**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische
Chemie der Universität Göttingen.**

XXIX.

Über das Zustandsdiagramm von Eisen und Schwefel.

Von

W. TREITSCHKE und G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

In GMELIN-KRAUTS Handbuch sowie in der erst kürzlich erschienenen Chimie minérale von H. MOISSAN sind die folgenden 7 Eisen-Schwefelverbindungen

aufgeführt. H. le CHATELIER und ZIEGLER¹ haben durch eine mikroskopische Untersuchung gezeigt, daß die Reguli, die man durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefeleisen erhält, Gemenge von Eisen- und Schwefeleisenkristallen sind. Da dasselbe auch von den Konglomeraten der Gesamtzusammensetzung Fe_4S_3 , Fe_2S und Fe_8S gilt, so ist damit erwiesen, daß diese vermeintlichen Verbindungen nicht existieren. Durch die Arbeit von H. le CHATELIER und ZIEGLER ist eine Hauptfrage, welche das System Eisen und Schwefeleisen betrifft, erledigt. Betreffs des Zustandsdiagrammes der Gemenge von Eisen und Schwefeleisen liegen nur spärliche Angaben vor. H. le CHATELIER und ZIEGLER konstatieren vor allem eine äußerst interessante Umwandlung des Schwefeleisens bei 130°. Ferner mußte man aus der Struktur der von H. le CHATELIER und ZIEGLER mikroskopisch untersuchten Gemenge von Eisen und Schwefeleisen schließen, daß die Löslichkeit des Eisens bei dem Schmelzpunkt des FeS nicht erheblich ist und daß dieselbe mit

¹ Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie, T. 101, p. 368, 1902.

steigender Temperatur schnell zunimmt, denn in den Eisen-Schwefeleisenkonglomeraten enthält das aus Fe und FeS bestehende Eutektikum nur geringe Mengen von Eisen. LE CHATELIER hat über das Schmelzdiagramm von FeS—Fe, indem er sich in diesem Punkte die größte Reserve auferlegt, keine Ansicht ausgesprochen. In der Tat liegen die Dinge wesentlich anders als man auf Grundlage des mikroskopischen Befundes, der auf die Mischbarkeit von FeS und Fe in allen Verhältnissen und die Kristallisation der beiden Komponenten in reinem Zustande deutet, annehmen könnte. Es hat sich nämlich bei genauerer Untersuchung ergeben, daß sich flüssiges Eisen und Schwefeleisen nicht in allen Verhältnissen miteinander mischen. Diese Tatsache ist um so überraschender, weil man keine deutliche Schichtenbildung in den Systemen aus FeS und Fe beobachtet hat, und doch wäre bei der nicht unerheblichen Differenz in der Dichte der beiden Schichten eine schnelle Sonderung derselben vor Beginn der Kristallisation des Eisens zu erwarten; der Grund für das Nichteintreten derselben ist in der hohen Viskosität des flüssigen, mit Eisen gesättigten Schwefeleisens zu suchen.

Das Zustandsdiagramm der Fe—FeS-Mischungen ist also durch die Abwesenheit irgendeiner Schwefeleisenverbindung zwischen den Komponenten Fe und FeS, sowie durch die Nichtmischbarkeit von flüssigem Eisen und flüssigem FeS beim Schmelzpunkt des Eisens charakterisiert, außerdem treten noch die bekannten Umwandlungen des Eisens und die von H. le CHATELIER und ZIEGLER gefundene Umwandlung des Schwefeleisens bei 130° ein, und aus den Schmelzen scheiden sich nicht die reinen Komponenten, sondern Mischkristalle aus.

Die Versuche.

Die flüssigen Mischungen von Eisen und FeS wurden durch Zusammenschmelzen von einem reinen Flußeisen, dessen Analyse früher mitgeteilt wurde¹, und käuflichem Schwefeleisen hergestellt. Die Analyse dieses Schwefeleisens ergab im Mittel aus drei Schwefelbestimmungen 28.25 % $\pm$ 0.05 % Schwefel und 69.33 % Eisen. Der Formel FeS würden 36.46 % S und 63.54 % Fe entsprechen. Auf der Schlifffläche dieses Schwefeleisens (Fig. 1, Taf. I) sieht man in einer Grundmasse von FeS zahlreiche helle Eisenkörner und außerdem noch ein eutektisches Strukturelement, von dem LE CHATELIER

¹ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 165.

und ZIEGLER nachgewiesen haben, daß es aus einem Eisenoxyd und Schwefeleisen besteht, denn durch Erhitzen im Wasserstoffstrom verschwindet dies Strukturelement und beim Erhitzen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre vermehrt sich die Menge desselben. Auf Grundlage obiger Analyse des Schwefeleisens wurde seine quantitative Zusammensetzung in folgender Weise berechnet. Es wurde angenommen, daß aller Schwefel mit Eisen verbunden ist, und daß der Rest, 100 % — (Schwefel + Eisen) aus Sauerstoff besteht. Ferner nahmen wir in Ermangelung sicherer Kenntnisse über die Natur des dem käuflichen Schwefeleisen beigemengten Oxydes an, daß dasselbe der Formel Fe_3O_4 entspreche und reduzierten die dann sich ergebenden Mengen von Fe und FeS auf 100. Die unter diesen Annahmen berechnete Zusammensetzung des käuflichen Schwefeleisens und der mit demselben dargestellten Schmelzen findet man in Tabelle 1. Wie man sieht, ist der Gehalt an Oxyden in den eisenreichen Schmelzen zu vernachlässigen, von den Schmelzen mittlerer Konzentration an aber wächst derselbe doch recht erheblich. Trotzdem hielten wir es nicht für notwendig, schon jetzt die Untersuchung der Schmelzen mittlerer Konzentration unter Anwendung eines oxydfreien Schwefeleisens zu wiederholen, denn es stellte sich heraus, daß Schwefeleisen Porzellan — besonders oberhalb 1400° — schnell angreift. Die Auflösung des Porzellans geht so schnell vor sich, daß die Porzellanschutzhöhen des Thermoelementes, deren Wandstärke 1 mm betrug, bei 1600° in den schwefeleisenreichen Schmelzen in weniger als einer Minute durchgefressen wurden. Magnesiaschutzrohre und Magnesiagefäße konnten nicht angewandt werden, da sich in dieselben das Schwefeleisen kapillar einsog. Diese Umstände hinderten uns an der Darstellung von Schmelzen, welche nur Fe und S enthalten. Dazu kommt noch, daß der Partialdruck des Schwefels in den schwefelreichen Schmelzen ein recht erheblicher ist, wodurch auch bei schnellem Schmelzen, besonders bei höheren Temperaturen, nicht unerhebliche Verluste an Schwefel eintreten können. Um eine Oxydation der Schmelzen zu vermeiden, wurden die Schmelzungen in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen.

Die Analyse der Schmelze, zu deren Herstellung 50 % Eisen und 50 % käufliches Schwefeleisen eingewogen waren, zeigt, daß nach einer Erhitzung auf 1540° durch das Schmelzen ein Verlust von 2 % Schwefel, entsprechend 5.7 % FeS, stattgefunden hatte. In den eisenreichen Schmelzen wird diese Konzentrationsänderung durch das Schmelzen mit steigendem Fe-Gehalt abnehmen und in

den eisenärmeren Schmelzen mit abnehmendem Eisengehalt zunehmen. Korrekturen, die sich auf die Zusammensetzung der Schmelzen nach ihrer Schmelzung beziehen, wurden nicht angebracht.

Zur Untersuchung der schwefelreichsten Mischungen wurde reines Eisenpulver mit etwas überschüssigem Schwefel gut gemengt und bei allmählichem Eintragen in ein schwer schmelzbares Glasrohr auf Rotglut erhitzt. Die so erhaltene Masse mußte nochmals in kleinen Portionen von etwa 5 g im Porzellanrohr zusammengeschmolzen werden, um ein Herausschleudern der Masse durch die sich entwickelnden Schwefeldämpfe zu verhindern. Nach dem Erhitzen auf 1400° wurde eine Analyse dieser Schmelze ausgeführt, welche 35.05% S und 62.69% Eisen ergab; nimmt man an, daß der Fehlbetrag von 2.26% aus gelöstem Porzellan besteht, so ergibt sich, daß die Masse 98.3% FeS und 1.7% Fe enthielt.

Zur Darstellung der zweiten und dritten FeS-reichen Schmelzen wurde dieses reinere FeS mit Eisen gemengt, dann wurde geschmolzen, die Abkühlungskurven bestimmt und schließlich die Reguli analysiert. Die eisenreichen Schmelzen — bis zu 50% Eisen — wurden bis 1650° und die folgenden auf 1500° — 1400° erhitzt, darauf wurde mit einem Porzellanstabe im Stickstoffstrom gut umgerührt und schließlich das Thermoelement, geschützt durch ein Porzellanrohr, in die Schmelze, deren Menge immer 20 g betrug, eingeführt und die Abkühlungskurve bestimmt. Die Temperaturen, bei denen Verzögerungen der Abkühlungsgeschwindigkeit auftreten, sind in folgender Tabelle, bezogen auf die Skala des Luftthermometers, verzeichnet. In dieser Tabelle findet man auch die Zeitdauer der Haltepunkte, $\Delta\tau$, multipliziert mit der Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dt}{d\tau}$ bei der Temperatur des Haltepunktes. Diese Produkte, die auf gleiche Abkühlungsgeschwindigkeiten reduzierten Zeitdauern von Reaktionen in nonvarianten Systemen, sind proportional den Energiemengen, welche bei der Abkühlung durch jene Reaktion frei werden.

Erklärung des Diagrammes.

Das Zustandsdiagramm der Fe-FeS-Mischungen ist vor allem dadurch charakterisiert, daß man bei zwei verschiedenen Temperaturen, 1400° und 970° , Haltepunkte findet. Bei 1400° erstrecken sich dieselben von 80%—8% FeS und bei 970° von 97%—3% FeS. Diese Tatsachen schließen das Auftreten von Verbindungen aus und

Tabella.

[illegible]

zeigen, daß bei 1400° eine Lösung von 20 % Fe im FeS mit einer Lösung von 8 % FeS in Eisen miteinander im Gleichgewicht sind.

Fig. 1.

Flüssiges Eisen und Schwefeleisen mischen sich also beim Schmelzpunkt des Eisens nicht in allen Verhältnissen miteinander. Die

beiden Kurven aB und cC deuten den Verlauf der Löslichkeit von FeS in Fe und umgekehrt an. Wie gewöhnlich konnten die beiden Kurven cC und aB nicht verfolgt werden, weil erstens die Wärmeentwicklung, welche die Entmischung begleitet, in der Regel eine sehr geringe ist, und weil zweitens solche Kurven meist sehr steil zu höheren Temperaturen ansteigen, bis sie sich einander zu krümmen und dann in einem Punkt zusammentreffen, der die höchste Temperatur des aus zwei flüssigen Phasen bestehenden Systemes angibt.

Bei der Kristallisation der eisenreichen Schmelzen tritt aber eine Komplikation ein. Bei der Geschwindigkeit, mit der die Schmelzen von 1600° — 1200° abkühlten, etwa 2° pro Sekunde, trat in den eisenreichen Schmelzen eine Ausscheidung von Mischkristallen ein, wie sich aus der Form der diesbezüglichen Abkühlungskurven ergab. Die Abkühlungskurve der Schmelze mit 97.5% Fe unterscheidet sich von der des reinen Eisens sehr wenig, und auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 90 , 80 und 70% Fe treten sehr deutliche Kristallisationsintervalle auf, deren obere Temperaturen durch die Linie FB und deren untere Temperaturen durch die Linie fb im Diagramm bezeichnet sind. In diesem Konzentrationsgebiete tritt die Kristallisation immer erst nach einer vorausgegangenen Unterkühlung ein, deren Betrag einmal bis auf 140° stieg. Um die Koordinaten der Kurve AB zu bestimmen, mußten die betreffenden Schmelzen mit Eisenstückchen geimpft werden.

Wächst nun der Gehalt an Schwefeleisen, so tritt die Kristallisation ohne Unterkühlung ein, und die durch dieselbe hervorgerufene Verzögerung der Abkühlung nimmt auf den Abkühlungskurven die Form eines Haltepunktes an. Gleichzeitig steigt die Temperatur dieser bei derselben Temperatur liegenden Haltepunkte um etwa 25° . Diese Haltepunkte liegen im Mittel bei 1400° entsprechend der horizontalen Linie Cg . Die Zeitdauer der Kristallisation bei 1400° , deren Werte auf der Horizontalen c_1g_1 aufgetragen sind, nimmt mit steigendem Gehalt an FeS ab und wird bei der Konzentration C bei etwa 80% FeS Null. Diese Konzentration entspricht sehr nahe der Zusammensetzung der einen flüssigen Phase C .

Die Zusammensetzung der eisenreichen Flüssigkeit, welche mit der Flüssigkeit C bei 1400° im Gleichgewicht sich befindet, kann nicht direkt bestimmt werden, da die Kristallisation der eisenreichen Schmelzen sich in einer ganz abnormen Weise vollzieht. Es bilden sich nämlich, wie aus den oben beschriebenen Abkühlungskurven

dieser Schmelzen zu schliessen ist, Mischkristalle, deren Zusammensetzung angenähert durch die Linie Ab angegeben wird. Man hat also anzunehmen, daß sich aus den Schmelzen von 0—4% Fe Mischkristalle von der Zusammensetzung der Schmelzen ausscheiden. Dieselben Mischkristalle scheiden sich auch aus den Schmelzen von 4—25% FeS aus, aber während ihrer Abscheidung spaltet sich von der Fe-reichen Flüssigkeit noch die FeS-reiche Flüssigkeit C ab.

Die Tatsachen, daß in den Schmelzen von 8—25% FeS die Kristallisation des gesättigten Mischkristalles b sich innerhalb eines Temperaturintervalles vollzieht und daß die Temperatur, bei der aus den Fe-ärmeren Schmelzen, von 80—30% FeS, die Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles b vor sich geht, konstant ist und um etwa 50° höher liegt als die Temperatur des Beginns der Kristallisation zwischen 25 und 75% FeS, möchten wir mit dem Gehalt der Schmelzen an Eisenoxyden in Zusammenhang bringen. Wenn diese in den Schmelzen von 80—30% FeS sich hauptsächlich in der FeS-reichen Flüssigkeit befinden und wenn diese in den Schmelzen von 25—5% FeS sich in der eisenreicheren Flüssigkeit anreichern, so wären jene Tatsachen verständlich.

Die FeS-reiche Schmelze, welche bei 1400° mit der Fe-reichen Schmelze und den eisenreichen Mischkristallen b im Gleichgewicht ist, enthält, wie wir sahen, 80% FeS, denn bei dieser Konzentration verschwinden die Haltepunkte bei 1400°. Andererseits hat die Zeitdauer der Haltepunkte bei 970°, welche durch gleichzeitige Kristallisation von Fe und FeS aus den Schmelzen zustande kommen, ihren maximalen Wert bei 85% FeS. Dieses ist also auch die Konzentration der eutektischen Schmelze E . Die Punkte E und C muß die Löslichkeitskurve von Fe in FeS verbinden. Da ein Punkt auf der Kurve zufällig nicht bestimmt worden ist, sind die beiden Punkte E und C durch eine Gerade verbunden worden. Vom Punkte E aus steigt eine zweite Linie EH zu höheren Temperaturen; diese gibt den Beginn der Kristallisation von FeS an. Zur Bestimmung der Punkte dieser Kurve mußte von oxydfreiem FeS, das aus S und Fe dargestellt wurde, ausgegangen werden. Das im Glasrohr unter Abschluß der Luft bei Rotglut hergestellte Produkt gab beim Erhitzen auf über 1000° noch Schwefel ab, dessen Dämpfe die Schmelze aus dem Porzellanrohr schleuderten, wenn zu schnell erhitzt wurde. Nachdem das Schwefeleisen in kleinen Portionen schnell zusammen-

geschmolzen war¹, wurden diese zu einer Portion von 20 g vereinigt, die Abkühlungskurve dieser Menge bestimmt und schließlich der Regulus analysiert. Derselbe löste sich vollkommen ohne Hinterlassung eines Rückstandes in Salzsäure und enthielt seinem Schwefel- und Eisengehalt entsprechend 98.3 % FeS und 1.7 % Fe. Auf der betreffenden Abkühlungskurve findet sich nur bei 1234° ein Kristallisationsintervall von langer Zeitdauer. Dieser Befund unterscheidet sich von den Angaben von LE CHATELIER und ZIEGLER, welche glaubten, daß der Schmelzpunkt des Schwefeleisens bei 950° liegt, was darauf zurückzuführen ist, daß jene Autoren das FeS in einer Art erhitzten, bei der die Möglichkeit der Abdampfung von größeren Schwefelmengen gegeben war; hierdurch erhielten sie eine Lösung von Eisen in Schwefeleisen, deren eutektische Temperatur bei 970° in der Tat nahe mit der von ihnen angegebenen Temperatur übereinstimmt.

Der Schmelzpunkt des reinen Schwefeleisens muß noch höher als bei 1234° liegen, denn die Schmelze enthielt nach ihrer Abkühlung schon 1.7 % Fe. Mit Hilfe der Bestimmung des Beginns der Kristallisation der folgenden Schmelze mit 3.5 % Fe extrapoliert sich der Schmelzpunkt des reinen Schwefeleisens auf 1300°. Die mikroskopische Untersuchung des Regulus mit 1.7 % Eisen ergab eine vollständig homogene Struktur der gelblichen Schlifffläche. Nach dem Ätzen mit Kupfersulfatlösung wurde eine sehr feine Granulierung der nach dem Polieren homogenen Oberfläche sichtbar, die sich auf den FeS-Kristallen aller Reguli findet. Da eine sehr geringe Menge metallischen Eisens erst im Regulus mit 3.5 % Fe zu finden ist, hat man anzunehmen, daß sich etwas metallisches Eisen im kristallisierten β -FeS zwischen 1300° und 130° löst. Ob bei der Umwandlung des β -FeS in α -FeS eine Trennung dieses Eisens vom FeS stattfindet, konnte nicht sicher ermittelt werden; es wäre möglich, jene Granulierung als durch kleine Fe-Partikel hervorgerufen zu deuten.

Wie erwähnt, darf das FeS nicht bei Luftzutritt geschmolzen werden, denn sonst verliert dasselbe nicht unerhebliche Mengen Schwefel, da der Partialdruck desselben sich beim reinen Schwefeleisen einer Atmosphäre nähert. Da nach schnellem Erhitzen von Schwefeleisen mit überschüssigem Schwefel auf 1400° das Schwefel-

¹ Die Schmelzungen wurden in Porzellanröhren von der Form eines Probierglases von 15 mm innerem Durchmesser im elektrisch geheizten Kohlerohr vorgenommen.

eisen 1.7 % Eisen enthält, haben wir in dieser Angabe eine angenäherte Bestimmung eines Punktes der Konzentrations-Temperaturkurve für den Partialdruck des Schwefeldampfes von einer Atmosphäre. Die Kurve xy Fig. 2 deutet eine solche Kurve an, welche die Temperaturen angibt, bei denen der Partialdruck des Schwefels einer Reihe von Schmelzen eine Atmosphäre beträgt. Diese Kurve

Fig. 2.

schneidet die Kurve HE nicht, entsprechend der Tatsache, daß der Partialdruck des Schwefels aus dem FeS kleiner ist als eine Atmosphäre.

Die Erscheinungen bei der Abkühlung von flüssigen Mischungen von FeS und Fe beschreibt das Übersichtsdiagramm Fig. 2, in welches die abnormen Erscheinungen, die wahrscheinlich dem so schwer zu vermeidenden Gehalt an Oxyden zuzuschreiben sind, nicht aufgenommen worden sind. In diesem Diagramm sind die Mengen, welche bei den Temperaturen der verschiedenen nonvarianten Gleichgewichte kristallisieren, durch die Dicke der betreffenden Horizontalen angedeutet.

Wir haben sechs verschiedene Gruppen von Schmelzen vor uns, die sich durch ihre Kristallisationswege voneinander unterscheiden. Aus den Schmelzen von 100—96 % Fe scheiden sich Mischkristalle aus, deren Kristallisation beendet ist, wenn ihre Temperatur die Linie Ab erreicht hat. Die Veränderungen, denen diese Gruppe von Mischkristallen unterliegt, wenn in denselben die polymorphen Umwandlungen des Eisens vor sich gehen, werden uns noch später beschäftigen.

Die Schmelzen zwischen 93 und 96 % Fe hinterlassen, nachdem sich aus denselben der gesättigte Mischkristall b gebildet hat, eine Schmelze von der Zusammensetzung C , aus der sich bei weiterer Abkühlung ebenfalls der gesättigte Mischkristall b abscheidet, indem sich die Zusammensetzung der Schmelze auf der Linie CE ändert. Nach Erreichung des Punktes E beginnt dann die Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles D mit 3 % Fe und die Schmelze kristallisiert bei 970° vollständig.

Die Schmelzen zwischen 20 und 92 % Fe sind bei 1500° zähflüssige Emulsionen zweier Flüssigkeiten, etwa von der Viskosität des Glycerins bei 0°. Sinkt die Temperatur auf 1400°, so beginnt aus der eisenreichen Flüssigkeit, deren Zusammensetzung dem Punkte B entspricht, die Ausscheidung des gesättigten Mischkristalles b , es zerfällt also die Flüssigkeit B in den gesättigten Mischkristall b und die Flüssigkeit C , wobei sich die Temperatur konstant erhält, bis die Flüssigkeit B vollständig aufgezehrt ist. Darauf beginnt die Temperatur zu fallen, indem sich aus der Lösung C der gesättigte Mischkristall b ausscheidet, und fällt unter Änderung der Konzentration dieser Flüssigkeit bis zum Punkt E .

In den Schmelzen von 15—20 % Fe beginnt die Kristallisation des Mischkristalles b beim Überschreiten der Linie CE . Die dann folgenden Erscheinungen sind die früher beschriebenen. Fig. 1, Taf. VIII zeigt die Schlifffläche eines käuflichen Schwefeleisens mit 14 % metallischem Eisen. Die graue Grundmasse besteht aus FeS, dem gesättigten Mischkristall D , die schwarzen Flecke entsprechen Löchern und die hellen Kristalle sind metallisches Eisen.

Aus den Schmelzen von 3—15 % Fe scheiden sich zuerst Mischkristalle aus, deren Zusammensetzung sich bei fallender Temperatur auf der Linie HD ändert. Nachdem sich der gesättigte Mischkristall D mit 3 % Fe gebildet hat, beginnt die Ausscheidung des zweiten gesättigten Mischkristalles b und es vollzieht sich die eutektische Kristallisation der Schmelze. Schließlich kristallisieren die

Schmelzen von 0—3 % Eisen als Mischkristalle, und ihre Kristallisation ist beendet, wenn ihre Temperatur unter die Linie *HD* gesunken ist.

Nachdem die Schmelzen vollständig kristallisiert sind, vollziehen sich in den entstandenen Kristallkonglomeraten bei der Abkühlung noch weitere Zustandsänderungen.

Auf den Abkühlungskurven der Konglomerate, welche aus käuflichem, Eisenoxyde enthaltenden Schwefeleisen hergestellt sind, finden sich bei 923° deutlich ausgeprägte Haltepunkte, deren Zeitdauer mit wachsendem Eisengehalt abnimmt; die letzte Andeutung dieses Haltepunktes ist auf der Abkühlungskurve des Regulus mit 90 % Fe wahrzunehmen. Auf den Abkühlungskurven der noch eisenreicheren Schmelzen sind diese Haltepunkte nicht mehr vorhanden. Da andererseits diese Haltepunkte auf den Abkühlungskurven der FeS-reichen, aber Eisenoxyde nicht enthaltenden Schmelzen nicht zu finden sind, so geht man wohl nicht fehl, wenn man ihr Auftreten mit der Bildung eines eigentümlichen Strukturelementes von typisch lamellarer eutektischer Struktur in Zusammenhang bringt. Dieses Strukturelement findet sich nur in den oxydhaltigen Regulis. LE CHATELIER und ZIEGLER haben gezeigt, daß die Menge dieses Strukturelementes bei Oxydation der Schmelzen wächst und andererseits bei Reduktion derselben durch Wasserstoff abnimmt.

Außer diesen den oxydfreien Fe-FeS-Mischungen fremden Haltepunkten finden sich auf den Abkühlungskurven noch andere Haltepunkte, welche polymorphen Umwandlungen des Eisens und Schwefeleisens entsprechen.

Bekanntlich fand OSMOND¹ für das reine Eisen zwei Umwandlungspunkte, bei etwa 760° und 855°. Wir fanden diese Punkte bei 770° und 850°. Die Umwandlungswärme bei 850° scheint etwa dreimal so groß zu sein als die bei 770°. Mit steigendem Gehalt an Schwefeleisen wird der Umwandlungspunkt bei 850° stärker erniedrigt als der bei 770°, dessen Temperatur sich bei Änderung des Schwefelgehalts nicht merklich ändert. Von 90 % Fe an findet man auf den Abkühlungskurven nur einen Haltepunkt bei etwa 800°. Die Zeitdauer dieser Umwandlung pro Gewichtseinheit Eisen entspricht ungefähr der Summe jener beiden Werte beim reinen Eisen. Da der obere Umwandlungspunkt des Eisens durch Zusatz von FeS etwas verschoben wird, und da von einem Gehalt von 92 % FeS an

¹ Contribution à l'Etude des Alliages, p. 277, Paris 1901.

sich nur ein einziger Umwandlungspunkt auffinden läßt, so muß man annehmen, daß sich etwas FeS in dem aus der Schmelze kristallisierenden γ -Eisen löst. Diese Annahme wird durch die früher beschriebenen Erscheinungen bei der Kristallisation der eisenreichen Schmelzen gestützt. Nur betreffs der Konzentration des gesättigten Mischkristalls bei 1300° und bei 800° findet man eine kleine Differenz. Bei 1300° ergab sich der Fe-Gehalt im gesättigten Mischkristall zu 4%, während derselbe bei 800° etwa 7% entsprechend der Lage des Schnittpunktes *K* Fig. 1 betragen würde. Da dieser Unterschied von 3% innerhalb der Versuchsfehler liegt, so ist eine Zunahme an FeS im gesättigten Mischkristall bei sinkender Temperatur nicht erwiesen.

Überschreitet bei der Abkühlung die Temperatur die Linie *ik*, so beginnt die Ausscheidung von reinem Eisen aus den Mischkristallen. Für die Ausscheidung von reinem Eisen sprechen folgende beiden Beobachtungen: Erstens ist auf den Abkühlungskurven der Reguli von 0—7% FeS ein Haltepunkt vorhanden, welcher der Umwandlung von β -Eisen in α -Eisen entspricht. Wäre bei dieser Temperatur nicht reines Eisen vorhanden, so müßte die Temperatur dieses Haltepunktes von der Umwandlungstemperatur des β -Eisens in α -Eisen verschieden sein. Zweitens sieht man auf den Schliffen aller Reguli, daß sich in den Eisenkristallen sehr feine Partikel von FeS befinden. Das FeS, welches bei 970° kristallisiert, ist in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Eisenkristallen zu finden, außerdem enthalten aber wie sowohl auf Fig. 2, Tafel VIII leider undeutlich als auch auf den zahlreichen Photogrammen von LE CHATELIER und ZIEGLER deutlich zu sehen ist, die Eisenkristalle einen feinen Staub von FeS, der sich offenbar erst nach ihrer Kristallisation ausgeschieden hat. Dieser feine Staub von FeS müßte sich also bei der Bildung von β - resp. α -Eisen gebildet haben. Die Struktur der Eisenkristalle entspricht also der Bildung von α -Eisen aus einem FeS-haltigen Mischkristall, und für die Umwandlung dieser Reihe von Mischkristallen ergibt sich aus den thermischen Erscheinungen folgendes: Ein Mischkristall von 0 bis etwa 4% FeS scheidet, wenn seine Temperatur die Linie *ik* überschreitet, α -Eisen aus, wodurch seine Konzentration bis auf höchstens 7% FeS wachsen kann, dann zerfällt dieser Mischkristall in Schwefeleisen und β -Eisen. Im Punkte *K* und auf der Horizontale *on* sind also folgende Phasen miteinander im nonvarianten Gleichgewicht: der Mischkristall mit maximalem Gehalt an Schwefeleisen, der Mischkristall

mit maximalem Gehalt an Eisen, α -Eisen und Dampf. Die Summe der Umwandlungswärmen von γ - in β und von β - in α -Eisen muß also nahezu gleich sein dem Wärmeeffekt im Punkt K. Wie aus den in Tabelle 1 aufgeführten reduzierten Zeiten der Umwandlungen ersichtlich ist, ist diesen Forderungen ungefähr genügt.

Schließlich tritt bei $128 \pm 5^\circ$ die Umwandlung von β -FeS in α -FeS ein. Diese interessante Umwandlung ist schon von LE CHATELIER und ZIEGLER dilatometrisch konstatiert worden. Dieselben fanden, daß mit sinkender Temperatur bei 140° eine Kontraktion des Schwefeleisens beginnt, der dann bei 120° eine starke Dilatation folgt, worauf bei 95° wieder eine Kontraktion eintritt. Schließlich ist das Volumen des FeS bei 80° sehr nahe gleich dem Volumen bei 140° . Wir haben thermisch viel einfachere Verhältnisse konstatiert. Bei $128 \pm 5^\circ$ tritt auf den Abkühlungskurven bis zu 95 % Fe ein Haltepunkt von erheblicher Zeitdauer, welche proportional dem Gehalt an FeS zunimmt, auf. Während bei den dilatometrischen Versuchen von LE CHATELIER und ZIEGLER die Umwandlung oder richtiger die Umwandlungen sich über ein Intervall von 60° erstreckten, hatten wir es mit einem einfachen Haltepunkt zu tun. Während der Verzögerung der Abkühlung fiel die Temperatur nur um 10° . Die Umwandlung von β -FeS in α -FeS ist sowohl von einer nicht unerheblichen Dilatation wie auch von einer nicht unerheblichen Energieänderung begleitet. Durch die Dilatation des FeS bildeten sich in den Porzellanröhren, in denen die Schmelzungen vorgenommen wurden, bei 128° ziemlich weitklaffende Risse. Das Springen der Porzellanröhren bei 128° trat bei allen Schmelzen von 100 bis zu 5 % FeS ein. Ein Knistern war in den Röhren während der Abkühlung schon bald nachdem die Kristallisation bei 970° beendet war, zu bemerken.

Bekanntlich wird ein Schwefelgehalt des Eisens vom Konsumenten wegen der leichten Brüchigkeit des Produktes (Kaltbruch) und vom Produzenten wegen der Schwierigkeit der Bearbeitung des Materiales (Rotbruch) gefürchtet. Die Ursachen der Verschlechterung des Eisens ergeben sich deutlich aus dem Zustandsdiagramm. Wenn ein Eisen mehr als 2.0 % Schwefel (5 % FeS) enthält, befindet sich fast zwischen allen Eisenkörnern, aus denen das Stück zusammengesetzt ist, eine wenn auch dünne Schicht Schwefeleisen, die bei 920° flüssig wird. Enthält das Eisen außerdem noch etwas Oxyde,

so beginnt die Verflüssigung schon 100° tiefer, die Eisenkörner können also bei einem Gehalt von 2 % Schwefel und etwas Oxyd schon bei 800° von Flüssigkeit umgeben sein und durch dieselbe aneinander haften. Fig. 3 und 4, Tafel VIII, zeigen die Struktur eines Eisens mit 92 % Fe und 40 % Fe, man sieht, daß in beiden Fällen die hellen Eisenkörner von dem dunkeln, in Wirklichkeit gelben, FeS umgeben sind. Die Folgen einer solchen Struktur auf die Zug- und Bruchfestigkeit brauchen wohl nicht erst geschildert zu werden. Doch die Rotbrüchigkeit erstreckt sich noch bis zu einem hundertmal kleineren Schwefelgehalt, bis 0.02 % S, also weit in das Gebiet hinein, in dem die leicht schmelzbare Flüssigkeit zwischen den Eisenkörnern verschwindet und das Material aus Mischkristallen von γ -Fe und β -FeS besteht. Die Rotbrüchigkeit des schwefelhaltigen Eisens wird also bei kleinen Schwefelmengen von 0.02—0.2 % Schwefel nicht durch Anwesenheit einer leichtschmelzbaren Masse zwischen den Körnern des Eisens bedingt, sondern durch die Sprödigkeit der Mischkristalle von Eisen und Schwefeleisen. Die Sprödigkeit des schwefelärmeren Eisens müßte, wie aus dem Diagramm hervorgeht, bei 850° am größten sein, denn bei 850° bildet sich aus den spröden Mischkristallen das viel weniger spröde β -Eisen, und in der Regel nimmt die Sprödigkeit eines Kristalles mit steigender Temperatur ab. Die Tatsache, daß als schlimmste Temperatur der Rotbrüchigkeit des Eisens Rotglut bezeichnet wird, stimmt also mit den Angaben des Diagramms überein.

Auch der Umstand, daß die Neigung zum Rotbruch mit abnehmendem Schwefelgehalt allmählich bei etwa 0.02 % verschwindet, stimmt damit überein, daß sich durch Beimischung von β -FeS zum γ -Eisen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bildet, deren Sprödigkeit mit abnehmendem Schwefelgehalt auf die des reinen γ -Eisens sinkt.

Die Umwandlung des FeS unter Dilatation bestimmt die vom technischen Standpunkt minderwertigen Eigenschaften des FeS-haltigen α -Eisens bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist leicht verständlich, daß ein Eisen mit etwa 2.7 % S, also etwa 8 % FeS, in dem die einzelnen Eisenkörner von Schwefeleisen umgeben sind, bei 130° durch dessen polymorphe Umwandlung rissig wird, sich leicht pulverisieren läßt. Nimmt nun der Gehalt an S ab, so entsteht zwischen den einzelnen Eisenkörnern ein Zusammenhang; es entstehen Stellen festeren Zusammenhaltes und die Pulverisierbarkeit geht verloren. Doch wird die Zug- und Bruchfestigkeit noch er-

hebelich vermindert sein, weil durch die Dilatation bei 130° das Gesamtgefüge gelockert ist. Erst wenn jedes FeS-Partikelchen von größeren Mengen Eisen umgeben ist, dürfte die Sprengkraft des β -Schwefeleisens bei seiner Umwandlung in α -FeS nicht hinreichen, um die Eisenhülle zu sprengen oder soweit zu dehnen, um vollständig das Volumen des α -FeS einzunehmen. Dann muß dasselbe notwendigerweise entweder in Form von β -FeS oder einer anderen polymorphen Kristallart, die dichter als das β -FeS ist, im Eisen bei gewöhnlicher Temperatur vorhanden sein.

Das Maximum der Sprengkraft des β -FeS haben wir — wie früher der eine von uns die des Eisens, des Jodsilbers und des Phenols¹ — bestimmt. Auf eine Masse von FeS, welche das Volumen von 30 ccm einnahm, wurde der hydrostatische Druck bei 10^0 gesteigert. Erreichte der Druck 2900 Atm., so trat eine Umwandlung unter nicht unbedeutender Volumenverminderung ein; und wurde der Druck auf 1700 Atm. vermindert, so trat die entgegengesetzte Umwandlung ein. Hieraus folgt, daß die in einer genügend dicken Eisenhülle eingeschlossenen Partikel von FeS bei Zimmertemperatur einen Druck bis nahe an 3000 Atm. auf das sie umgebende Eisen ausüben können. Wird dieser Druck überschritten, so tritt eine Umwandlung in eine neue von der α -Modifikation verschiedene ein, welche dann, entsprechend dem gebotenen Volumen, mit der α -Modifikation zusammen dasselbe ausfüllt. Der Sprengdruck von ca. 3000 kg liegt nahe an der Elastizitätsgrenze des reinen Eisens und tief unterhalb der von Nickel- und Kohlenstoffstählen. Es wird also ganz von dem Gehalt an Beimengungen im Eisen und von der Dicke der Eisenhülle im Vergleich zum Volumen des eingeschlossenen Schwefeleisens abhängen, ob dessen Sprengwirkung bei der Umwandlung zur Geltung kommen kann oder nicht, und ob das Schwefeleisen im Eisen bei gewöhnlicher Temperatur als α -, β -FeS oder als die dichtere nur bei höheren Drucken beständige Kristallart vorhanden ist.

¹ G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, J. A. Barth, Leipzig 1903.

Göttingen, Institut für anorgan. Chemie.

Fig. 1.
85,6% FeS + 14,4% Fe
(käuferisches Schwefeleisen).
450fache Vergrößerung. (Nicht geätzt.)

Fig. 2.
1,9% FeS + 98,1% Fe.
450fache Vergrößerung. (Nicht geätzt.)

Fig. 3.
7,9% FeS + 92,1% Fe.
25fache Vergrößerung. (Nicht geätzt.)

Fig. 4.
57,7% FeS + 42,3% Fe.
25fache Vergrößerung. (Nicht geätzt.)