannte. Die Legierungen von je 10 g Gewicht wurden unter einer H-Atmosphäre entsprechend ihrem Gehalt an Silicium schnell auf etwa 1000 bis 1500° erhitzt. Bei Versuchen mit magnesiumreichen Legierungen wurde das Schutzrohr des Thermoelementes beruht und dasselbe erst nach begonnener Abkühlung, kurz vor dem Beginn der Krystallisation in die Schmelze eingetaucht, da auch die Rufschiicht das Porzellanrohr nur kurze Zeit vor der Zerstörung durch die Schmelze schützt. Der Verlauf der Abkühlung der Legierungen wurde von 50 — 100° oberhalb des Beginns der Krystallisation (vgl. Fig. 1) bis 500° verfolgt. Die Temperaturen sind mit Hilfe des Antimon- und Goldschmelzpunktes auf die Skala des Luftthermometers bezogen.

Das zu den Versuchen verwandte Silicium war leider sehr unrein, nach einer Analyse des Herrn Dr. TAMARU enthielt dasselbe 6% Eisen und 1.7% Aluminium. In Tabelle 1, welche die den Abkühlungskurven entnommenen Daten enthält, und in dem Zustandsdiagramm der Silicium-Magnesiumlegierungen Fig. 1 sind die Konzentrationen der mit diesem unreinen Silicium hergestellten Legierungen nicht weiter korrigiert. In Fig. 2 beziehen sich die mit Kreuzen bezeichneten Beobach-

tungen auf Legierungen, welche mit diesem unreinen Silicium dargestellt wurden. Die mit Kreisen bezeichneten Punkte wurden bei Verwendung von reinem 99.2 %igem Si gefunden.

Tabelle 1.

Mg-Gehalt der Legierungen in Gewichtsproz.	Temperatur des Beginns der Krystallisation	Temperaturen der eutektischen Krystallisation	Krystallisationszeiten in Sekunden
0	1408° Smp. d. Siliciums		130
10	1335	946°	45
30	1148	945	90
40	985	950	160
48	990	950	110
⊙ 50	1049	969	90
53	1067	950	40
58	1079	948	30
63	1090	—	75
⊙ 63	1102 Smp. c. Verb. Mg ₂ Si		70
75	1052	645	25
⊙ 81	982	658	45
85	928	642	50
90	963	645	60
95	688	645	60
98	655	646	30
99	658	646	20
100	661 Smp. c. Magnesiums		100

⊙ Mit reinem Silicium.

Wie das Diagramm zeigt, lösen sich Magnesium und Silicium in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen und es krystallisiert aus den homogenen Schmelzen zwischen 42 und 96% Magnesium eine chemische Verbindung von der Formel Mg₂Si. Die Verbindung krystallisiert sowohl mit Silicium als auch mit Magnesium eutektisch. Die Konzentrationen *B* und *D* der reinen Eutektika Si-Mg₂Si und Mg₂Si-Mg liegen bei 42 bzw. 96% Magnesium. Mischkrystalle treten in den Mg-Si-Legierungen nicht auf, denn die eutektischen Zeiten verschwinden erst bei den reinen Komponenten und auch die Struktur der Legierungen bietet dafür keinerlei Anhaltspunkte. Die Formel Mg₂Si der Magnesium-Siliciumverbindung ergibt sich aus folgenden Umständen. 1. Die Schmelzkurve hat im Punkte *C* bei 63 ± 1% ein Maximum. 2. Die Eutektika *B* und *D* werden

zufolge Extrapolation der eutektischen Zeiten, bei 63 bzw. 64% Mg Null. Hieraus folgt für die Konzentration der reinen Verbindung

Fig. 1. Zustandsdiagramm der Magnesium-Siliciumlegierungen.

ein Mittelwert von 63.33% Mg, während die Formel Mg₂Si 63.17 Mg verlangt. Zur Kontrolle wurde die Verbindung und

einige benachbarte Konzentrationen mit reinem, 99.2% igem Silicium, welches auf aluminothermischem Wege bereitet und gereinigt wurde, dargestellt. Diese Versuche ergaben, daß die Temperaturen des Beginnes und des Endes der Krystallisation bei Verwendung von reinem Silicium ein wenig höher liegen (im Diagramm Fig. 1 durch kleine Kreise bezeichnet). Im übrigen bestätigen sie die vorstehend mitgeteilten Resultate.

Die mit reinem Silicium dargestellte Verbindung Mg_2Si schmilzt bei 1102°. Sie stellt ein leicht zerbröckelndes Konglomerat glänzender blafsblauer Krystalle dar; dieselben sind ziemlich hart und sehr spröde. An der Luft laufen sie, auch beim Erhitzen, nicht an; von konzentrierter H_2SO_4 und HNO_3 wird sie nur langsam, schneller von den verdünnten Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff angegriffen. Salzsäure dagegen, besonders konzentrierte, zersetzt die Silicidkrystalle anfangs stürmisch unter Entwicklung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff, darauf läßt die Reaktion bald nach und wird erst beim Erwärmen wieder lebhafter; die nun aufsteigenden Gasblasen entzünden sich nicht mehr. Legierungen, welche außer der Verbindung überschüssiges Magnesium enthalten, entwickeln mehr, solche mit überschüssigem Silicium weniger selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff.

Die Struktur der Legierungen.

Schon mit bloßem Auge kann man auf den ungeätzten Schliffflächen der siliciumreichen Legierungen die charakteristischen makroskopischen Siliciumnadeln erkennen, welche von den bei zunehmendem Magnesiumgehalt auftretenden oktaedrischen Silicidkrystallen deutlich verschieden sind. Obgleich die Schmelzen zur Verhütung von Oxydation nicht gerührt worden waren, erwiesen sich alle Reguli als vollständig durchmischt.

Unter dem Mikroskop gewahrt man zwischen 0—42% Mg mit wachsendem Magnesiumgehalt eine abnehmende Menge bräunlicher, primär ausgeschiedener Siliciumkrystalle, umgeben von einer wachsenden Menge des Eutektikums B, welches aus bräunlichen Silicium- und bläulichen Silicidlamellen besteht. Fig. 1 (Tafel I) veranschaulicht das Aussehen der Struktur in diesem Gebiet an einer Legierung mit 30% Mg. Die Schlifffläche ist, um schärfere Kontraste zu erhalten, mit verdünnter Salzsäure geätzt, wobei die großen, primären Siliciumkrystalle, sowie die Siliciumpartikel im

Eutektikum nicht angegriffen wurden, während der aus der Verbindung bestehende Teil des Eutektikums sich schwarz färbte.

Von 42—96% Mg müssen die Legierungen die primär ausgeschiedene Verbindung Mg_2Si enthalten, von 42—63% Mg, umgeben von dem Eutektikum *B*, von 63—96% Mg von dem Eutektikum *D*. Ätzt man die Schlitze zwischen 42 und 63% Mg mit verdünnter Salzsäure, so erkennt man in der Tat (vergl. Fig. 2 Tafel I) das bereits in Fig. 1 gezeigte Eutektikum *B*, in welchem hier dunkel geätzte primär ausgeschiedene Krystalle der Verbindung Mg_2Si eingebettet liegen. Fig. 3 Tafel I zeigt eine andere, nicht geätzte Stelle desselben Schliffes. Hier erscheint umgekehrt die Verbindung heller und die in Fig. 2 hellen Siliciumlamellen dunkler. Bei 63% Mg, also nahe der reinen Verbindung Mg_2Si (welche 63,17% erfordert) ist das Eutektikum *B* nicht mehr zu erkennen und eine Legierung von dieser Zusammensetzung, welche praktisch die reine Verbindung darstellt, besteht fast ausschließlich aus einem lockeren Konglomerat großer Silicidkrystalle. Vgl. Fig. 4 Tafel I.

Zwischen 63 und 96% Mg scheidet sich zum Schluss der Krystallisation das aus der Verbindung und Magnesium bestehende Eutektikum *D* aus. Bei geringerem Siliciumgehalt krystallisiert die Verbindung in Form von Skeletten, welche sich ohne Anwendung eines Ätzmittels deutlich von dem hellgelben Grunde des Eutektikums *D* abheben. Die Kontraste werden schärfer, wenn man die Schlitze durch Einwirkung von Salzsäuredämpfen ätzt. Das vorher hellere Eutektikum *D* färbt sich dabei dunkler als die Silicidkrystalle und letztere erscheinen hell auf dunklerem Grunde. Die so behandelte Schlifffläche einer Legierung mit 75% Mg hat das in Fig. 5 Tafel I wiedergegebene Aussehen. Der Aussage des Diagramms entsprechend sieht man eine überwiegende Menge heller, regelmäßig gelagerter Silicidkrystalle. Die Granulation des sie umgebenden Eutektikums *D* wird nicht durch Partikel seiner beiden Bestandteile, sondern durch Ätznäpfchen hervorgerufen. Auf der nicht geätzten Schlifffläche einer Legierung mit 90% Mg, welche nach dem Diagramm nur wenig primär ausgeschiedene Verbindung enthält, sieht man, wie Fig. 6 Tafel I zeigt, große dunkle primär ausgeschiedene Silicidskelette, umgeben von dem Eutektikum *D*, dessen Grundmasse reines Magnesium ist und welches zahlreiche kleine Silicidskelette enthält.

In den magnesiumreichsten Legierungen mit 96—100% Mg

findet man das Magnesium als primäre Ausscheidung, umgeben von dem oben beschriebenen Eutektikum *D*.

Silicium verhält sich zu Magnesium ganz ähnlich wie die Elemente derselben natürlichen Gruppe Zinn und Blei, und zwar erstreckt sich diese Analogie nicht nur auf die Formeln der Verbindungen, welche der Vierwertigkeit des Siliciums entsprechen, sondern die Zustandsdiagramme der binären Systeme Mg-Si, Mg-Sn und Mg-Pb sind einander außerordentlich ähnlich.

Herrn Prof. TAMMANN sage ich für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen besten Dank.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1908.