

# Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei.<sup>1</sup>

Von

N. S. KURNAKOW und N. J. STEPANOW.

Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln.

Ähnlich den Alkalimetallen sollten die Elemente der alkalischen Erden (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) die stark ausgeprägte Fähigkeit besitzen, mit anderen Metallen chemische Verbindungen einzugehen. Aber für die Erdalkalimetalle war die Natur derartiger Verbindungen bis jetzt sehr wenig erforscht. Einzelne Beobachtungen von CARON,<sup>2</sup> PARKINSON,<sup>3</sup> GAUTIER,<sup>4</sup> KERP,<sup>5</sup> FERÉE,<sup>6</sup> SCHÜRGER<sup>7</sup> u. a. wiesen auf die Existenz verschiedener Verbindungen hin, doch blieb die Zusammensetzung der letzteren unbekannt.

Am zugänglichsten von den Elementen dieser Gruppe erscheint das Magnesium; die Anwendung der modernen metallographischen Methoden auf seine Legierungen wirft ein neues Licht auf dieses interessante und ausgedehnte Gebiet. Durch die Arbeiten BOUDOUARDS<sup>8</sup> war eine ganze Reihe von Verbindungen des Magnesiums mit Kupfer und Aluminium aufgefunden. In einer Mitteilung an die Russische Chemische Gesellschaft<sup>9</sup> zeigten wir für die Legierungen desselben

---

<sup>1</sup> Aus dem Russischen übersetzt von W. LOEWENSTAMM.

<sup>2</sup> CARON, *Compt. rend.* **48**, 440; **50**, 542.

<sup>3</sup> PARKINSON, *Chem. Soc. Journ.* [2] **5**, 117; *Journ. prakt. Chem.* **101** (1867), 375.

<sup>4</sup> GAUTIER, *Compt. rend.* **133** (1901); *Bullet. de la soc. d'encouragement* **1901**, 780.

<sup>5</sup> KERP, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 32.

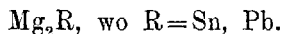
<sup>6</sup> FERÉE, *Compt. rend.* **127**, 618.

<sup>7</sup> SCHÜRGER, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 425.

<sup>8</sup> BOUDOUARD, *Compt. rend.* **132** (1901), 1325; **133** (1901), 1003; **134** (1902), 1431; **135** (1902), 794; **136** (1903), 1327.

<sup>9</sup> N. KURNAKOW und N. STEPANOW, *Journ. russ. chem. Ges.* **34** (1902), 520.  
*Z. anorg. Chem.* Bd. 46.

Metalles mit Zinn und Blei die Existenz charakteristischer Verbindungen des allgemeinen Typus



Bezüglich der Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  finden unsere Angaben ihre Bestätigung in einer unlängst erschienenen Untersuchung GRUBES.<sup>1</sup>

Doch bevor wir zur Darlegung der tatsächlichen Resultate vorliegender Arbeit übergehen, müssen wir noch einige allgemeine Bemerkungen bezüglich der Nomenklatur der untersuchten Substanzen machen.

Die Zeit ist vorbei, wo man an der Existenz chemischer Verbindungen zwischen Metallen zweifeln konnte. Die Klasse der „intermetallischen“ Verbindungen, wie sie NEVILLE<sup>2</sup> bezeichnet, ist jetzt genügend groß und wird ununterbrochen durch eine ganze Reihe neuer Substanzen bereichert. Bei der ständigen Beschäftigung mit derartigen Körpern stellt sich nun das dringende Bedürfnis nach einer einheitlicheren Nomenklatur für sie ein. In der Literatur finden sich schon Versuche, einigen speziellen Derivaten Bezeichnungen zu geben. So wurden z. B. die Verbindungen des Quecksilbers „Hydrargyrate“<sup>3</sup> und „Mercurite“<sup>4</sup> genannt, Derivate des Natriums „Natriate“ und „Natrider“.<sup>5</sup>

Die Verbindungen eines gegebenen metallischen Elementes mit anderen Metallen bieten unzweifelhafte Analogie mit den Typen der entsprechenden Wasserstoffderivate. Mit besonderer Deutlichkeit kann diese Annahme an den uns bekannten Verbindungen der

Gruppe	IV	V		VI
Typus	$\text{H}_4\text{M}$	$\text{H}_3\text{M}$	$\text{H}_2\text{M}$	$\text{H}_2\text{M}$
	$\text{Na}_4\text{Sn}$	$\text{Na}_3\text{As}$	$\text{Cu}_2\text{Sb}$	$\text{Na}_2\text{Te}$
	$\text{Mg}_2\text{Sn}$	$\text{Li}_3\text{Sb}$	$\text{ZnSb}$	$\text{PbTe}$
	$\text{Mg}_2\text{Pb}$	$\text{Cu}_3\text{As}$	$\text{NiSb}$	
		$\text{Cu}_3\text{Sb}$	$\text{NiAs}$	
		$\text{Au}_3\text{Sb}$		
		$\text{Zn}_3\text{Sb}$		
		$\text{Na}_3\text{Bi}$		

<sup>1</sup> GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 117.

<sup>2</sup> F. H. NEVILLE, Report on the chemical compounds contained in alloys, British Association for the Advancement of Science. Bradford 1900.

<sup>3</sup> TAMMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* **3**, 444.

<sup>4</sup> BACHMETJEFF, *Journ. russ. phys. Ges.* **25** (1893), 237.

<sup>5</sup> SACK, *Z. anorg. Chem.* **25** (1903), 296.

Elemente der vierten, fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systems bestätigt werden.

Betrachtet man die intermetallischen Verbindungen als Derivate hydrierter Metalle oder von „Hydrogeniden“, so kann man diese ganze Klasse mit dem allgemeinen Namen „Metallide“ bezeichnen. Ähnlich den schon in der Literatur vorhandenen Bezeichnungen — „Telluride“, „Karbide“, „Phosphide“ — erhalten wir „Stannide“, „Plumbide“, „Merkuride“, „Kadmide“, „Kupride“ usw. als Benennungen für bestimmte Verbindungen des Zinns, Bleis, Quecksilbers, Kadmiums, Kupfers usw. mit anderen Metallen.

Hierbei erscheint es entsprechend der Nomenklatur der Metalloidderivate wünschenswert, den Gattungsnamen des Metalloids nach dem negativen Element, das in seine Zusammensetzung eingeht, auszuwählen. So wäre es z. B. richtiger, Verbindungen wie  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  und  $\text{KHg}_2$ , Trikuprostibid (Trikuoproantimonid) und Kaliumdimerkurid zu nennen als Antimontrikuprid oder Dimerkurkalid.

Ausgehend von den angeführten Gesichtspunkten muß man also die in vorliegender Arbeit beschriebenen Substanzen  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  und  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  als Derivate der bisher unbekannten Wasserstoffverbindungen  $\text{H}_4\text{Sn}$  und  $\text{H}_4\text{Pb}$  betrachten, die für Zinn und Blei als Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems möglich sind. Diese Körper erhalten die Benennungen: Dimagnesiumstannid und Dimagnesiumplumbid.

Für die Untersuchung der Natur der Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei erwiesen sich als besonders geeignet: 1. die Methode des Schmelzens und 2. die Untersuchung der Mikrostruktur. Diese beiden Methoden ergaben unter sich vollkommen übereinstimmende Resultate.

### I. Bestimmung des Schmelzdiagramms.

Nach einigen vorläufigen Versuchen wurde die folgende Methode für die Darstellung der Magnesiumlegierungen ausgearbeitet. Bei Temperaturen unter  $300\text{--}350^\circ$  (bei einem Mg-Gehalt bis zu  $10\text{--}15$  Atomprozenten) wurde das Zusammenschmelzen in einem eisernen Tiegel unter einer Paraffinschicht ausgeführt. Zu reinem Zinn oder Blei wurde eine abgewogene Menge einer vorher dargestellten Legierung mit einem durch Analyse bestimmten Magnesiumgehalt zugefügt ( $6\text{--}7$  Gewichtsprozent Mg). Nach Bestimmung der Er-

starrungstemperatur mittels des Quecksilberthermometers wurde eine Probe des Metalles genommen, mit Cerosin (Benzin) gewaschen und der Analyse unterworfen. Unter solchen Bedingungen unterscheidet sich die synthetische Zusammensetzung sehr wenig von der bei der Analyse erhaltenen, wie dies aus dem folgenden Vergleich der experimentellen Daten ersichtlich ist:

		Gewichts-% Mg	
		Synthese	Analyse
Zinnlegierungen	}	0.42	0.41
		0.85	0.73
		1.30	1.20
		1.64	1.51
		1.81	1.76
		1.83	1.78
Bleilegierung		2.04	1.97

Bei Temperaturen oberhalb 300—350° wurde, um die Metalle vor Oxydation zu schützen, ein geschmolzenes und sorgfältig entwässertes Gemisch von Chlorkalium und Chlormagnesium, beide zu gleichen Teilen genommen, angewandt. Ein solches Gemisch entspricht dem des Kristallwassers beraubten Karnallit. Es muß bemerkt werden, daß das im Handel käufliche Stafsfurter Mineral bei den Schmelzen keine zufriedenstellenden Resultate gab, wegen seines Gehaltes an schwefelsauren Salzen, die mit dem metallischen Magnesium in Wechselwirkung treten. Das künstlich hergestellte Gemisch von reinem KCl und MgCl<sub>2</sub> erlaubt, quantitativ ohne besondere Verluste durch Oxydation zu arbeiten, wovon man sich unmittelbar bei der Analyse der erhaltenen Legierungen überzeugen konnte.

Das Karnallitgemisch wurde in einem Graphittiegel auf einer Gebläseflamme geschmolzen und allmählich die abgewogene Menge Magnesium (aus der Aluminium-Magnesium-Fabrik Hemelingen bei Bremen) zugefügt; das Metall schmolz bei vorsichtigem Umrühren mit einem eisernen Draht, und nunmehr wurde sogleich die nötige Menge Zinn oder Blei zugegeben.

Eine Probe zur Analyse wurde mit Hilfe eines Nickellöffels genommen, der vorher in der leuchtenden Flamme eines Gasbrenners mit einer Schicht Ruß bedeckt war. Unter diesen Bedingungen klebte der Regulus nicht an dem Löffel fest. In der entnommenen

Probe wurde gewöhnlich das Magnesium auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt, und zur Kontrolle wurde für einige Proben auch noch der Zinn- (oder Blei-) Gehalt bestimmt.

Vor der Analyse wurde die Probe sorgfältig durch Abfeilen von der anhaftenden Karnallitschicht gereinigt; indessen ergab die Analyse zuweilen eine etwas größere Menge Magnesium, als nach der synthetischen Berechnung genommen war. Diesen Umstand kann man dadurch erklären, daß der Karnallit ins Innere der Probe eindrang, besonders bei magnesiumreichen Legierungen.

Obgleich hier die Abweichungen von der synthetischen Zusammensetzung bemerkenswerter sind als für die bei niedrigen Temperaturen unter einer Paraffinschicht hergestellten Legierungen, so sind sie doch im allgemeinen nicht groß, wie dies eine Zusammenstellung der Daten der Synthese und Analyse zeigt.

	Gewichts-% Magnesium		Gewichts-% Zinn
	Synthese	Analyse	Analyse
Zinnlegierungen	5.00	5.37	94.51
	14.05	16.30	—
	20.08	21.00	78.51
	23.57	24.19	—
	29.13	28.97	71.13
	45.13	45.82	—
	Gewichts-% Magnesium		Gewichts-% Blei
	19.08	18.70	80.72
Bleilegierungen	7.28	7.20	92.27

1. **Magnesium und Zinn.** Auf Tabelle 1 sind die Beobachtungen über die Schmelztemperaturen des Systems Magnesium-Zinn zusammengestellt. Die erste und zweite Spalte enthalten die Nummern und die Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Atomprozenten. In der dritten und vierten sind die Temperaturen des Beginnes der Kristallabscheidung und die der eutektischen Punkte angeführt.

(S. Tabelle 1, S. 182.)

Die Erstarrungtemperaturen für die Punkte Nr. 1—8 sind mit Quecksilberthermometern bestimmt. Eine Korrektur für die Unterkühlung wurde empirisch angebracht nach der Schmelztemperatur des reinen Zinns. Unter den Bedingungen des Versuches, d. h. beim

Tabelle 1.

Schmelztemperaturen der Legierungen des Zinns mit Magnesium.

Nr.	Atom-% Magnesium	Kristallisationstemperaturen		Bemerkungen
		Beginn der Kristallabscheidung	Eutektisches Gemisch	
1	0.00	232°	—	
2	1.96	226.5	200.5°	
3	3.45	221	201	
4	5.58	214	202	
5	6.94	209	202.5	
6	8.02	205.5	203	
7	8.12	205	203	
8	8.55	203.5	203.5	Eutektischer Punkt <i>B</i>
9	21.63	332	204	
10	31.00	450	205	
11	39.67	550	204	
12	48.36	655	—	
13	56.40	715	—	
14	60.83	760	—	
15	66.67	795	—	Maximalpunkt <i>C</i> Verbindung $Mg_2Sn$
16	75.30	755	—	
17	80.45	715	582	
18	84.80	627	575	
19	86.20	620	587	
20	88.00	580	580	Eutektischer Punkt <i>D</i>
21	93.47	620	586	
22	97.00	642	575	
23	100.00	650	—	

Schmelzen von ungefähr 50 g des Metalles in einem eisernen Tiegel unter einer Paraffinschicht, zeigte das Zinn eine um 4° niedrigere Schmelztemperatur als die wirkliche (228° anstatt 232°).

Die Punkte Nr. 8—23 sind untersucht mittels eines Pyrometers nach LE CHATELIER (Modell CARPENTIER in Paris), das Ablesungen mit einer Genauigkeit bis zu 3—5° zu machen erlaubte. Beim Graduieren des Instrumentes wurden als Fixpunkte die Schmelztemperaturen des Zinks (420°) und Antimons (630°) angenommen. Hierbei ergab sich die Schmelztemperatur des Magnesiums (aus der

Fabrik Hemelingen bei Bremen) zu 650°. Letztere Zahl stimmt vollständig mit den Daten GRUBES für dasselbe Metall überein.<sup>1</sup>

2. **Magnesium und Blei.** Die Schmelztemperaturen dieses Systems sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

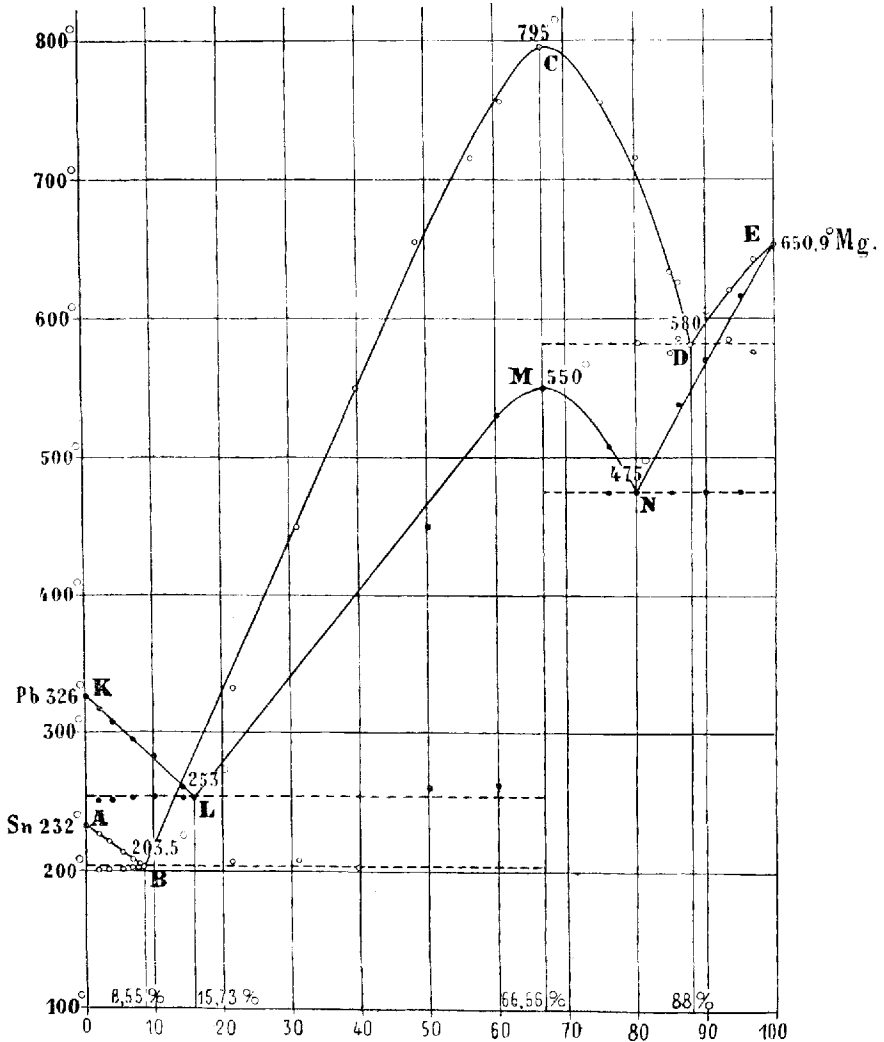
Schmelztemperaturen der Legierungen des Bleis mit Magnesium.

Nr.	Atom-% Magnesium	Kristallisationstemperaturen		Bemerkungen
		Beginn der Kristallabscheidung	Eutektisches Gemisch	
1	0.0	326°	—	
2	2.0	317.5	250°	
3	4.0	308	250	
4	7.0	296	252.5	
5	10.0	283	253	
6	14.6	260	253	
7	15.73	253	253	Eutektischer Punkt <i>L</i>
8	50.0	450	255	
9	60.0	530	255	
10	66.67	550	—	Maximalpunkt <i>M</i> Verbindung Mg <sub>2</sub> Pb
11	76.10	508	475	
12	80.0	475	475	Eutektischer Punkt <i>N</i>
13	85.0	540	475	
14	90.0	570	475	
15	95.0	615	475	
16	100.0	650	—	

Die Punkte Nr. 1—7 sind mit Quecksilberthermometern bestimmt beim Zusammenschmelzen der Metalle in einem eisernen Tiegel unter einer Schicht Paraffin. Die Temperaturkorrekturen für die Unterkühlung wurden graphisch gefunden, indem unter denselben Bedingungen des Erhitzens und mit demselben Thermometer die Schmelztemperaturen von reinem Zinn und Blei beobachtet wurden. Für die Legierungen Nr. 1—7 schwankt die erwähnte Korrektur von 7—4°. Die Punkte 8—16 sind mit dem Pyrometer von LE CHATELIER in Graphittiegeln unter einer Schicht Karnallit festgestellt.

<sup>1</sup> BOUDOUARD gibt die Schmelztemperatur des Magnesiums = 635°. *Compt. rend.* 132 (1901), 1325.

Die Änderungen der Schmelztemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind für beide untersuchte Systeme graphisch wiedergegeben durch Figur 1. Die Abszissen stellen Atomprocente



Magnesium dar; als Ordinaten sind die Schmelztemperaturen abgetragen, und zwar die Anfangstemperaturen der Abscheidung der Kristalle und des eutektischen Gemisches.

Die Kurve *ABCDE* entspricht der Schmelzbarkeit der Zinn-



legierungen. Wie ersichtlich, besteht sie aus drei Abschnitten,  $AB$ ,  $BCD$  und  $DE$ , denen die folgenden besonderen Punkte des Diagrammes entsprechen:

	Atom-% Mg	Temperatur in °
Eutektischer Punkt $B$	8.55	203.5
Dystektischer Punkt $C$	66.67	795
Eutektischer Punkt $D$	88.00	580

Die Seitenabschnitte  $AB$  und  $DE$  erscheinen als fast gerade Linien; der erste von ihnen entspricht der Kristallisation von Zinn, der zweite der von Magnesium. Wenn wir die atomaren Erniedrigungen der Schmelztemperatur des Zinns auf 1 Atom Magnesium, gelöst in 100 Atomen Zinn, beziehen, so erhalten wir für die Punkte 2—8 (Tabelle 1) des Abschnittes  $AB$ :

Nummer der Punkte	Atomare Erniedrigung in °
2	2.75 <sup>1</sup>
3	3.08
4	3.0
5	3.08
6	3.04
7	3.05
8	3.05

Diese Werte stimmen nahezu mit der theoretischen GröÙe 3.0° für die nach der VAN'T HOFFschen Formel berechnete Atomdepression des Zinns und deuten auf die Abwesenheit fester Lösungen von Zinn in Magnesium hin. Als Stütze der letzteren Schlussfolgerung erscheint der Umstand, daß der zweite (eutektische) Haltepunkt bei der Temperatur 203.5° für alle Punkte des Abschnittes  $AB$  deutlich zu beobachten war.

Als charakteristischer Teil des Zinn-Magnesium-Diagrammes erscheint der Zweig  $BCD$ , der der Bildung der bestimmten chemischen Verbindung  $Mg_2Sn$  entspricht. Die Zusammensetzung des dystektischen Punktes  $C$  entspricht innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches dem Atomverhältnis  $Mg:Sn = 2:1$ . Die Schmelztemperatur der Substanz  $Mg_2Sn = 795°$  liegt sogar höher als die Schmelztemperatur des Magnesiums (650°), welches die am schwersten

<sup>1</sup> HEYCOCK und NEVILLE geben für die verdünnten Lösungen des Mg in Zinn die atomare Erniedrigung = 2.76°. *Chem. Soc. Journ.* 57, 392.

schmelzbare Komponente des Systems darstellt. Eine solche Eigentümlichkeit weist auf das Auftreten einer starken chemischen Affinität bei der Bildung von  $Mg_2Sn$  hin und nähert diese Verbindung den Wismutiden, Plumbiden und Merkuriden der Alkalimetalle ( $KHg_2$ ,  $Na_2Bi$ ,  $Na_2Pb$ ).<sup>1</sup>

Die Natur des Magnesiums als eines Elementes der Erdalkaligruppe offenbart sich deutlich in dem Verhalten des Magnesiumstannids zu der Luftfeuchtigkeit; indem sie mit letzterer reagiert, wird diese Verbindung allmählich dunkel und zerfällt in ein schwarzes Pulver, das aus einem Gemisch metallischen Zinns mit einem Hydrat des Magnesiumoxyds besteht. Aber beim Aufbewahren in trockener Luft und in geschlossenen Gefäßen beschränkt sich die erwähnte Wechselwirkung auf einen bläulichgrauen Anflug an der Oberfläche der Kristalle. In diesem Zustande kann das Magnesiumstannid einige Jahre lang aufbewahrt werden.

Infolge der gut ausgeprägten Spaltbarkeit der Verbindung  $Mg_2Sn$  erscheinen die Zinn-Magnesium-Legierungen spröde und können bei beträchtlichem Gehalt an dieser Substanz leicht zu Pulver zerstoßen werden.

Herr P. SSUSCHTSCHINSKI führte mit großer Zuvorkommenheit in dem mineralogischen Institut der Universität St. Petersburg die kristallographische Untersuchung der Verbindung  $Mg_2Sn$  aus und teilte uns das folgende darüber mit:<sup>2</sup>

„Das Dimagnesiumstannid  $Mg_2Sn$  stellt dichte Massen dar, die aus einem Kristallaggregat von stahlgrauer Farbe mit Stich ins Zinnweisse bestehen. Dieses Aggregat besitzt vollständige Spaltbarkeit, wobei die Spaltflächen starken Metallglanz zeigen. Die nähere Untersuchung lehrte, daß oktaedrische Spaltbarkeit vorlag, und in dem Winkel eines der Stücke wurden oktaedrische Kristalle in paralleler Lage<sup>3</sup> gefunden. Die Kristalle sind nicht größer als ein Millimeter und geben bei den Messungen gute Reflexe. Der Winkel des Oktaeders wurde erhalten zu  $70^{\circ}33'$  (Mittel aus 14 Messungen, die

---

<sup>1</sup> N. KURNAKOW, *Journ. russ. chem. Ges.* **31** (1899), 927; *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 461.

<sup>2</sup> P. SSUSCHTSCHINSKI, *Zeitschr. f. Kristallographie* **38** (1903), 265.

<sup>3</sup> Eine Kette solcher Oktaeder ist sehr ähnlich dem, was auf Fig. 4 Tafel XI in der *Zeitschr. f. Kristallographie* **3** (1879), 493. (W. BRÖGGER, Zwei Hüttenerzeugnisse) abgebildet ist, die Kristalle einer Legierung des Bleis mit Silber darstellt.

zwischen  $70^{\circ}29'$  und  $70^{\circ}37'$  schwanken). Die Härte der Kristalle ist gleich 3.5. Ihr Strich ist metallisch grau.

Das spezifische Gewicht von  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  bei  $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$  ist gleich 3.591.

Die Härte der chemischen Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  (3.5) übertrifft wesentlich die entsprechenden Größen für die sie zusammensetzenden Metalle. Nach Daten RYDBERGS<sup>1</sup> ist die Härte des Magnesiums gleich 2.0, die des Zinns gleich 1.8.

Ganz analog dem oben beschriebenen Diagramm ist die Schmelzkurve  $KLMNE$  für das System Magnesium-Blei konstruiert (Figur 1). Das Diagramm besteht aus drei Teilen:  $KL$ ,  $LMN$  und  $NE$ . Im Gebiete des Abschnittes  $KL$  findet Abscheidung von Blei statt; Zweig  $NE$  entspricht der Kristallisation von Magnesium. Die nach den Daten des Abschnittes  $KL$  bestimmte mittlere atomare Erniedrigung des Bleis beim Auflösen von Magnesium in ihm ist gleich  $4.4^{\circ}$ ; sie weicht stark ab von der theoretischen Größe  $6.5^{\circ}$ , die für Blei nach der Formel VAN'T HOFFS gefunden wird. Augenscheinlich hängt diese Abweichung nicht mit der Bildung fester Lösungen zusammen, weil der eutektische Punkt  $L$  selbst bei den kleinsten Konzentrationen des Magnesiums in Blei beobachtet werden kann.

Der dystektische Punkt  $M$  (Schmelztemperatur  $550^{\circ}$ ) des Zweiges  $LMN$  ist sehr deutlich ausgeprägt, liegt jedoch in diesem Diagramm schon niedriger als die Schmelztemperatur des Magnesiums. Wie bekannt, tritt der saure Charakter der Elemente der ungeraden Reihen in der vierten Gruppe des periodischen Systems (Si, Ge, Sn, Pb) allmählich nach Maßgabe der Zunahme des Atomgewichtes zurück. Im Zusammenhang damit steht das Fallen der Schmelztemperatur der Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  ( $550^{\circ}$ ) im Vergleich mit der entsprechenden Größe für  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  ( $795^{\circ}$ ). Je ausgeprägter die metalloiden (sauren) Eigenschaften des sich mit dem Magnesium verbindenden Elementes sind, desto höher liegt das beobachtete Maximum der Schmelztemperatur des erhaltenen Metalloids.

Mit der Luftfeuchtigkeit reagiert die Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  weit leichter als  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ , wobei sie allmählich in ein schwarzes Pulver zerfällt. Diese Eigenschaft der Blei-Magnesium-Legierungen wurde schon von PARKINSON beobachtet und in der letzten Zeit ausführlicher von GRUBE untersucht.

---

<sup>1</sup> RYDBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 353.

## II. Mikrostruktur der Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei.

Die angeführten Daten zeigen in jedem der untersuchten binären Systeme die Existenz einer bestimmten chemischen Verbindung, die nach dem Typus  $Mg_2R$ , wo  $R = Sn$  und  $Pb$ , gebaut ist. Je nach der Zusammensetzung muß eine erstarrte Magnesiumlegierung ein mechanisches Gemenge der einen der genannten Verbindungen mit einem Überschuß der einen oder der anderen Komponente des Systems, z. B. Magnesium oder Zinn, darstellen. Diese Folgerung aus dem Schmelzdiagramm findet volle Bestätigung in der Untersuchung der Mikrostruktur. Dank dem scharfen Unterschied zwischen den Eigenschaften der Verbindung und der sie zusammensetzenden Metalle treten die Veränderungen in der Struktur hier mit ungewöhnlicher Übersichtlichkeit hervor. Die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei erscheinen unzweifelhaft als die einfachsten und typischen Repräsentanten der Systeme aus zwei Komponenten, die unter sich nur eine chemische Verbindung bilden.

Mit besonderer Leichtigkeit können die mikrographischen Beobachtungen bei den an der Luft beständigeren Zinnmagnesium-Legierungen vorgenommen werden. Die letzteren ergeben bei Innehaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln sehr schöne Präparate für das Mikroskop.

Die Operation des Schleifens wurde meistens auf einem Schleifstein mit Handbetrieb (von der Firma Schuchart und Schütte) mit vertikalem Kreis ausgeführt. Zuerst wurde die Oberfläche auf einer Karborundscheibe präpariert, dann folgten zwei grobe Sorten Schmirgelpapier (Nr. 01 und 02); danach wurde der Schliff nacheinander auf vier dünnsortigen Nummern Schmirgelpapier aus der Fabrik von Fortaine in Paris (03, 04, 05 und 06) überarbeitet. Die endgültige Politur wurde mit Hilfe feingemahlener Schmirgels vorgenommen, der zusammen mit Wasser auf mit Sämisch-Leder bespannte metallische Scheiben aufgetragen wurde. In unserem Laboratorium werden meistens die drei folgenden Schmirgelsorten hergestellt:

1. 45-Minuten-Schmirgel, der sich aus einem Gemisch des käuflichen Schmirgels mit Wasser nach vorhergehendem Klären im Verlaufe von 45 Minuten absetzt. Nach Verlauf dieses Zeitraumes wird die trübe Flüssigkeit von dem Bodensatz (der weggeworfen

wird) abgegossen, zwei Stunden stehen gelassen und die auf dem Boden des Gefäßes befindliche Substanz gesammelt.

2. 2-Stunden-Schmirgel schlägt sich im Verlauf von 8 Stunden aus der nach der vorbergehenden Operation erhaltenen Flüssigkeit nieder.

3. 8-Stunden-Schmirgel wird im Verlaufe von 24 Stunden aus dem von der 2-Stunden-Sorte abgegossenen Wasser abgelagert.

Gewöhnlich schien schon nach dem Polieren auf dem 8-Stunden-Produkt der Schliff für die Zwecke der Mikrophotographie geeignet; nötigenfalls wurde eine endgültige Überarbeitung der Oberfläche mittels fein gemahlener auf Sämisches-Leder aufgetragenen Saflors vorgenommen.

Was das Ätzen der Legierungen des Magnesiums mit Zinn betrifft, so konnten die Operationen stark vereinfacht werden. Meistens genügte schon die Feuchtigkeit der Lederscheibe vollkommen, den Schliff mit einer Oxydschicht zu bedecken. Die Strukturelemente mit einem beträchtlicheren Gehalt an Magnesium sind hierbei stärkeren Oxydationen unterworfen und bleiben dunkel. Zur Erzielung einer vollkommenen Zeichnung bei den Legierungen, die aus einem Gemisch metallischen Magnesiums mit der Verbindung  $Mg_2Sn$  (der Teil  $CDE$  des Diagrammes, Figur 1) bestehen, wurden die von der Feuchtigkeit angeätzten Schliffe auf trockenem Leder mit Saflor abgerieben. Die härtere und an der Oberfläche hervortretende Verbindung  $Mg_2Sn$  wird hierbei weiß, während das metallische Magnesium die dunkle Färbung beibehält.

Bei den Substanzen, die der Abscheidung von  $Mg_2Sn$  im Gemisch mit metallischem Zinn entsprechen (Teil  $ABC$  des Diagrammes, Figur 1), geht die Sache noch einfacher. Beim Polieren auf der feuchten Lederscheibe wird nur  $Mg_2Sn$  oxydiert, das metallische Zinn bleibt unverändert. Nur in seltenen Fällen mußte zu energischerem Ätzen mit schwacher Essigsäure geschritten werden.

Die oben beschriebenen Methoden sind durchaus nicht anwendbar zur Erzielung von Schliffen der Blei-Magnesium-Legierungen. Bei beträchtlichem Gehalt an der Verbindung  $Mg_2Pb$  in der Probe ist die Wirkung des Wassers während des Polierens auf der feuchten Scheibe hier über die Maßen heftig und zerstört die Oberfläche. In diesen Fällen muß man nach dem Bearbeiten mit Schmirgelpapier die Politur auf trockenem, auf eine Lederscheibe mittels Vaseline aufgetragenem Schmirgel beenden.

Auf Zeichnung 1—11 der Tafeln 6 und 7 sind die Mikro-

gramme der Legierungen des Magnesiums mit Zinn dargestellt. Alle Zeichnungen sind nach wachsendem Zinngehalt geordnet.

Nr. 1, 2 und 3 geben Schliffe wieder, die dem Zweige *ED* (Fig. 1) entsprechen, auf dem die Anfangskristallisation durch die Abscheidung metallischen Magnesiums charakterisiert ist. Die dunklen Stellen sind die Magnesiumkristalle, die hellen Teile die Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ . Schliff Nr. 1 (2.25 Atomprozent Sn) besteht fast ausnahmslos aus Körnern Magnesiums mit kleinen dünnen Adern der eutektischen Masse. In Nr. 2 (6.26 Atomprozent Sn) sind dunkle Dendriten von Magnesium sichtbar; die Zwischenräume zwischen diesen sind mit dem schön ausgebildeten Eutektikum angefüllt, das aus abwechselnden Schichten Magnesium und Stannid  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  besteht. Schon hier tritt die außerordentlich charakteristische, blätterig-federige Struktur dieses durch regelmäßige Trennungslinien unterbrochenen eutektischen Gemisches hervor. Auf Bild Nr. 3 (8 Atomprozent Sn) werden einzelne Kristallite Magnesium in Gestalt hexagonaler, in die eutektische Masse eingeschlossener Sterne von schwarzer Farbe beobachtet.

Schliff Nr. 4 entspricht dem eutektischen Punkt *D* (12 Atomprozent Sn) und kann als typisches Beispiel für Bildungen ähnlicher Art dienen. Abwechselnde dunkle und weiße Schichten des metallischen Magnesiums und des Stannids gaben eine ungewöhnlich durchsichtige und schöne Zeichnung. Die für das Magnesium-Eutektikum charakteristischen Trennungslinien treten sehr deutlich hervor.

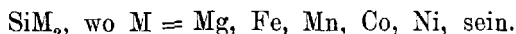
Auf den Photogrammen 5, 6, 7, 8 und 9 ist die Struktur der Legierungen auf dem Zweige *DC* dargestellt, der der Kristallisation der Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  entspricht. Letztere Substanz scheidet sich in Form weißer Kristallite des regulären Systems aus, deren Menge mit der Annäherung an den Punkt *C* mit der maximalen Schmelztemperatur (33.3 Atomprozent Sn) wächst. In ganz entgegengesetztem Verhältnis ändert sich die Menge des zweiten Strukturelementes der Schliffe des aus dem Gemisch Mg und  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  zusammengesetzten Eutektikums. In Legierung Nr. 9, die 8.33 Atomprozent Sn weniger enthält als dem dystektischen Punkt *C* entspricht, wird ein beträchtlicher Teil des Schliffes von den Abscheidungen des Stannids  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  eingenommen.

Die Bilder Nr. 10 und 11 (Tafel 7) gehören dem Zweige *CB* des Schmelzdiagramms an (50 und 67 Atomprozent Sn). Die sich anfänglich ausscheidenden Kristalle der Verbindung  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  sind hier

beim Ätzen schwarzgefärbt, während das Zinn seine weiße Schattierung behielt. Die eutektische Struktur der die Zwischenräume füllenden Masse (Gemisch von Zinn mit  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ) ist nicht so deutlich ausgeprägt wie in den vorhergehenden Mikrogrammen. Das weiche Zinn kann offenbar beim Schleifen nicht so eine vollendete Zeichnung geben, wie wir sie bei den härteren Bestandteilen der Legierung bekommen. Nichtsdestoweniger tritt auf den Schliffen Nr. 10 und 11 die Ungleichförmigkeit der weißen Zinnmasse vollkommen hervor.

Mikrogramm Nr. 12 (Tafel 6) gibt die Struktur der Legierung mit 80 Atomprozenten Magnesium und 20 Atomprozenten Pb wieder, die dem Zweige  $MN$  des Schmelzdiagrammes (siehe Figur 1) angehört. Die Zeichnung ist erhalten durch Polieren unter Anwendung trockenen Schmirgels mit Vaseline. Die härteren Kristalle des Plumbids  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  treten reliefartig inmitten der eutektischen Masse hervor, die aus  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  und Magnesium besteht; letzteres Metall ist dunkler gefärbt. Es ist unschwer zu sehen, daß sich in der Struktur der Bleilegierungen dieselben Verhältnisse wiederholen, die wir für das vorher beschriebene System Zinn-Magnesium beobachtet haben.

Die nächsten Analogen der Verbindungen  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  und  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  werden die Siliciummetalle (Silicide) von der allgemeinen Formel:



Als Derivat des Wasserstofftypus  $\text{SnH}_4$  erscheint auch das Stannid  $\text{Na}_4\text{Sn}$ , das von LEBEAU<sup>1</sup> bei der Behandlung einer Zinnlegierung mit überschüssigem Natrium mittels flüssigen Ammoniaks erhalten wurde.

Der stark elektropositive Charakter des Magnesiums zeigt sich in seiner ungewöhnlich entwickelten Fähigkeit zur Bildung verschiedener „Metallide“. Das Magnesium ruft in den sich mit ihm vereinigenden Elementen verborgene Affinitäten wach, die sonst nicht hervortreten. So gibt es z. B., indem es mit Sn, Pb und Bi in Verbindung tritt, charakteristische Derivate  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Pb}$  und  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ ,<sup>2</sup> die nach dem Typus bisher unbekannter Wasserstoffverbindungen  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{PbH}_4$  und  $\text{BiH}_3$  gebaut sind.

<sup>1</sup> LEBEAU, *Compt. rend.* **130** (1900), 502.

<sup>2</sup> Nach Beobachtungen von Herrn N. J. STEFANOW in unserem Laboratorium entspricht der Verbindung  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  ein dystektischer Punkt in dem Schmelzdiagramm des Systems Wismut-Magnesium.

Die dem Magnesium in ihrem chemischen Charakter verwandten, aber sauren Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems, das Zink und Kadmium, sind schon in beträchtlichem Grade der genannten Fähigkeit beraubt. Ihr Verhalten zu Zinn, Blei und Wismut ist gegenwärtig ziemlich ausführlich erforscht, doch finden wir in diesen Systemen keine Anzeichen für die Bildung bestimmter chemischer Verbindungen.

*St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Berginstituts.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1905.

---



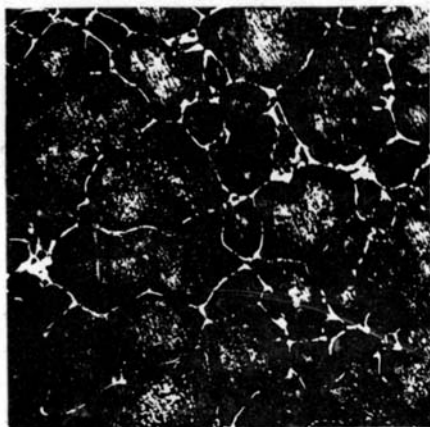


Fig. 1.  
2,25% Sn. V. 70.



Fig. 2.  
6% Sn. V. 100.

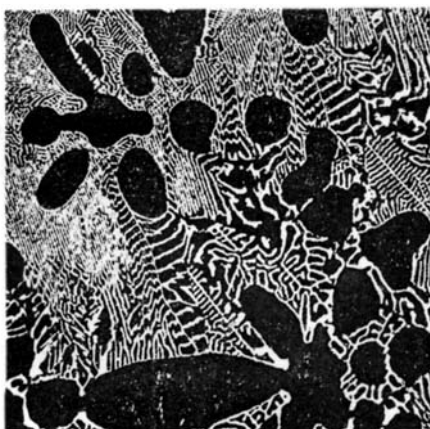


Fig. 3.  
8% Sn. V. 100.

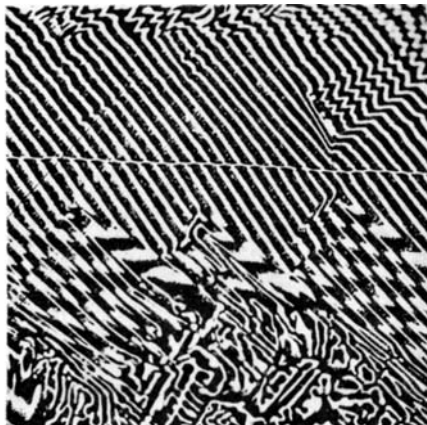


Fig. 4.  
12% Sn. V. 170.

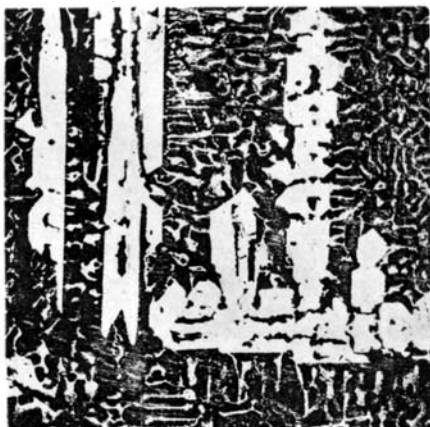


Fig. 5.  
13% Sn. V. 70.

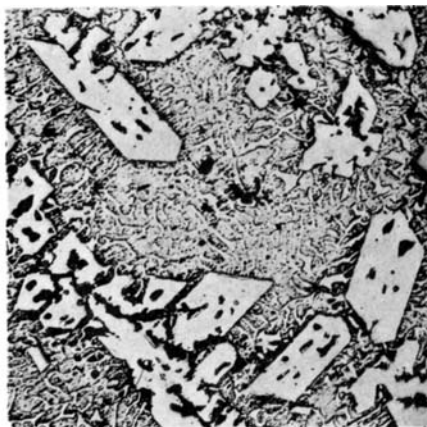


Fig. 6.  
15% Sn. V. 70.

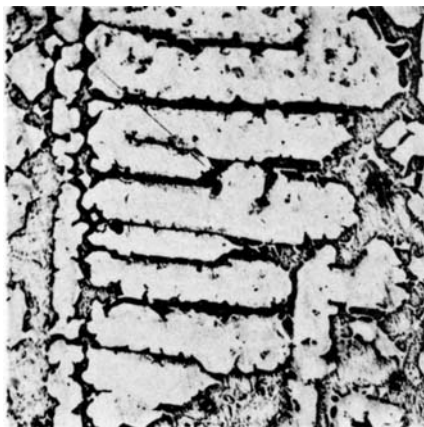


Fig. 7.  
17% Sn. V. 70.

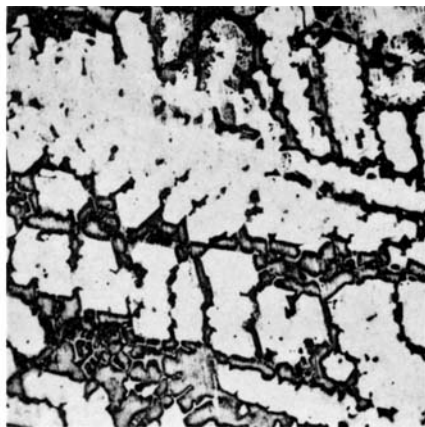


Fig. 8.  
20% Sn. V. 60.

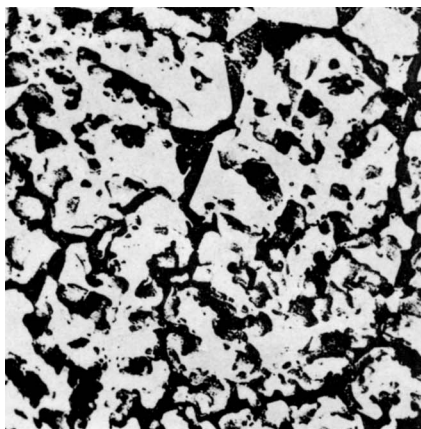


Fig. 9.  
25% Sn. V. 70.

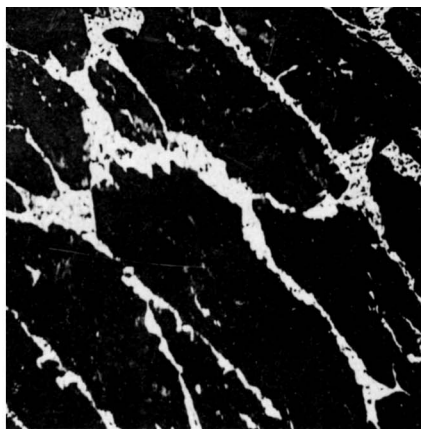


Fig. 10.  
50% Sn. V. 40.

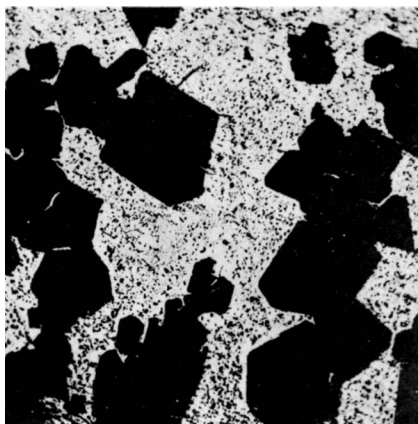


Fig. 11.  
67% Sn. V. 45.



Fig. 12.  
20% Pb. V. 110.