

gehalten werden: α -, β -, γ -1,2-Dibrom-3,4,5,6-tetrachlor-cyclohexan vom Schmp. 166°, 285°, 123° bzw. α -1,2,3,4-Tetrabrom-5,6-dichlor-cyclohexan vom Schmp. 203° (α -, β -, γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$, α - $C_6H_6Cl_2Br_4$). Das von *Frisch*¹ beschriebene I-Präparat besteht vorwiegend aus den α -Isomeren von $C_6H_6Cl_4Br_2$ und $C_6H_6Cl_2Br_4$; es ist γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ -haltig, da insektizide Wirkung gefunden worden ist. Nach unseren Versuchen^{3b} zeigt von den $C_6H_6Cl_4Br_2$ -Isomeren nur das bei 123° schmelzende Stereoisomere der Konfiguration 1e2a(Br)3a4a5e6e(Cl) insektizide Wirksamkeit auf *Acanthoscelides*, *Calandra*, *Drosophila* und *Musca*. Die α -Isomeren von $C_6H_6Cl_4Br_2$ und $C_6H_6Cl_2Br_4$, die wegen Konfigurationsgleichheit (e.e.e.e.a.a.)^{3a} Mischkristalle bilden und so $C_6H_6Cl_3Br_3$ vortäuschen können, erwiesen sich als völlig unwirksam.

Man erhält bei der gleichzeitigen Einwirkung von Brom und Chlor auf Benzol sehr leicht Präparate, die zwischen 160 und 178° schmelzen, wenn nicht extreme Bromkonzentrationen angewendet werden. Die Zerlegung solcher Präparate in völlig reine Verbindungen gelingt oft nur schwer oder gar nicht. Um z. B. α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ und α - $C_6H_6Cl_2Br_4$ schmelzpunktrein zu gewinnen, muß die Simultanhalogenierung unter sehr verschiedenen Bedingungen vorgenommen werden, und zwar haben wir das zur Abtrennung von α - $C_6H_6Cl_4Br_2$ dienende Rohprodukt *durch Einleiten von Chlor in Benzol, das 1 bis 2% Brom enthält*, hergestellt, das zur Abtrennung von α - $C_6H_6Cl_2Br_4$ dienende Rohprodukt *durch Einleiten von Chlor in einen großen Überschuß mechanisch gerührten Broms und gleichzeitiges Eintropfen von Benzol* (Bromkonzentration über 80%)^{3a}. Vgl. Mitt. XXXIX^{3a}.

Untersuchungen binärer metallischer Systeme mit Hilfe des Amalgamverfahrens.

Das System Eisen—Zinn.

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Lihl und H. Kirnbauer.

Aus dem Institut für anorganische chemische Technologie
der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 30. September 1955.)

Die Überprüfung des Systems Eisen—Zinn mit Hilfe des Amalgamverfahrens ergab, entsprechend einer Temperatur von 300° C, eine sehr gute Übereinstimmung mit dem isothermen Schnitt durch das Schmelzdiagramm. Auch die neu ermittelten Gitterkonstanten der Phasen FeSn und FeSn₂ weichen nur wenig von den bereits bekannten Werten ab.

Die thermische Untersuchung von Eisen-Zinn-Legierungen wird durch die ein breites Konzentrationsintervall umfassende Mischungslücke im flüssigen Zustand sehr erschwert. Das erste Zustandsbild dieses Systems wurde von *E. Isaac* und *G. Tammann*¹ aufgestellt, es ist jedoch, ebenso wie das von *F. Wever* und *W. Reinecken*² angegebene Diagramm, heute als überholt anzusehen. Die späteren von *C. A. Edwards* und *A. Preece*³ sowie *W. F. Ehret* und *A. F. Westgren*⁴ auf Grund mikroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen entwickelten Zustandsdiagramme stimmen jedoch in den wesentlichsten Zügen miteinander überein.

Den Ergebnissen der letztgenannten Forscher zufolge existieren im System Eisen—Zinn bei Raumtemperatur zwei intermediäre Kristallarten der Zusammensetzung FeSn (68 Gew.-% Sn) und FeSn_2 (81 Gew.-% Sn). Über die Struktur dieser Phasen ist folgendes bekannt:

FeSn kristallisiert in einer hexagonalen Elementarzelle vom B 35-Typ mit den Gitterabmessungen $a = 5,29 \text{ k X E}$ und $c = 4,44 \text{ k X E}$ und ist isomorph mit CoSn^5 .

FeSn_2 besitzt eine tetragonale Elementarzelle vom C 16-Typ (Al_2Cu -Typ)⁶, ist jedoch nicht mit der analogen Phase des Systems Kobalt—Zinn strukturell identisch. Die Gitterabmessungen betragen $a = 6,53_0 \text{ k X E}$ und $c = 5,32_8 \text{ k X E}$.

Im folgenden soll über die Ergebnisse einer mit Hilfe des Amalgamverfahrens⁷ durchgeführten Überprüfung des Systems Eisen—Zinn berichtet werden. Wie bei der Untersuchung der Systeme Nickel—Zinn⁸ und anderer binärer Legierungssysteme^{9, 10, 11, 12, 13} sind auch für die Herstellung von Eisen-Zinn-Legierungen die Bedingungen des Amalgamischverfahrens erfüllt.

Eisenamalgame mit 5,31% Eisen und Zinnamalgame mit 43,4% Zinn wurden in entsprechenden Verhältnissen unter Erwärmen am Wasserbad innig miteinander vermengt und die so erhaltenen Mehrmetallamalgame unter dauerndem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Wärmebehandlung dieser Amalgame erfolgte bei 380° C in strömendem, kata-

¹ *E. Isaac* und *G. Tammann*, Z. anorg. Chem. **53**, 321 (1907).

² *F. Wever* und *W. Reinecken*, Z. anorg. Chem. **151**, 349 (1926).

³ *C. A. Edwards* und *A. Preece*, J. Iron Steel Inst. **124**, 41 (1931).

⁴ *W. F. Ehret* und *A. F. Westgren*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1335 (1933).

⁵ *O. Nial*, Svensk Kem. Tidskr. **59**, 177 (1947).

⁶ *H. Nowotny* und *K. Schubert*, Z. Metallkunde **37**, 23 (1946).

⁷ *F. Lihl*, Z. Metallkunde **46**, 434 (1955).

⁸ *F. Lihl* und *H. Kirnbauer*, Mh. Chem. **86**, 745 (1955).

⁹ *F. Lihl* und *A. Demel*, Z. Metallkunde **43**, 307 (1952).

¹⁰ *F. Lihl*, Arch. Eisenhüttenwesen **25**, 475 (1954).

¹¹ *F. Lihl* und *P. Jenitschek*, Z. Metallkunde **45**, 696 (1954).

¹² *F. Lihl* und *E. Buhl*, Z. Metallkunde, im Druck.

¹³ *F. Lihl* und *E. Weisbier*, Z. Metallkunde **46**, 579 (1955).

lytisch gereinigtem Wasserstoff bis zur vollständigen Entfernung des Quecksilbers. Da die Legierungen mit höheren Eisengehalten pyrophores Verhalten zeigten, wurden sie noch in Wasserstoffatmosphäre mit Benzol benetzt¹⁴.

Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung geht aus nachfolgender Tabelle I hervor. Als Gleichgewichtstemperatur kann 300° C angenommen werden.

Tabelle I. Röntgenographisch festgestellte Phasen in Eisen-Zinn-Legierungen.

Gew.-% Sn	Phasen	Gew.-% Sn	Phase
0	α	62	FeSn
3	α	65	FeSn
5	α	67	FeSn
8	α	70	FeSn + (FeSn ₂)
10	α	75	FeSn + FeSn ₂
12	α + (FeSn)	78	FeSn + FeSn ₂
15	α + FeSn	79	FeSn + FeSn ₂
20	α + FeSn	80	(FeSn) + FeSn ₂
30	α + FeSn	81	FeSn ₂
50	α + FeSn	82	FeSn ₂ + (Sn)
55	α + FeSn	85	FeSn ₂ + Sn
60	(α) + FeSn	100	Sn

Hinsichtlich der im System Eisen—Zinn auftretenden Phasen besteht somit vollständige Übereinstimmung mit den Angaben des Schrifttums. Auf Grund der visuellen Auswertung der Röntgenogramme müßte man allerdings der Phase FeSn einen verhältnismäßig breiten Homogenbereich zuschreiben. Da jedoch keine Gitterkonstantenänderung beobachtet werden konnte und ferner Legierungen bis 65% Eisen deutlich ferromagnetische Eigenschaften zeigten, erscheint der Schluß berechtigt, daß der Existenzbereich der Phase FeSn sehr schmal und praktisch auf die stöchiometrische Zusammensetzung beschränkt ist. Auch bezüglich der Zusammensetzung der Eisen-Zinn-Phasen herrscht daher ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm.

Die Auswertung der Röntgenogramme der homogenen Phasen ergab:

$$\text{FeSn: } a = 5,290 \text{ k X E, } c = 4,465 \text{ k X E, } c/a = 0,844,$$

$$\text{FeSn}_2: a = 6,526 \text{ k X E, } c = 5,300 \text{ k X E, } c/a = 0,812.$$

Die Abweichungen von den bisher bekannten Zahlen sind somit nur gering. In ebenso guter Übereinstimmung steht die durch Messung der Gitterkonstantenänderung im Bereich der α -Mischkristalle ermittelte Sättigungsgrenze mit 9% Sn.

¹⁴ F. Lühl, Mh. Chem. 81, 632 (1950).