

XXX.

Über die Verbindungen des Mangans mit Silicium.

Von

FR. DOERINCKEL.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Trotz der technischen Schwierigkeiten, die eine Untersuchung von Mangan-Siliciumlegierungen bietet, widmete ihnen schon ziemlich früh eine grössere Anzahl von Forschern ihre Aufmerksamkeit. BRUNNER¹ hatte bei der Reduktion eines Gemisches von Manganchlorid und Calciumfluorid mittels Natrium, die er im hessischen Tiegel vornahm, ein Mangan erhalten, das sich durch seine Luftbeständigkeit von dem DEVILLES unterschied, und WÖHLER² hatte erkannt, daß diese Verschiedenheit durch einen Siliciumgehalt, der bis zu 6 % betrug, hervorgerufen wurde. WÖHLER suchte nun das Silicium im Mangan anzureichern, indem er Gemische von Manganchlorid mit Fluoriden der Alkalien bei Gegenwart von Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure mittels Natrium reduzierte und erhielt hierbei ein Produkt, dessen Siliciumgehalt bis zu 13 % betrug.

WARREN³ erhielt Mangan-Siliciumlegierungen durch Erhitzen eines beliebigen Manganoxyds mit überschüssigem graphitartigen Silicium.

Schon früher hatte SEFSTRÖM⁴ darauf hingewiesen, daß man durch Reduktion eines Gemisches von Manganoxyden und Kieselsäure mittels Kohle eine 8–10 % Silicium enthaltende Legierung erhält.

¹ *Pogg. Ann.* **101** (1857), 264.

² *Ann. Chem. u. Pharm.* **106** (1858), 54.

³ *Chem. News* **78**, 318.

⁴ *J. B. Berzelius* **10**, 123.

VIGOUROUX¹ nahm auf Grund von Rückstandsanalysen die Existenz der Verbindung SiMn_2 an, die sich beim Zusammenschmelzen der Elemente oder des Siliciums mit Manganoxyd und einem Reduktionsmittel im elektrischen Lichtbogen bilden soll. Er extrahierte die Reguli nacheinander mit kochendem Wasser, verdünnter Salzsäure und Flußsäure und erhielt einen der oben angegebenen Formel entsprechenden Rückstand. Es gelang ihm auch, die genannte Verbindung durch Reduktion eines Gemisches von Kieselsäure und Manganoxyd mittels Aluminiumpulver² darzustellen und ihre Kristalle durch Behandeln des so erhaltenen Produktes mit verdünnter Salzsäure und Flußsäure zu isolieren.

Bei der Reduktion von Kieselsäure, Manganoxyduloxyd und Kalk mittels Kohle im elektrischen Lichtbogen erhielt DE CHALMOT³ ein Produkt, dem er die Formel Si_2Mn zuschreibt, das er aber nicht rein darstellen konnte. TROOST und HAUTEFEUILLE⁴ schlossen auf die Existenz von stabilen, den Mangankarbidern ähnlichen Mangansiliziden, weil die Komponenten sich unter Wärmeentwicklung vereinigen; die Lösungswärme der Legierungen ist kleiner als die ihrer Komponenten.

In den Rückständen des Roheisens fanden CARNOT und GOUTAL⁵ nach Einwirkung verdünnter Schwefelsäure ein Mangansilizid der Formel MnSi ; wenigstens hatte eine gröfsere Anzahl von Analysen annähernd diese Formel ergeben, doch war es auch ihnen nicht gelungen, das genannte Silizid rein zu erhalten.

Endlich nahm P. LEBEAU⁶ eine Reihe von Untersuchungen über Mangan-Siliciumlegierungen vor, um auf Grund von Rückstandsanalysen die Frage, ob bzw. welche Verbindungen beide Elemente miteinander eingehen, zu beantworten. Die Reguli, deren Rückstände er untersuchte, stellte er auf verschiedene Weise dar:

1. Durch Zusammenschmelzen eines Gemisches von Kupfer, Silicium und Mangan.

2. Durch Reduktion von Kalium-Siliciumfluorid und Manganoxyduloxyd mittels Natrium bei Gegenwart von Kupfer.

¹ *Ann. chim. phys.* [7] **12** (1896), 153.

² *Compt. rend.* **141** (1905), 722.

³ *Am. Chem. Journ.* **18** (1898), 536.

⁴ *Ann. chim. phys.* [5] **9** (1876), 63. 69.

⁵ *Ann. des Mines* [9] **18** (1900), 271.

⁶ *Compt. rend.* **136** I (1903), 89, 231; *Bull. Soc. Chim.* [3] **29** (1903), 135; *Ann. Chim. Phys.* [8] **1** (1904), 553.

3. Liefs er Kupfer-Siliciumlegierungen auf metallisches Mangan, bzw. auf Manganoxyd bei Gegenwart eines Reduktionsmittels einwirken und

4. liefs er Kupfer-Manganlegierungen auf Silicium einwirken.

Die Reguli wurden gepulvert und abwechselnd mit verdünnter Salpetersäure und Sodalösung behandelt, bis er einen unter dem Mikroskop homogen erscheinenden Rückstand erhielt, den er analysierte. Auf Grund seiner Untersuchungen gibt er die Existenz dreier Mangan-Siliciumverbindungen an: Mn_2Si , MnSi , MnSi_2 .

Die Existenz von Mangan-Siliciumverbindungen war bis jetzt lediglich auf Grund von Rückstandsanalysen angenommen worden; diese allein jedoch sind nicht imstande, eine völlige Aufklärung dieser Frage zu geben, deshalb unternahm ich auf Grund thermischer Analyse die Ausarbeitung eines Zustandsdiagrammes der Mangan-Siliciumlegierungen.

Der Ausführung der Schmelzversuche stellten sich mannigfache Schwierigkeiten in den Weg. Zunächst greifen Mangan und Silicium im geschmolzenen Zustand Porzellan stark an, so daß stets das Porzellanschutzhrohr des Thermoelements mit Platinfolie und Magnesia¹ geschützt werden mußte. Durch diesen Schutz des Thermoelementes wird der Wärmeaustausch stark erschwert und die Knick- und Haltepunkte werden undeutlicher. Eine weitere Schwierigkeit bot die Frage, wie die Schmelzen gegen Oxydation zu schützen seien. Kohlensäure wurde nicht benutzt, um die Bildung von Karbiden bzw. Oxyden auszuschließen. Es blieb die Wahl zwischen Wasserstoff und Stickstoff. Von der Verwendung des Wasserstoffes wurde Abstand genommen, weil er bei hohen Temperaturen leicht die Schutzwand des Thermoelementes durchdringt und die Angaben desselben beeinflusst. Es blieb nur der Stickstoff übrig, der zwar bei hohen Temperaturen mit Mangan und Silicium Verbindungen bilden soll; doch konnte ich trotz wiederholter Versuche in keinem Regulus Stickstoff nachweisen.

Von 0—45 % Siliciumgehalt wurde mit konstantem Gewicht: 20 g, von 50—100 % Silicium mit konstantem Volum von 5 ccm gearbeitet. Letztere Maßregel erwies sich wegen des geringen spezifischen Gewicht des Siliciums als notwendig. Der Gewichtsverlust der Reguli beim Schmelzen betrug bei einer Gesamtmenge von 20—13.3 g der Mischungen im Durchschnitt 0.12—0.17 g

¹ Vergl. LEVIN und TAMMANN, Über Mangan-Eisenlegierungen, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 136.

und überstieg nie 0.45 g. Die letzteren größeren Verluste sind darauf zurückzuführen, daß die Legierungen sehr fest an den Wänden des Porzellanrohres haften und sich nur schwer völlig davon ablösen lassen. Zur Kontrolle, ob beim Schmelzen eine Konzentrationsänderung eingetreten war, wurden die Reguli von 20%, 35% und 70% Siliciumgehalt analysiert, die beiden ersteren zeigten einen Manganverlust von 0.15% bzw. 0.17%, der letztere einen Siliciumverlust von 0.28%. Da die gefundenen Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, wurde eine Korrektur der Konzentrationen weder in der folgenden Tabelle noch im Diagramm vorgenommen, die Angaben beziehen sich auf die eingewogenen Mengen. Als Material wurde nach GOLDSCHMIDTSchem Verfahren dargestelltes Mangan und käufliches Silicium, zu einer großen Anzahl von Kontrollversuchen auch „chemisch reines Silicium“ von E. DE HAËN verwandt; letztere Schmelzen sind in der Tabelle und im Diagramm auf der Konzentrationsachse durch ein Kreuzchen bezeichnet.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien ist durch folgende Analysen gegeben:

Mangan nach GOLDSCHMIDT:¹

Mn	= 99.4 %
Fe	= 0.13 %
Cu	= 0.01 %
SiO ₂	= 0.43 %.

Käufliches Silicium: „chemisch reines“ Silicium von E. DE HAËN:²

Si	= 98.07 %	Si	= 98.86 %
Fe	= 0.95 %	Fe	= 0.42 %
Al	= 0.39 %	Al	= 0.10 %
Rückstand	= 1.27 %	Rückstand	= 0.57 %.

Für jede Konzentration wurden zwei Abkühlungs- und eine Erhitzungskurve aufgenommen. Die Temperatur der Knick- und Haltepunkte und die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation wurden in der gleichen Weise aus den Erhitzungs- und Abkühlungskurven berechnet wie W. GUERTLER und G. TAMMANN³ es in der Arbeit

¹ Vergl. die oben zitierte Arbeit von LEVIN und TAMMANN über Mangan-Eisenlegierungen.

² Vergl. GUERTLER und TAMMANN, Die Silicide des Nickels, *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 93.

³ *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 207.

Tabelle.

Gehalt an Si in Gewichts- Proz.	Temperatur des Beginns der Kristallisation	Temperatur der eutektischen Kristallisation	Zeitdauer der eutekt. Kristallisation beim Erhitzen, beim Abkühl. gefunden	Erhitzungs- geschwindigkeit pro Sekunde	Abkühlungs- geschwindigkeit pro Sekunde	Zeitdauer der eutekt. Kristallisation berechnet	Intervall
0	1244				1.6		47
3.0	1198				1.3		82
6.0	1185				1.0	100	
10.0	1174	1085	50	1.5	1.1	68	
15.0	1174	1080	40	0.6	1.0	22	
+17.5	1230	1086	20	1.7	0.8	16	
20.0	1287	1060					
+22.5	1316						
+25.0	1306	1230	10		0.8	8	
+27.5	1295	1224	20		0.7	14	
30.0		1250	140	1.2	1.2	180	
+32.5		1261	150	1.1	0.9	150	
+34.05	1280						
35.0	1275						
51.1							
56.3	1215	1140	70	0.9	0.6	62	
61.3	1165	1145	70	1.6	0.7	112	
66.0		1127	110	1.3	0.8	146	
70.3		1145	80	1.3	0.8	95	
74.4	1246	1123	210	0.4	0.3	77	
81.9	1323	1141	180	0.4	0.6	63	
88.6	1388	1143	40	1.2	0.9	46	
90.0	1430	1143	30	1.3	0.9	37	
94.6	1480						
100.0	1458						

„über die Legierungen des Nickels und Kobalts mit Eisen“ beschrieben haben.

Die Resultate der thermischen Analyse sind in der Tabelle auf S. 121 und dem folgenden Diagramm wiedergegeben. Die Temperaturen sind mit Hilfe des Gold- und Nickelschmelzpunktes auf die Skala des Luftthermometers bezogen.

(Siehe Figur, S. 123.)

Der Schmelzpunkt des Mangans wurde in guter Übereinstimmung mit HERAEUS¹ und LEVIN und TAMMANN² zu 1244° bestimmt. Auf Zusatz von wenig Silicium wird der Schmelzpunkt des Mangans erniedrigt, aus der Schmelze scheidet sich aber nicht reines Mangan, sondern eine Reihe von Si-haltigen Mischkristallen aus. Der gesättigte Mischkristall dieser Reihe enthält 10 % Silicium. Die Existenz dieser Mischkristalle wird durch folgende Tatsachen bewiesen: Erstens findet man auf den Abkühlungskurven von 3 % und 6 % Siliciumgehalt deutliche Kristallisationsintervalle, und zweitens bestätigt auch die Struktur der betreffenden Schliffe diese Annahme.

Das nach dem GOLDSCHMIDTSchen Verfahren dargestellte Mangan besitzt trotz der Geringfügigkeit der Beimengungen merkwürdigerweise keine homogene Struktur. Auf Fig. 1 sieht man die mit verdünnter Flußsäure geätzte Schlifffläche des Mangans. Die hier sichtbare Struktur ist wohl folgendermaßen zu deuten: Zu Beginn der Kristallisation schied sich fast reines Mangan aus, während die geringen Beimengungen von Eisen und Silicium sich in der Schmelze anreicherten und mit derselben zusammen in Form von Mischkristallen kristallisierten. Den an Silicium und Eisen reicheren Partien entsprechen auf Fig. 1 die helleren Teile, während die dunkeln Flecke das reine Mangan bezeichnen.

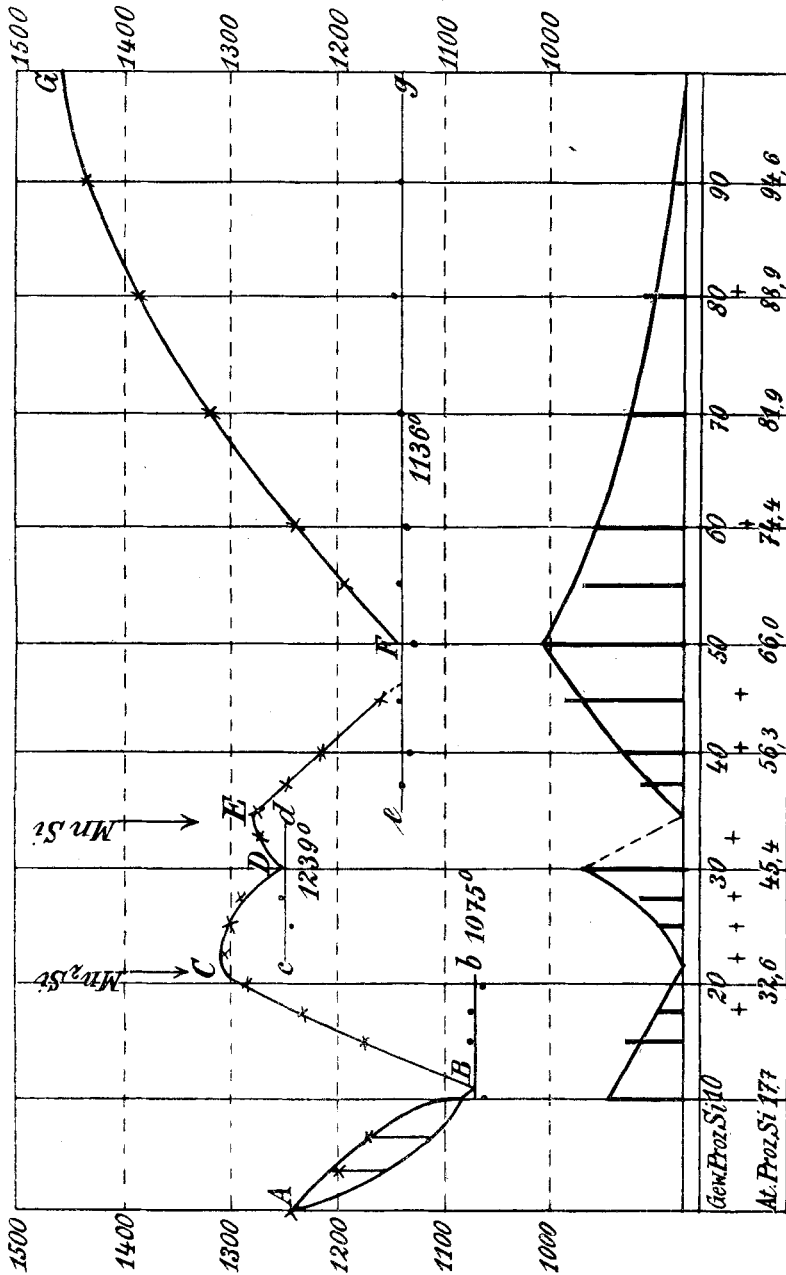
Die beiden Reguli mit 3 % und 6 % Siliciumgehalt zeigen eine ähnliche Struktur wie das Mangan, der Regulus mit 10 % Silicium besteht aus größeren unter sich ziemlich homogenen Kristallen, die mit Ätznäpfchen bedeckt und von zahlreichen Rissen durchsetzt sind.

Verbindet man die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation für die Schmelzen von 10—30 % Silicium durch eine Kurve, so erhält man die Kurve *BCD*, deren Maximum zwischen 20 % und 22.5 % Silicium, also ungefähr bei 21.3 % liegt. Der Verbin-

¹ *Zeitschr. f. Elektrochem.* 8 (1902).

² Vergl. die oben zitierte Arbeit über Mangan-Eisenlegierungen.

dung Mn_2Si würde ein Siliciumgehalt von 20.52 % entsprechen. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 1075° wird bei 21.0 %



null, die der eutektischen Kristallisation bei 1239° bei 21.5 % Silicium. Das Mittel aus diesen Werten beträgt 21.3 % und weicht also von der Zusammensetzung, die der Formel Mn_2Si entspricht, nicht erheblich ab.

Entsprechend der Tatsache, daß die Schmelzen von 0—10 % Silicium eine Reihe von Mischkristallen geben, war zu erwarten, daß die Kristalle von Mn_2Si auf dem Kurvenaste *BC* von dem gesättigten Mischkristall jener Reihe umgeben wären; es müßten also in den Regulis von 10—20 % Silicium die primär ausgeschiedenen Kristalle von Mn_2Si von einem sekundären, in sich völlig homogenen Element umhüllt sein. Nun ergibt aber die mikroskopische Untersuchung, daß die Struktur jenes sekundär gebildeten Elements eutektisch ist. Fig. 2 zeigt die mit verdünnter Flußsäure geätzte Schlifffläche des Regulus von 15 % Silicium. Man sieht, daß die Menge des primären Elementes die des Eutektikums ungefähr um das fünffache übertrifft. Nimmt man die Konzentration des gesättigten Mischkristalles zu 10 % an, so haben wir die Strecke zwischen 10 % und 21 % in der Weise zu teilen, daß die Teile den Mengen des Primären und Sekundären proportional sind. Der eutektische Punkt *B* würde dann auf die Konzentration von etwa 12 % Silicium fallen. Mit steigendem Siliciumgehalt nimmt die Menge des Eutektikums deutlich ab, und in dem Schliff mit 20 % Si sieht man die letzten Reste desselben zwischen den großen Kristallen der Verbindung Mn_2Si . Diese Kristalle zeigen auf den Regulis von 20—30 % Silicium außerordentlich charakteristische Risse, an denen sie leicht zu erkennen sind. Durch Bildung dieser Risse ist die Behandlung dieser Schliffe sehr schwierig (Fig. 3).

Zwischen 30—50 % Silicium findet sich ein zweites Maximum auf der Kurve *DEF*, die den Beginn der Kristallisation beschreibt. Es liegt zwischen 32.5 % und 35 % also bei 33.75 %, während der Verbindung $MnSi$ ein Siliciumgehalt von 34.05 % entspricht, die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 1136° wird bei 35 % Silicium null, es dürfte also hiernach die Existenz der Verbindung $MnSi$ bewiesen sein.

Die Zeitdauer der Kristallisation auf der Horizontalen *Dd* wurde nicht weiter verfolgt, weil diese Eutektische sich nur über ein sehr kleines Konzentrationsintervall erstreckt und ihre Temperatur sich von der des Beginns der Kristallisation nur wenig unterscheidet, wodurch es schwierig wird, die Wärmeeffekte der primären und sekundären Kristallisation auseinander zu halten. Da

aber die mikroskopische Untersuchung des Regulus mit 32.5 % Silicium noch die rissigen Kristalle von Mn_2Si , wenn auch in geringer Menge, im Sekundären erkennen liefs, wurde die eutektische Horizontale *Dd* im Diagramm gezeichnet, obwohl ein Haltepunkt, welcher derselben entspricht, nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

Die abgerundeten Kristalle der Verbindung MnSi sieht man auf der Schlißfläche des Regulus von 35 % Siliciumgehalt (vgl. Fig. 4) wo sie fast die ganze Masse desselben bilden; da die Verbindung sehr spröde ist, sind die Kristalle derselben zum Teil ausgesprungen. Die Menge dieser Kristalle ist bei 45 % Si schon sehr gering.

Mit abnehmender Menge der Kristalle von MnSi wächst die Masse eines anderen Strukturelementes, das sich durch eine schöne parallele Riffelung auszeichnet, und nimmt bei 45 % Siliciumgehalt fast die ganze Fläche des Schlißs ein. Diese Parallelstreifung tritt bei schwachen Ätzen mit verdünnter Flufssäure sehr deutlich und scharf hervor. Die ein wenig verwischten vertikalen Parallelstreifen (Fig. 5) entsprechen dieser Riffelung. Diese Kristallart ist neben den primären Siliciumkristallen in allen Schlißen von 50—100 % Silicium vorhanden. Der Regulus mit 50 % Silicium enthält, wie man auf Fig. 6 sieht, schon eine erhebliche Menge von primär ausgeschiedenem Silicium neben der durch ihre Parallelstreifung ausgezeichneten Kristallart. Die Streifung ist nur bei starker Vergrößerung zu sehen und tritt auf Fig. 6, die mit nur 80 facher Vergrößerung aufgenommen ist, nicht hervor. Die Zusammensetzung dieser charakteristisch gezeichneten Kristalle kann auf Grund thermischer Analyse nicht angegeben werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Schmelzkurve zwischen 45—50 % Silicium ein freies oder verdecktes Maximum aufweist, das aber in einem Konzentrationsintervall von 5 % bei sehr geringen Temperaturunterschieden nicht ausgearbeitet werden konnte. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das geriffelte Strukturelement sich direkt aus der Schmelze bildet, denn nach dem Erhitzen des Regulus mit 45 % Silicium auf 1120° und Abschrecken desselben in Wasser konnte auf der Schlißfläche des noch spröder gewordenen Regulus die geriffelte Kristallart deutlich in unveränderter Menge wiedererkannt werden. Daß die Zusammensetzung dieser Kristallart der Formel MnSi_2 entspricht, ist wohl ausgeschlossen, da der Regulus mit 50 % Silicium bereits deutlich primär ausgeschiedene Siliciumnadeln zeigt, und die angeführte Formel einen Siliciumgehalt von 50.81 % erfordern würde.

Die Kristallisation der Schmelzen von 50—100 % Silicium ist einfach: Auf der Kurve *FG* scheidet sich primär Silicium aus, während bei 1136° das gestreifte Strukturelement von unbestimmter Zusammensetzung kristallisiert.

Das Mangan bildet also mit Silicium zwei wohl definierte Verbindungen: Mn_2Si und MnSi , es existiert ferner eine Reihe von Mischkristallen von reinem Mangan an bis zu einem Gehalt von 17.7 Atomprozenten Silicium, und schließlich ergab die mikroskopische Untersuchung zwischen 37.5 und 100 Gewichtsprozenten Silicium das Vorhandensein eines durch schöne Parallelstreifung ausgezeichneten Strukturelements, dessen Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte.

Eine Analogie im Verhalten von Eisen und Mangan dem Silicium gegenüber ist nicht zu verkennen. Während GUERTLER und TAMMANN bei Eisen-Silicium eine Reihe von Mischkristallen von reinem Eisen bis zur Zusammensetzung Fe_2Si konstatierten, fand ich bei Mangan-Silicium eine analoge Reihe von Mischkristallen von Mangan bis zu 17.7 Atomprozenten Silicium. Den Verbindungen Fe_2Si und FeSi stehen die Verbindungen Mn_2Si und MnSi gegenüber.

Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN möchte ich zum Schluß für die Anregung zu dieser Arbeit und seine vielseitige Unterstützung bei derselben meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1906.