



Magnesium – Technische Darstellung, Chemische Eigenschaften, Legierungen

Johannes Zimmermann, WS 05/06; Christin Siegel, WS 15/16

Gliederung

1	Technische Darstellung	2
1.1	Wichtigste Rohstoffe.....	2
1.2	Aufbereitung der Rohstoffe.....	2
1.3	Elektrolytische Herstellung	3
1.4	Thermische Herstellung.....	3
2	Chemische Eigenschaften.....	4
2.1	Brennbarkeit von Magnesium	4
2.2	Verhalten von Magnesium gegenüber anderer Chemikalien	5
2.3	Verhalten von Magnesium in Wasser, Säuren und Basen	6
3	Legierungen	6
3.1	Wozu Magnesium-Legierungen?.....	6
3.2	Zusammensetzungen der wichtigsten Magnesium-Legierungen.....	6
3.3	Auswirkungen von Legierungs-Bestandteilen im Magnesium	7

Einstieg 1: Die meisten Menschen denken beim Thema Magnesium zuallererst an Brause-Tabletten zur Nahrungsergänzung. Einigen fällt vielleicht auch noch das „weiße Pulver“ ein, das man beim Geräte-Turnen verwendet. Den wenigsten ist klar, dass es sich bei Magnesium um ein Metall handelt. Dies ist insofern verwunderlich, da es uns im Alltag, z. B. als Bleistift-Anspitzer, immer wieder begegnet. Aber auch schon in den 30iger Jahren verbaute VW ca. 30 kg Magnesium im legendären Käfer und auch heute noch findet man Magnesium-Teile in Fahrzeugen, z. B. in Form von Ansaug-Rohren oder Getriebe-Gehäusen. Sogar die Heck-Klappe des „3-Liter-Lupos“ von VW besteht aus Magnesium. Etwas fachkundigeren Menschen mag dies logisch erscheinen, da sie wissen, dass Magnesium sehr leicht ist. Allerdings wissen sie auch, dass Magnesium an der Luft hervorragend brennt. Trotzdem wird es sogar in der Flugzeug- und Raumfahrt-Industrie eingesetzt. Diese widersprüchlichen Tatsachen sprechen dafür, diesen Werkstoff einmal näher unter die Lupe zu nehmen.

Einstieg 2: Magnesium gibt es in vielen verschiedenen Formen. In der Automobil-Branche ist Magnesium nicht mehr wegzudenken. So wurde beispielsweise im Türinnen-Rahmen des Aston Martins, im Verbundkurbel-Gehäuse des BMWs Model: 316i und in der Heck-Klappe des VW Lupos (3-Liter) Magnesium verarbeitet. Daran wird deutlich, dass es sich bei Magnesium um ein Metall handelt, das optisch matt erscheint. Die matte Oberfläche kommt daher, weil Magnesium an der Luft schnell korrodiert. Jedoch sind die genannten Fahrzeug-Bauteile auffällig glänzend, weshalb Magnesium in der heutigen Metallurgie einen zentralen Punkt aufgrund der speziellen Eigenschaften besitzt. Deshalb ist es wichtig sich mit den chemischen Eigenschaften und den Legierungen, als eine mögliche Verwendung zu beschäftigen.

1 Technische Darstellung

1.1 Wichtigste Rohstoffe

Magnesium ist mit ca. 2,7% am Aufbau der Erd-Kruste beteiligt und somit das sechshäufigste Element. Magnesium kommt nicht gediegen vor. Sondern in kationisch gebundenen Zuständen. Die für die Industrie wichtigsten Magnesium-Mineralien sind:

- **Magnesit** (besteht hauptsächlich aus Magnesiumcarbonat MgCO_3 und enthält $w(\text{Mg})= 27\%$)
- **Dolomit** (besteht hauptsächlich aus Magnesium-Calciumcarbonat $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ und enthält $w(\text{Mg})= 13\%$)
- **Karnallit** (besteht hauptsächlich aus wasserhaltigem Magnesium-Kaliumchlorid $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und enthält $w(\text{Mg})= 8\%$)

Magnesium ist mit $w(\text{Mg})= 0,13\%$ das dritthäufigste Mineral, das in Meer-Wasser (in Form von Mg^{2+} -Kationen) gelöst ist, weiterhin tritt es auf der Erde in Form von Silicaten, Sulfaten und Oxiden auf.

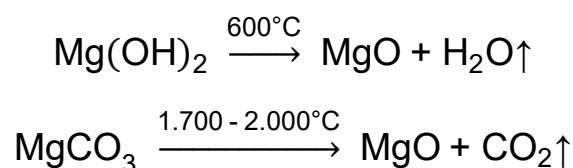
1.2 Aufbereitung der Rohstoffe

Diese Rohstoffe müssen in der Regel zuerst aufbereitet werden, um als Ausgangsstoffe für die technische Herstellung von Magnesium dienen zu können. Dolomit wird wegen seines großen Vorkommens oft als Rohstoff zur Magnesium-Herstellung verwendet. Allerdings muss dabei erst das Calciumcarbonat abgetrennt werden. Dies geschieht durch Umsetzung mit bestimmten Chlorid-Lösungen, aus denen dann das sehr schwer lösliche Magnesiumhydroxid ausfällt und abgetrennt werden kann.

Löslichkeitsprodukte bei 20°C:

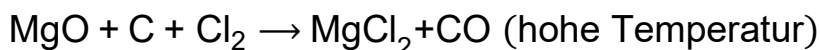
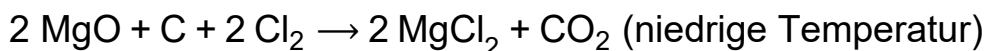
- $L(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1,5 \cdot 10^{-11}$
- $L(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 4,9 \cdot 10^{-6}$
- $L(\text{MgCl}_2) = 7,7 \cdot 10^2$
- $L(\text{CaCl}_2) = 1,2 \cdot 10^3$

Um Wasser und Kohlenstoffdioxid aus Magnesium-Verbindungen auszutreiben, werden diese gebrannt. Dabei entsteht durch Erhitzen Magnesiumoxid.

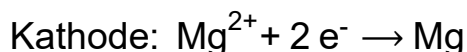
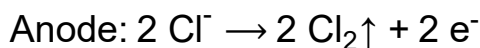


1.3 Elektrolytische Herstellung

Eine Elektrolyse wässriger oder organischer Lösungen von Magnesium-Salzen ist nicht möglich, da Magnesium sehr unedel ist und deshalb an seiner Stelle Wasserstoff an der Kathode entstehen würde. Darum muss dieser Prozess in geschmolzenen Magnesium-Salzen durchgeführt werden. Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen verwendet man hierfür ausschließlich Magnesiumchlorid, welches aber, wie eben beschrieben, zuerst vollständig von Wasser befreit werden muss. Bei industriellen Prozessen häufig anfallendes Magnesiumchlorid kann mit Chlorwasserstoff-Gas oder Ammoniumchlorid entwässert werden, einfacher und billiger ist jedoch die direkte Herstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid durch Umsetzung von Magnesiumoxid mit Kohle und Chlor-Gas:



Die Schmelzfluss-Elektrolyse selbst wird bei 700 – 800°C durchgeführt und verläuft nach folgenden Reaktionen:



Magnesium sammelt sich an der Kathode und kann dort entnommen werden, das an der Anode entstehende Chlor-Gas wird isoliert und zur Herstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid verwendet. Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Elektrolyse-Zelle.

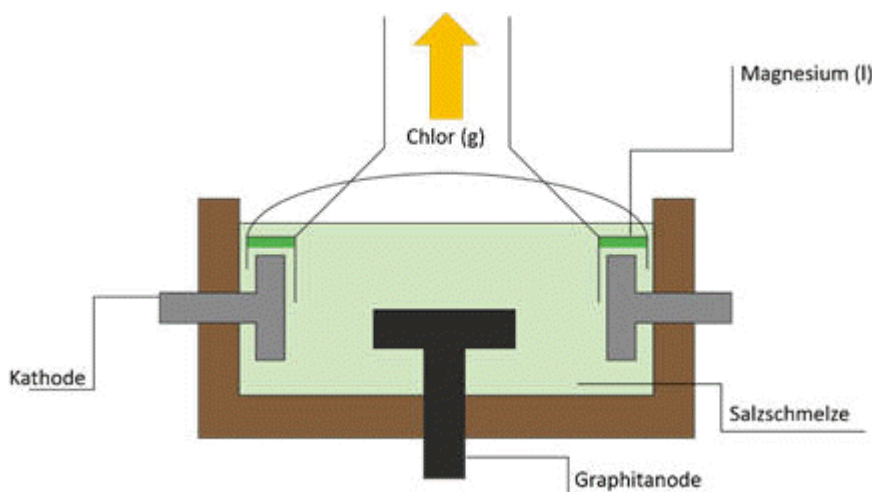
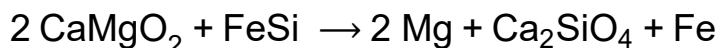


Abb. 1: Schema einer Zelle zur Schmelzfluss-Elektrolyse

1.4 Thermische Herstellung

Bei dieser Art der technischen Darstellung ist aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nur eine Methode von Bedeutung, nämlich die **silicothermische Gewinnung** (Reduktion magnesiumhaltiger Rohstoffe mit Silicium). Meistens setzt man gebrannten Dolomit mit Ferrosilicium um:



Ein Vorteil hierbei ist, dass Calcium vorher nicht als Dolomit abgetrennt werden muss, da sich Calciumsilicat bildet. Das entstehende Magnesium ($T_b = 1.105^\circ\text{C}$) verdampft dabei

und kann als Kondensat gewonnen werden. Den schematischen Aufbau eines solchen Reaktors zeigt Abb. 2.

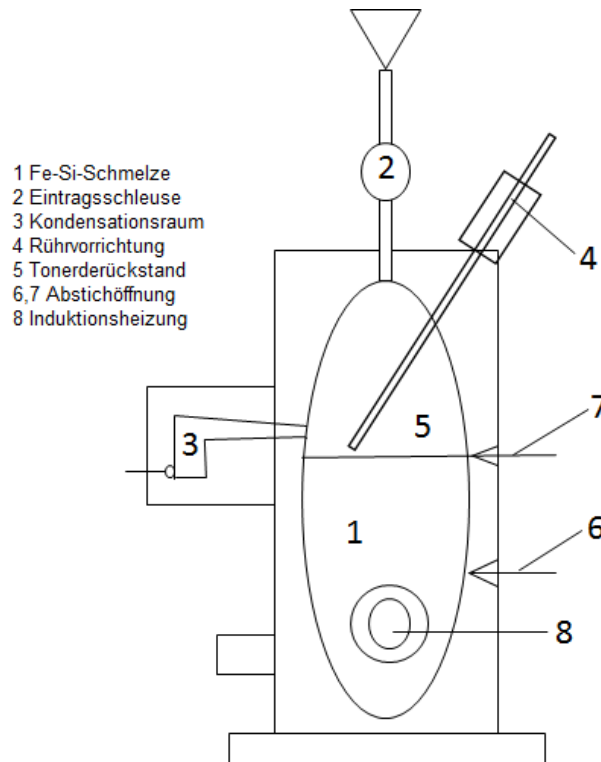


Abb. 2: Schema eines Reaktors zur thermischen Herstellung

2 Chemische Eigenschaften

- silberglänzendes, an der Luft matt-weiß anlaufendes Leicht-Metall
- hohe Affinität zu Sauerstoff (unedel, stark elektropositiv)
- hexagonal dichteste Kugel-Packung
- essentiell für Grignard-Verbindungen: Erzeugung einer negativen Partial-Ladung am Kohlenstoff

2.1 Brennbarkeit von Magnesium

Video (35MB): [Brennbarkeit von Magnesium](#)



Abb. 3: Magnesium vor und nach der Verbrennung (Foto: C. Siegel)

Magnesium entzündet sich kurz oberhalb des Schmelzpunktes ($T_m = 650^\circ\text{C}$). Es brennt in Pulver- und Band-Form bereits an der Luft, massivere Stücke zeigen dieses Verhalten wegen des geringeren Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen nicht.

Der Verbrennungsvorgang verläuft stark exotherm (Verbrennungswärme > 2.500°C) mit strahlend weißer, UV-reicher Flamme zu MgO (Magnesia). In sauerstoffarmer Luft bzw. in Stickstoff-Atmosphäre verglüht Magnesium zu grünlich-gelbem Magnesiumnitrid (Mg₃N₂).

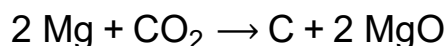
Wegen seines niedrigen Normal-Potential ($E^0(\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}) = -2,36 \text{ V}$) brennt Magnesium auch in Gasen, in denen Sauerstoff chemisch gebunden ist (SO₂, NO, H₂O(g), CO₂). Im folgenden Experiment soll die Reaktion von Magnesium mit Kohlenstoffdioxid demonstriert werden.

Experiment nach [6]: Reaktion von Magnesium mit Kohlenstoffdioxid:

Durchführung: Ein Glas-Zylinder (250 mL) wird mit Kohlenstoffdioxid aus der Druck-Flasche befüllt und abgedeckt. Durch Hineinhalten eines glühenden Glimmspanns wird der Füllstand getestet. Nun wird ein Magnesium-Band entzündet und mit der Tiegelfzange in den Zylinder gehalten.

Beobachtung: Das Magnesium-Band verbrennt lebhaft, dabei setzen sich schwarze Flocken und ein weißer Belag an der Zylinder-Wand ab.

Erklärung:



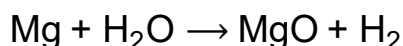
Experiment nach [9]: Verbrennung von Magnesium unter Wasser

Durchführung: 25 handelsübliche Wunder-Kerzen werden mit Draht eng zusammengebunden und angezündet. Nach dem Anzünden unverzüglich in ein Becherglas (500 mL) gefüllt mit Wasser geben.

Sicherheitshinweis: Schutzhandschuhe tragen

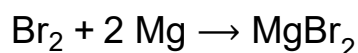
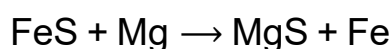
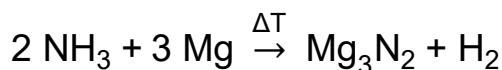
Beobachtung: Die Verbrennung von Magnesium ist so exotherm und heiß, dass nicht nur Luft als Sauerstoff-Donor dienen kann, sondern auch in Verbindungen gebundener Sauerstoff. Das Magnesium brennt auch unter Wasser weiter.

Erklärung:

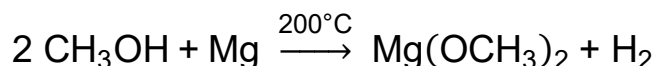


2.2 Verhalten von Magnesium gegenüber anderer Chemikalien

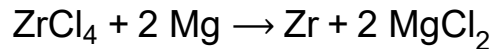
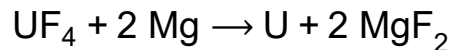
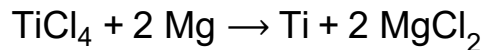
Magnesium reagiert als starkes Reduktionsmittel auch mit den meisten anderen Nicht-Metallen. So entsteht beim Erhitzen mit Ammoniak Magnesiumnitrid und Wasserstoff. Ebenso findet mit Schwefel-Verbindungen eine Reaktion statt, z. B. reduziert Magnesium Eisensulfid zu Eisen ($E^0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,44 \text{ V}$) unter Bildung von Magnesiumsulfid. In sauerstoff- und stickstoffarmer Umgebung reagiert Magnesium mit freien Halogenen zu den entsprechenden Salzen.



Auch mit organischen Verbindungen sind Reaktionen bekannt, wie die Zersetzung von Magnesium in Methanol zu Magnesiummethanolat und Wasserstoff.

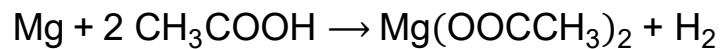
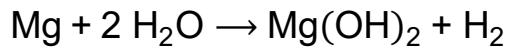


Zudem werden Salze edlerer Metalle ($E^0(\text{Ti}/\text{Ti}^{4+}) = -1,19 \text{ V}$, $E^0(\text{U}/\text{U}^{4+}) = -1,50 \text{ V}$; $E^0(\text{Zr}/\text{Zr}^{4+}) = -1,53 \text{ V}$) vollständig reduziert, was auch zur Darstellung dieser Metalle verwendet wird (**Kroll-Prozess**):



2.3 Verhalten von Magnesium in Wasser, Säuren und Basen

In Wasser löst sich Magnesium unter Bildung von Magnesiumhydroxid und Wasserstoff. Dabei kann die Reaktionsgeschwindigkeit je nach Wasser-Temperatur sehr unterschiedlich sein. Lebendiger verläuft die Reaktion sogar in schwachen Säuren. Dabei entsteht das entsprechende Magnesium-Salz und Wasserstoff. Basen greifen Magnesium allerdings nicht an, da sich sofort ein zusammenhängender Hydroxid-Film auf der Metalloberfläche bildet und weiteres Einwirken verhindert (**Passivierung**).



3 Legierungen

3.1 Wozu Magnesium-Legierungen?

Magnesium besitzt mehrere positive Eigenschaften. Die bedeutendste ist seine geringe Dichte ($\rho = 1,74 \text{ g/cm}^3$), dadurch besitzt es auch eine hohe spezifische Festigkeit (Festigkeit im Verhältnis zum spezifischen Gewicht). Außerdem lässt sich Magnesium sehr gut be- und verarbeiten (Gießen, Span abhebende Formgebung, Schweißen) und ist obendrein vollständig recyclebar. Diese Eigenschaften an sich machen Magnesium für die Industrie sehr attraktiv, allerdings treten beim industriellen Einsatz auch erhebliche Probleme auf. So brennt Magnesium leicht und korrodiert sehr schnell. Es lässt sich schlecht verformen (Walzen, Biegen, Schmieden) und schwindet stark nach dem Gießen. Trotz der hohen spezifischen Festigkeit zeigt es geringe Hochtemperatur-, Ermüdungs-, Kriech- und Abrieb-Festigkeit und zeichnet sich durch eine geringe Steifigkeit aus. Diese Probleme müssen minimiert werden, wenn Magnesium als Werkstoff eingesetzt werden soll. Zu diesem Zweck werden Legierungen eingesetzt.

3.2 Zusammensetzungen der wichtigsten Magnesium-Legierungen

Die Zusammensetzung ist abhängig von der Art des Einsatzes, aber auch von der Art der Verarbeitung des Werkstoffes. Bisher sind nur binäre und tertiäre Legierungen von technischer Bedeutung, d. h. Legierungen, die neben Magnesium entweder ein oder zwei Legierungs-Bestandteile enthalten. Hergestellt werden diese, indem man wasserfreie Chloride, reine Metalle oder Vorlegierungen in die Magnesium-Schmelze gibt. Die häufigsten Legierungs-Bestandteile sind **Aluminium** (< 10%), **Zink** (< 6,5%), Mangan (< 2%) und **Silicium** (< 1,5%). Nicht so häufig werden Elemente der **seltenen Erden** (< 10%), **Lithium** (< 7%), **Silber** (< 3%) und **Zirkonium** (< 1%) für Sonder-Legierungen eingesetzt. Daneben gibt es zahlreiche weitere mögliche Legierungs-Bestandteile, die aber eine eher untergeordnete Rolle spielen.

3.3 Auswirkungen von Legierungs-Bestandteilen im Magnesium

Einen Einblick über die Möglichkeiten, bestimmte Eigenschaften von Magnesium zu erzielen, vermittelt folgende Tabelle. Dabei sei aber angemerkt, dass hier nicht alle möglichen zu verändernden Eigenschaften aufgeführt sind und deshalb auch nicht alle möglichen Legierungs-Bestandteile enthalten sind.

Eigenschaft	Positive Veränderung durch	Negative Veränderung durch
Festigkeit	Al Li Mn Se Si Th Zn	Cu/Fe Li Si
Härte	Al Si	Cu/Fe
Korrosionsbeständigkeit	Al Be Ca Ce Ga Ge Mn P Th Ti V Y Zn Zr	Ag Ca Cu/Fe Co Li Ni Si
Giessbarkeit	Al Zn	Si
Dichte	Li	Ag Cd
Verformbarkeit	Li Zr In	Cu/Fe
Hochtemperatur-Festigkeit	Ag + Se Ag + Th - Al - Mn Ce	Cu/Fe
Kriechfestigkeit	Ag + Se Ca Se Si Th Y + Zr	Cu/Fe
Steifigkeit	Si Be	Cu/Fe

Hier soll nur ein Eindruck vermittelt werden, wie komplex das Thema Legierungen in der Praxis ist. Allgemein ist ersichtlich, dass Verunreinigungen von Kupfer und Eisen gänzlich zu vermeiden sind. Außerdem fällt auf, dass viele Verbesserungen der Material-Eigenschaften auf Kosten der Korrosionsbeständigkeit gehen.

Zusammenfassung 1: Magnesium ist also ein sehr energiereicher Stoff, was schon bei seiner Herstellung ersichtlich wird. Es ist ein relativ reaktionsfreudiges Metall und trotzdem gut handhabbar. Dies liegt einerseits am geringen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bei massiven Teilen, andererseits an der Passivierung der Oberfläche, wie sie auch andere unedle Metalle (z. B. Aluminium) zeigen. Zudem bietet der Einsatz von Legierungen viele Möglichkeiten, Magnesium „alltagstauglicher“ zu machen. Zuletzt sei auch noch darauf hingewiesen, dass metallische und nichtmetallische Beschichtungen sowie Lackierungen ebenfalls ihren Beitrag dazu leisten, auch wenn sie in diesem Vortrag nicht behandelt wurden.

Zusammenfassung 2: Magnesium hat eine geringe Dichte, eine hohe Verfügbarkeit, lässt sich sehr gut recyceln und lässt sich leicht hämmern und gießen. Durch Legierung können die negativen Eigenschaften (korrosionsfähig, unbeständig) von Magnesium maskiert werden. Anwendung findet es auch in Geräten des täglichen Lebens, wie beispielsweise im Tablet Windows Surface 2.

Abschluss: Obwohl Magnesium korrosionsanfällig und unbeständig ist, bekommt es eine immer größere Bedeutung in der Automobil- und Flugzeug-Branche. Durch Legierungen ist es möglich, die gute Brennbarkeit mit Luft-Sauerstoff herabzusetzen. Damit lässt sich erklären, weshalb diese Bauteile nicht einfach in Flammen aufgehen, wie es im Experiment deutlich wurde.

Quellen:

1. Aluminium-Zentrale Düsseldorf: Magnesium Taschenbuch. Aluminium-Verlag, Düsseldorf 2000.
2. Beck, A.: Magnesium und seine Legierungen. Springer-Verlag, Berlin 2001.
3. Riedel, E.: Anorganische Chemie. Walter de Gruyter-Verlag, Berlin 2002.
4. Holleman, A. F./ Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter-Verlag, Berlin 1995.
5. Greenwood, N. N./ Earnshaw, A.: Chemie der Elemente. VCH-Verlag, Weinheim 1990.
6. <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/experimente/standard/schulversuche.pdf>; Experiment: 7.5; 12.11.2020
7. <http://tu-freiberg.de/ze/magnesium/werkstoff.htm>; (17.09.2017) (Quelle verschollen, 12.11.2020)
8. <http://www.seilnacht.com/Lexikon/12Magnes.htm>; (18.09.2017)
9. <http://lp.uni-goetting.de/get/text/2111>; (18.09.2017) (Quelle verschollen, 12.11.2020)
10. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.19510631702/pdf>; (18.09.2017)