Die Modifikationsänderung des Schwefeleisens.

Von

F. RINNE und H. E. BOEKE.

Mit 1 Figur im Text.

Aus den Arbeiten von LE CHATELIER und ZIEGLER¹ sowie von TREITSCHKE und TAMMANN² ist es bekannt, daß käufliches Schwefeleisen bei 130° eine Modifikationsänderung erfährt. Sie äußert sich in einer recht deutlichen Wärmetönung und einer Volumänderung, derzufolge Porzellanröhrchen, in denen das Sulfid geschmolzen wurde und abkühlt, bersten.

Wir machten nun die auffallende Beobachtung, daß von uns selbst dargestelltes Schwefeleisen die besagte Umwandlung nicht aufwies.

Bezüglich der Herstellung unseres Sulfids sei vermerkt, daß wir es durch Verglimmen von reinem Eisen mit Schwefel unter Luftabschluß, oder durch Ausfällen aus Eisenvitriollösung mittelst Schwefelammon und Trocknen unter Verhinderung des Luftzutritts gewannen. Auch nach einem Umschmelzen, das ein schön metallisch gelbes, deutlich krystallinisches Produkt lieferte, zeigte sich keine Spur einer Modifikationsänderung. Dasselbe negative Verhalten wurde bei Magnetkies von Bodenmais (Bayern) von uns festgestellt. — Andererseits wies Schwefeleisen (Troilit) aus dem Meteoreisen von Toluca und solches aus einem im Hinterlande von Iquique (Peru) neu aufgefundenen Meteoreisenblock die Umwandlung sehr deutlich und zwar bei 143° bzw. 137° auf.

Es lag also hier ein merkwürdiger Widerspruch in den Erscheinungen vor, der zu klären war.

Wir vermuteten, daß der im käuflichen Schwefeleisen und zwar zum Teil in Form einer festen Lösung mit FeS vorhandene Überschufs an Eisen die Ursache der glatten Umwandlung des besagten Materials sein könnte. Das käufliche Eisensulfid enthält nämlich

¹ Bull. Soc. d'Encouragement de l'industrie, Sept. 1902, 368.

² Z. anorg. Chem. 49 (1906), 320.

nur etwa 80 % FeS. In der Tat erwies sich dieser Gedanke als richtig.

Zur näheren Untersuchung der Verhältnisse wurde künstliches Schwefeleisen dargestellt aus reinem, mittels Wasserstoffreduktion aus Eisenoxyd erhaltenem Eisen und Schwefel; letzterer wurde im Überschufs von 5 % über die theoretische Menge verwandt. Nach dem Verglimmen wurde der unverbundene Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgelaugt. Die Analyse des Rückstandes ergab 35.78 % S und 63.25 % Fe. Die Formel FeS erfordert 36.34 % S und 63.66 % Fe. Nach dem gefundenen Schwefelgehalt von 35.78 % war in dem Präparat 98.2 % FeS enthalten; der an 100 % fehlende Rest wird hauptsächlich aus Eisenoxyd bestehen.

Wie erwähnt, zeigte das gewonnene Sulfid roh und umgeschmolzen keine Andeutungen einer Umwandlung. Es wurde nun im elektrisch geheizten Kohlerohröfen in Stickstoffatmosphäre unter tüchtigem Rühren das Eisensulfid mit Eisen zusammengeschmolzen, und alsbald konnte die gesuchte Modifikationsänderung festgestellt werden. Als Anzeichen wurden Abkühlungs- und Erhitzungskurven benutzt, die mit Quecksilber-(ANSCHÜTZ-)Thermometern, welche in die gepulverte Substanz getaucht waren, bestimmt wurden. Das Sulfid befand sich dabei in einem abgeschlossenen Luft- oder Sandbad, welches, je nach den gesuchten Temperaturen, in einem geschlossenen Tonzylinder in Luft, oder in einem Schnee- oder Ölbad abgekühlt wurde, während wir für die Erhitzungskurven ein Ölbad benutzten. Bei 5 g Substanz war die Haltezeit bei den die Umwandlung deutlich zeigenden Pulvern etwa 160 Sekunden bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 0.8° in $10''$.

Auf die Weise wurden die in nachstehender Tabelle angegebenen Umwandlungstemperaturen und Umwandlungsintervalle beim Abkühlen und beim Erhitzen gefunden. Die Versuche wurden vielfach wiederholt, und die Ergebnisse stimmten gut miteinander überein.

(S. Tabelle, S. 340.)

Man erkennt, daß die Umwandlungspunkte bei 7 % Fe 93 % FeS bis 12 % Fe 88 % FeS beim Abkühlen und beim Erwärmen sehr angenähert gleich sind. Gemische mit höherem Gehalt an Eisen als 12 % Fe 88 % FeS wurden von uns nicht untersucht, weil TREITSCHKE und TAMMANN bereits nachgewiesen haben, daß eine Konstanz der Umwandlungstemperatur bei Gemischen mit höherem Eisengehalt und zwar bis 92.1 % Fe 7.9 % FeS besteht. Der Unterschied der Umschlagstemperatur beim Erwärmen (137°) und beim

Nr.	Zusammensetz. in %		Umw.-Temp. bzw. Umw.- Intervall b. Abkühlen in °	Umw.-Temp. bzw. Umw.- Intervall b. Erhitzen in °
	Fe	FeS		
1	12	88	137	138
2	10	90	137	139
3	8	92	137	139
4	7	93	137	139
5	6.5	93.5	131—127	131—135
6	6	94	118—108	116—128
7	5	95	85—77	103—112
8	4	96	nicht mehr zu beob. bis 20°	

Abkühlen (139°) ist in den in der Tabelle unter 1—4 angeführten Beispielen so gering, daß eine Verzögerung der Modifikationsänderung bei diesen Mischungen kaum in Betracht kommt. Am schärfsten zeigte sich die Umwandlung bei 7% Fe 93% FeS, bei höherem Fe-Gehalt war die allgemeine Form der Kurven mit der von 7% Fe 93% FeS genau übereinstimmend, nur die Haltezeit war etwas geringer. Bei unter 7% abnehmendem Gehalt an Eisen traten deutlich Temperaturintervalle bei der Modifikationsänderung auf, die weiterhin in ihren höchsten bzw. niedrigsten Temperaturen beim Erhitzen und beim Abkühlen nicht zusammenfallen. Das Auseinanderfallen der sich entsprechenden Zahlen (z. B. 118° und 128°, 108° und 116°) wächst mit sinkendem Eisengehalt bzw. mit sinkender Umschlagstemperatur und beträgt bei 6.5% Fe 93.5% FeS 4°, bei 6% Fe 94% FeS 9°, bei 5% Fe 95% FeS 26°. Da bei Modifikationsänderungen sowohl Unterkühlungen als auch Überhitzungen vorkommen,¹ so wird man als wirkliche Gleichgewichtstemperaturen wohl die Mittel aus den entsprechenden Zahlen nehmen können. Hiernach würden sich die richtigen Umwandlungstemperaturen bzw. Umwandlungsintervalle wie folgt stellen:

Nr.	Zusammensetzung		Umschlagstemperatur bzw. Umschlagsintervall
	Fe	FeS	
1	12	88	138
2	10	90	138
3	8	92	138
4	7	93	138
5	6.5	93.5	129—133
6	6	94	112—123
7	5	95	90— 98
8	4	96	nicht mehr beobachtbar bis 20°

¹ So läßt sich bekanntermaßen monokliner Schwefel unterkühlen und rhombischer überhitzen.

Diese Zahlen sind in der Figur wiedergegeben.

Aus obigen Tatsachen ist folgender Schluss zu ziehen. Eisen und Eisensulfid bilden bei 138° Mischkrystalle mit maximal 7% Eisengehalt. Diese Mischkrystalle von 7% Eisen und 93% Eisensulfid erfahren bei 138° ohne Temperaturinter-

vall, also ohne Konzentrationsänderung, einen Modifikationsumschlag. Mischkrystalle mit weniger Eisen besitzen eine niedrigere Umwandlungstemperatur, es tritt ein Umwandlungsintervall auf und die Modifikationsänderung zeigt mehr und mehr Verzögerungen. Schließlich bleibt die Umwandlung aus.

Danach besitzen die zusammengehörigen Umwandlungslinien bei 7% Fe 93% FeS ein Maximum, welches mit der Grenze der Mischkrystallbildung bei 138° nahe zusammenfällt.

Bezüglich der Ursache für das Nachlassen der Verzögerung bei zunehmendem Eisengehalt kann man die erhöhte Temperatur in Erwägung ziehen, die Änderungen unterstützt, oder auch kann man dem reichlicher vorhandenen Eisen in den Mischkrystallen eine beschleunigende Wirkung zuschreiben, insofern man sich wohl vorstellen könnte, daß der Krystallbau der Sulfidteilchen durch das in fester Lösung beigemengte Eisen aufgelockert und dadurch leichter erschütterbar, also umwandlungsfähiger gemacht wird. Auch können sehr wohl beide Ursachen, erhöhte Temperatur und Verminderung der Krystallbaufestigkeit durch erhöhte Beimengung von Eisen, zusammenwirken.

Erklärte also das vorstehende weshalb reines Eisensulfid und Magnetkies die Umwandlung nicht zeigen, so war doch die glatte Umwandelbarkeit des Troilits noch nicht begreiflich geworden, denn ein Eisenüberschuß von mindestens 7%, der eine Umwandlung bei 138° hervorrufen würde, ist bei Troilit nicht vorhanden. Die Analyse des Toluca-Troilits ergab nämlich 35.03% S, was einen Gehalt an 96.33% FeS anzeigt. Nun war die Möglichkeit des Einflusses eines Nickelgehaltes nicht von der Hand zu weisen. Durch qualitative Analyse wurde Nickel im Troilit auch festgestellt. Doch kann diese Nickelbeimischung nicht als Ursache für die Umwandlungsmöglichkeit des Troilits gelten, denn es ergab sich, daß ein zusammengeschmolzenes Gemisch von 3% Ni 97% FeS keine Umwandlung zeigte, ein solches von 10% Ni 90% FeS eine verschwommene Andeutung bei ca. 90° aufwies, ein Gemisch von 12% Ni 88% FeS und ein solches von 15% Ni 85% FeS auch das nicht mehr beobachten liefs.

Die Lösung der bezüglich des Troilits angeregten Aufgabe wurde durch die Beobachtung nahegelegt, daß bei der qualitativen Analyse des Minerals eine Spur eines schwarzen, in Königswasser unlöslichen, graphitähnlichen Rückstandes gefunden wurde. Das gab die Veranlassung, den Einfluß des Kohlenstoffes auf die Umwandlung des Schwefeleisens zu untersuchen. Es zeigte sich, daß der Kohlenstoff in der Tat wie Eisen wirkt, jedoch bedarf es zur Umwandlung nur einer viel kleineren Menge als von Eisen nötig ist. Es stimmt das mit dem sonst bekannten energischen Einfluß des Kohlenstoffes auf Metalle der Eisengruppe überein.

Zwecks näherer Untersuchung der Verhältnisse wurde Schwefeleisen durch Verglimmen von eisencarbidhaltigem Eisen (Zementstahl) mit Schwefel hergestellt. Es zeigte auf der Abkühlungskurve eine ganz schwache Andeutung einer Umwandlung bei ca. 135°; nach dem Umschmelzen im elektrischen Ofen aber ergab das Produkt den erwarteten scharfen Umschlag bei 137°. Man kann hieraus schließen, daß bei der Herstellung durch Verglimmen erst ein amorphes Produkt mit Spuren von Krystallisation entstanden ist. — Weiterhin wurde das schon erwähnte, aus reinem Eisen und Schwefel dargestellte Eisensulfid mit 4% Zuckerkohle zusammengeschmolzen, wie bei allen übrigen Schmelzungen in Stickstoffatmosphäre. Ein Teil des Kohlenstoffes blieb pulverförmig zurück, ein Teil muß sich aber im Eisensulfid gelöst haben, denn jetzt wurde an dem Material eine deutliche Umwandlung bei 134.5° gefunden.

Hiernach ist anzunehmen, daß die Umwandlungsfähigkeit des Troilits die Folge seines geringen Kohlenstoffgehaltes ist. Das erklärt auch, daß ein Umschmelzen die Modifikationsänderung beeinflusst, denn es liegt die Möglichkeit vor, daß hierbei ein Teil des Kohlenstoffs entweicht und zwar durch die Bildung von Schwefelkohlenstoff, der ja eine endotherme Verbindung ist und als solche bei hoher Temperatur leicht entsteht. Nach der Umschmelzung des Troilits fand sich in der Tat seine Umwandlung nicht mehr bei 143° , sondern tiefer und zugleich war sie über ein Intervall von 10° , nämlich von 130 — 120° , ausgedehnt. Diese Temperaturen von 143° und 130 — 120° wurden mittels der Erhitzungskurven gleichfalls gefunden, sind also die wirklichen Gleichgewichtstemperaturen.

Ähnlich ergeht es natürlich auch dem künstlich dargestellten Eisensulfid, das durch Zusammenschmelzen mit Kohlenstoff letzteren in fester Lösung aufgenommen hat, wenn man diesen Kohlenstoffgehalt durch Umschmelzen erniedrigt. Solange noch überschüssiger Kohlenstoff beim Schmelzen vorhanden ist, kann letzteres nicht geschehen. So erklärt sich, daß unser kohlenstoffhaltiges Eisensulfid nach weiterem zweimaligen Umschmelzen die scharfe Umwandlung noch beibehielt, sogar die Temperatur der Modifikationsänderung ein wenig (2°) erhöht aufwies. Das Umschmelzen hat in dem Fall keine Kohlenstoffverminderung in den Mischkrystallen mit sich gebracht, wie auch aus der auffällig dunklen Farbe des Präparates zu erschließen war. Nach der dritten Umschmelzung aber war die Umwandlung, jedenfalls zufolge nun eingetretenen, genügenden Kohlenstoffverlustes, verschwunden. Der Punkt, bei dem noch eben genug Kohlenstoff vorhanden war, um die Umwandlung bei 130 — 120° vor sich gehen zu lassen, wie beim Troilit, war also bereits überschritten.

Ein etwas wechselnder Kohlenstoffgehalt erklärt auch die um einige Grade verschiedene Temperatur der Umwandlung bei den verschiedenen Troiliten und künstlichen Präparaten.

Hannover, Mineralogisch-geolog. Institut der Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1907.