

## Die Legierungen von Mangan und Silber.

Von

G. ARRIVANT.<sup>1</sup>

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

Die thermische Untersuchung der Legierungen von Mangan und Silber ist von G. HINDRICH<sup>2</sup> ausgeführt worden, dessen Diagramm zeigt, daß sich die Bestandteile innerhalb der Konzentrationen von 30—90 % Mangan in zwei Schichten sondern. Es wird auf teilweise Mischbarkeit in flüssigem Zustand und auf eine nicht merkbare Mischbarkeit im festen Zustande geschlossen.

HINDRICH hat, ebenso wie ich, zwischen 0 und 30 % Mangan nur einen einzigen thermischen Effekt gefunden, der den Charakter eines Haltepunktes besitzt. Durch die Tatsache, daß er in Legierungen von 2—20 % Mangan einige manganreiche Tröpfchen fand, war er zu der Ansicht gekommen, daß das Fehlen der Mischbarkeit der beiden geschmolzenen Metalle sich bis etwa 2 % Mangan erstrecke. Diese Meinung ist indessen nicht gerechtfertigt, wie sich aus dem folgenden ergibt, da der Mangel an Mischbarkeit sich nur bis etwa 30 % Mangan erstreckt.

Da eine frühere Untersuchung dieser Frage auf anderen Wegen mich zu abweichenden Ergebnissen geführt hatte,<sup>3</sup> hielt ich es für nützlich, diesen Gegenstand nochmals nach verschiedenen Methoden zu untersuchen, und zwar wählte ich einerseits die thermische Analyse, dann aber auch die mikroskopische Prüfung, die chemische Methode und die Bestimmung der elektromotorischen Kräfte der Auflösung.

Als Ausgangsmaterialien dienten chemisch reines Silber und aluminothermisches Mangan, welches erhalten war durch Reduktion des reinen Oxyds mit pulverförmigem Aluminium in einem Magnesiatiegel unter Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an

<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 59 (1908), 437.

<sup>3</sup> G. ARRIVANT, Procès verbaux des séances de la soc. des sc. phys. et nat. de Bordeaux 1903—04, S. 9.

Oxyd. Das Eisen, welches im allgemeinen durch das Aluminium eingeführt wird, war zum Teil vermieden durch die Benutzung von Feilspänen aus besonders reinen Metallbärrn, die noch durch einen starken Elektromagneten gereinigt waren.<sup>1</sup>

In der Tat war der Eisengehalt des erhaltenen Mangans immer geringer als 0.5 ‰. Sein Schmelzpunkt wurde zu 1235° gefunden, während HERAEUS<sup>2</sup> 1247° und HINDRICH'S<sup>3</sup> 1207° (bezogen auf Smp. Ni = 1451°) angaben. Die Temperaturen wurden bestimmt mit Hilfe eines Thermoelementes aus Platin und Platin-Rhodium, das geeicht worden war mit den Schmelzpunkten von Antimon (630°), von Silber (961°) und von Nickel (1451°), wobei man die üblichen Korrekturen anbrachte.

Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt, nach welcher das Diagramm gezeichnet ist.

(Siehe Tabelle 1, S. 195).

Der Zusatz einer kleinen Menge Silber zum Mangan erniedrigt dessen Schmelzpunkt bis auf 1180°. Die Konzentration des Punktes *D* der festen Lösung von Silber-Mangan, welche an Silber gesättigt ist, beträgt ungefähr 94 ‰ Mangan. HINDRICH'S hat für diesen

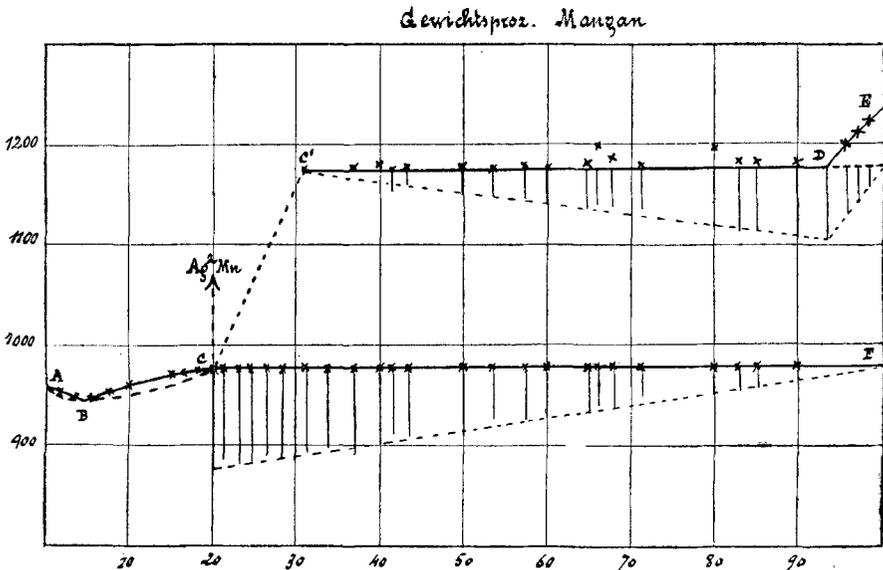


Fig. 1.

<sup>1</sup> G. ARRIVANT, C. R. soc. des sc. phys. et nat. de Bordeaux 4 (1908), 67.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 185.

<sup>3</sup> HINDRICH'S, l. c.

Tabelle 1.

Nr.	Mn in %	Gew. d. Regulus in g	Temp. der 1. Krist. in °	Dauer in Sek.	Temp. der 2. Krist. in °	Dauer in Sek.
	Ag rein				961	
14	2.5	30			958	
23	4	26			955	
10	6	30			957	
24	7.40	27			959	
25	10.70	28			963	
26	16.60	30			967	
27	17.35	31			969	
28	18.90	32			973	
29	19.10	33			978	
30	20.15	33			978	130
31	21.50	34			980	135
32	23.50	33			980	120
6	25	30			978	80
32	27	36			980	100
33	29	38			975	100
51	31	25	1170		978	80
52	34	38	1170		978	90
34	37.50	40	1180		980	80
5	40	27	1190	22	980	75
47	41.15	23	1190	22	976	75
35	43.50	21	1190	22	978	80
36	50	23	1185	30	978	70
4	54	31	1185	50	980	65
37	58.50	30	1175	60	980	65
38	60	25	1170	80	976	60
45	65	30	1170	100	978	60
3	66	27	1200	80	980	59
39	68.50	30	1180	90	980	50
2	71	34	1175	100	978	40
44	80	29	1200	130	976	30
43	82	22	1175	140	980	25
46	85	21	1180	150	980	15
1	90	30	1180	180	980	10
42	95	23	1200	180	980	
41	96	21	1210	180	980	
50	97	30	1215	180	980	
	Mn rein		1235	180	980	

Punkt 1148° (bezogen auf den Nickelschmelzpunkt 1452°) und etwa 90% Mangan gefunden.

Von dieser Konzentration an liefern die Abkühlungslinien zwei besondere Punkte bei Temperaturen, welche merklich konstant bleiben mit wachsendem Mangangehalt; dies deutet auf die Gegenwart zweier flüssiger Schichten.

Die obere Horizontale entspricht der Abscheidung primärer Mangankristalle bei der invarianten Temperatur von 1180°, sodann der Spaltung der oberen manganreichen Schicht bei dieser Temperatur nach der Reaktion:

Flüssigkeit  $D \rightleftharpoons$  Primärkristalle von Mangan + Flüssigkeit  $c'$ .

Wenn die Temperatur sich dann weiter erniedrigt, ändert sich die Zusammensetzung der Flüssigkeit entlang der Kurve  $cc'$ , welche experimentell nicht bestimmt werden konnte wegen des sehr geringen thermischen Effektes.

Der untere Punkt entspricht der Kristallisation der festen Lösung  $\alpha$  oder der Verbindung, von welcher noch weiter unten die Rede sein wird. Er findet sich genau bei  $980^\circ$ , also  $19^\circ$  oberhalb des Schmelzpunktes von Silber; diese Zahl wurde erhalten als Mittelwert von mehr als 30 Bestimmungen, deren äußerste sich um nicht mehr als  $3-4^\circ$  voneinander entfernen, wie die Tabelle 1 zeigt.

HINDRICH'S hat in gleicher Weise, indem er nach und nach den Mangangehalt von 0 bis etwa  $5\%$  vermehrte, zuerst ein schwaches Fallen der Haltepunkte und dann ein schwaches Ansteigen bemerkt, welches sich in der Tat nach HINDRICH'S innerhalb der Fehlergrenzen bewegt.

In dem Maße, wie der Gehalt an Mangan sich vermindert, ändern sich die Zeiten der Kristallisation, welche den beiden thermischen Effekten entsprechen, im umgekehrten Sinne bis zur Konzentration von  $31\%$  Mangan, und jenseits dieser Konzentration verschwindet der obere Punkt. Von hier an zeigt die Abkühlungskurve nur noch den unteren Punkt, und zwar immer bei  $980^\circ$  bis zu einem Gehalt von  $21\%$  Mangan, worauf dann dessen Temperatur sich für jede Legierung entsprechend der Abnahme des Mangangehaltes bis  $955^\circ$  erniedrigt, wo die Konzentration an Mangan dann noch  $4\%$  beträgt; hierauf steigt die Temperatur wieder bis auf  $961^\circ$ , wo der Schmelzpunkt des reinen Silbers liegt.

Die Temperatur, bei welcher im Diagramm die Horizontale  $CF$  gezeichnet ist, —  $19^\circ$  höher als der Schmelzpunkt des Silbers für Konzentrationen oberhalb  $21\%$  Mangan — würde auf die Gegenwart einer Verbindung mit etwa  $21\%$  Mangan hinweisen, deren Schmelzpunkt genau  $980^\circ$  ist; während die Abwesenheit eines zweiten Haltepunktes auf den Abkühlungskurven von  $0-31\%$  Mangan, sowie einer eutektischen Horizontalen vielmehr Anzeichen für eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen wären mit einem bis  $21\%$  wachsenden Mangangehalt, wo Sättigung an Mangan vorhanden ist. Diese Mischkristalle würden entlang der Linie  $ABC$  kristallisieren, und zwar lägen die Punkte für den Beginn und das Ende der Kristallisation nahe beieinander, daß sie praktisch nicht voneinander unterschieden werden können.

Aber die Tatsache, daß der Punkt  $C$  sich in der Nähe der Zu-

sammensetzung  $\text{MnAg}_2$ , entsprechend 20 % Mangan befindet, spricht für die Tatsache, daß diese Verbindung existiert, und daß sie selbst mit dem Silber eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet, deren Gleichgewichtskurve dargestellt wird durch die Linie  $ABC$ , die zwischen  $A$  und  $C$  ein schwaches Minimum besitzt.

Die mikroskopische Prüfung der polierten Oberflächen bestätigt diese Anschauung.

Die Reguli mit geringen Mangangehalten erscheinen in der Tat unter dem Mikroskop homogen; Chlorwasserstoffsäure wirkt auf sie nicht ein, und es ist nicht möglich, das Mangan darin zum Vorschein zu bringen. Beim Ätzen mit Salpetersäure zeigen sie eine regelmäßig zerfressene Oberfläche wie reines Silber. Das Verhalten bleibt so, bis zu einem Gehalt von 20 % Mangan; von dort an beginnt dies Element zu erscheinen. Die Legierung Nr. 28 z. B. mit 18.89 % Mangan zeigt nach Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure eine saubere und homogene Fläche, auf welcher man nur einige etwas angegriffene Punkte unterscheidet, sowie 2—3 Tropfen Mangan, welches nicht gelöst ist. Im Gegensatz dazu entsteht bei der Legierung Nr. 6 mit 25 % Mangan durch Chlorwasserstoffsäure ein schwaches Aufschäumen, und unter dem Mikroskop bemerkt man besonders an oberen Teile kleine Mengen von Mangan in Form baumartiger Verzweigungen, von Büscheln oder von Tropfen.

Die Menge des Mangans, die man so nachweisen kann, vermehrt sich mit der Konzentration, wobei eine ausgesprochene Neigung vorhanden ist, sich im oberen Teile der Schmelzen anzuhäufen, bis sich schließlich eine deutliche Trennung in zwei Schichten erkennen läßt; dies tritt bereits auf bei einem Mangangehalt von 35 %.

Von dieser Konzentration an sind die beiden Schichten deutlich unterschieden.

Die obere Schicht, welche reich an Mangan ist, wird durch Säuren heftig angegriffen, selbst wenn diese sehr verdünnt sind, und es treten dabei nicht angegriffene Stellen hervor, die mehr oder weniger abgerundet, gezähnt und schwach gelb gefärbt sind. Sie bestehen aus der Verbindung  $\text{MnAg}_2$ .

Die untere silberreiche Schicht schäumt noch mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure schwach auf und läßt dann auf dem nicht angegriffenen Grunde der Verbindung oder der festen Lösung Dendriten von Mangan erkennen.

Die Legierungen mit mehr als 95 % Mangan sind so brüchig, daß sie nicht poliert und unter dem Mikroskop geprüft werden können.

Die chemische Untersuchung bestätigt die angegebenen Tatsachen und erlaubt, in noch genauerer Weise die Zusammensetzung der Verbindung oder des Bestandteiles  $\alpha$  anzugeben.

Wenn man versucht, durch längere Einwirkung von Säure auf die Metallschmelzen die nachgewiesenen Bestandteile zu trennen, so erkennt man nach beendigter Einwirkung, daß der Rückstand eine sehr beträchtliche Menge Mangan zurückhält, die man ihm nicht entziehen kann, selbst wenn man ihn mehrfach zerreibt und mit Säuren behandelt. Die Menge des so gebundenen Mangans beträgt etwa 20 % und bisweilen noch 2 oder 3 % mehr, wenn das erhaltene Pulver nicht sehr fein war.

Eine Legierung von 90 % Mangan z. B. hinterließ nach sehr feinem Pulvern und Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure einen metallischen Rückstand, der aus glänzenden Blättchen bestand, die bei der Analyse nach mehrfacher Behandlung mit Säuren und mehrfacher Zerkleinerung 78.55 % Ag und 21.40 % Mn lieferten, wobei keine merklichen Mengen von Silber in die auflösende Säure hineingingen.

Um diese Rückstände zu lösen, muß man Salpetersäure oder konzentrierte Schwefelsäure anwenden.

Um zu sehen, ob durch gemäßigte Säurewirkung die Zusammensetzung der Verbindung konstant bleibt, behandelte man 2.8 g des Pulvers mit Salpetersäure von mäßiger Konzentration in der Wärme; nach einer halben Stunde war das Gewicht nur noch 1.2 g, was einem Verlust von mehr als 50 % entspricht. Die Analyse dieses letzten Rückstandes ergab noch einen Gehalt von 21.05 % Mangan und 78.41 % Silber.

Die früheren Versuche mit aluminothermisch dargestellten Legierungen hatten uns Rückstände geliefert, die etwas weniger Mangan enthielten, nämlich etwa 20 %, woraus wir auf die Formel  $\text{MnAg}_2$  geschlossen hatten.

Die Untersuchung der elektromotorischen Kräfte bringt weitere Stützen für die Existenz dieser Verbindung  $\text{MnAg}_2$ .

Diese Untersuchung ist ausgeführt worden nach dem Verfahren von PUSCHIN, in der von VIGOUROUX vorgeschlagenen Abänderung.<sup>1</sup> Die gefundenen Zahlen sind in Tabelle 2 zusammengestellt nach welcher die Kurve (Fig. 2) konstruiert ist.

---

<sup>1</sup> Contribution à l'étude du système Nickel-cuivre. *Bull. soc. chim. de France* [4] 7, 191.

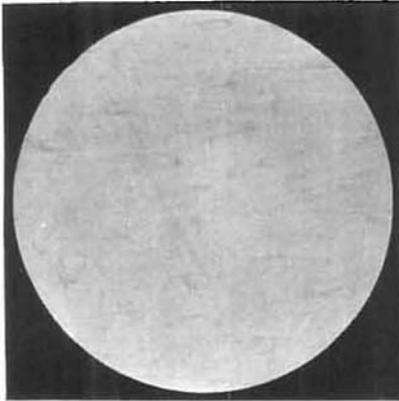


Fig. 1. Mn-Ag-Legierungen Nr. 27  
mit 17.35 % Ag. Mit HCl geätzt.  
Vergr. 300 ×.

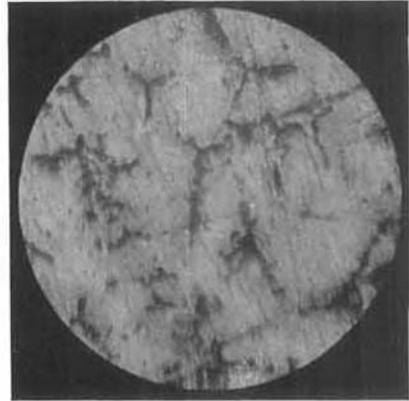


Fig. 2. Mn-Ag-Legierungen Nr. 6  
mit 25 % Mn. Geätzt m. Essigsäure.  
Vergr. 100 ×

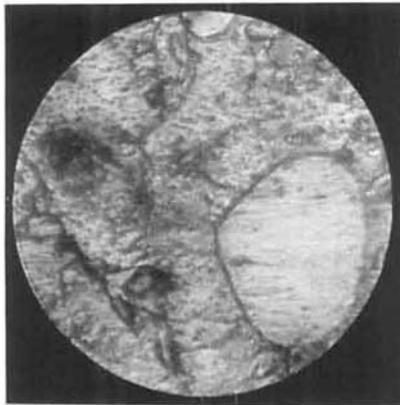


Fig. 3. Mn-Ag-Legierungen Nr. 38  
mit 60 % Mn. Obere Schicht mit  
90 % Mn.  
Vergr. 300 ×.

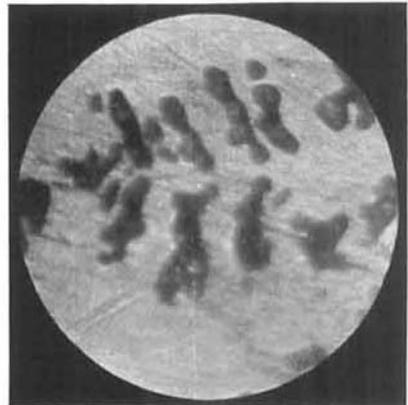


Fig. 4. Mn-Ag-Legierungen Nr. 38  
mit 60 % Mn. Geätzt mit verd. Salz-  
säure. Untere Schicht mit 27 % Mn.  
Vergr. 300 ×.

G. ARRIVANT.

Tabelle 2.

Mn in %	E in Millivolt	Mn in %	E in Millivolt
0	16	25	510
2.5	90	29	540
6	150	40	490
10.70	170	60	610
16.60	200	80	635
20.15	250	92	640
21.50	486	95	630
23.50	500	100	650

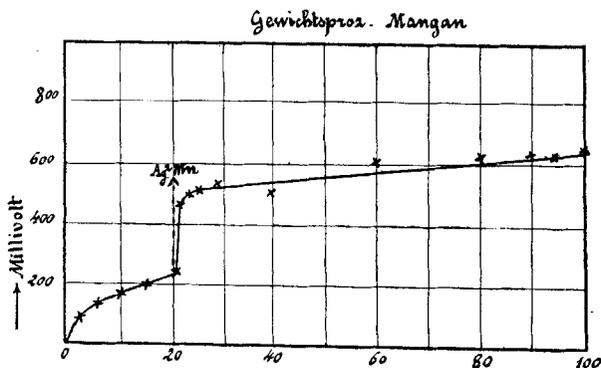


Fig. 2.

## Elektromotorische Kräfte der Mn-Ag-Legierungen.

Die elektromotorischen Kräfte sind ausgedrückt in Millivolt und bezogen auf eine mit Mangandioxyd depolarisierte Silberelektrode in einer 0.1-norm. Mangansulfatlösung.

Der starke Abfall der elektromotorischen Kräfte zwischen den Konzentrationen von 23 % und 20 % Mangan deutet auf die Gegenwart einer Verbindung, während gleichzeitig ihre allmähliche Abnahme von 20—0 % Mangan auf die Bildung von Mischkristallen zwischen dieser Verbindung und Silber hinweist.

Die verschiedenen Untersuchungsmethoden führen also übereinstimmend zu dem Schluß, daß Mangan und Silber eine Verbindung  $MnAg_3$  mit 20 % Mangan bilden können, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist.

Diese Verbindung gibt mit Silber eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen, und die Grenze der Mischbarkeit im flüssigen Zustand zwischen Mangan und dieser Verbindung liegt bei etwa 30 % Mangan.

Bordeaux, Laboratoire de Chimie industrielle de l'université.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1913.