



Bd XXX



III - 27151

# Röntgenographie des Eisens und seiner Legierungen.

Mit besonderer Berücksichtigung der Ergebnisse anderer Untersuchungsmethoden.

Dargestellt von

**M. C. Neuburger, Wien.**

Mit 44 Abbildungen und 35 Tabellen.

## Einleitung<sup>1)</sup>.

Der metallische Zustand von Elementen, Mischkristallen und Metalliden wird durch große elektrische und thermische Leitfähigkeit, durch starkes Reflexionsvermögen — („Metallglanz“) — und geringe Lichtdurchlässigkeit charakterisiert.

Die festen Metalle stellen sämtlich Vereinigungen größerer und kleinerer Einzelkristalle dar. Die Eigenschaften eines Kristallaggregates sind größtenteils abhängig von den Eigenschaften der einzelnen Kristallarten, aus welchen es gebildet wird, und es ist daher notwendig, über die Eigenschaften der einzelnen Metallkristalle entsprechende Erkenntnisse zu erlangen. Die gewöhnlichen Untersuchungsmethoden der Kristallographie lassen sich aber nur selten bei Metallkristallen anwenden, da bei der Herstellung der Metalle in technischen Betrieben meistens dichte, gleichmäßige Werkstücke erzeugt werden, in welchen die einzelnen Kristalle ohne Ausbildung regelmäßiger Kristallflächen fest miteinander verbunden sind. Daher wurden die meisten Beobachtungen über die Form der Metallkristalle an Zufallserzeugnissen ausgeführt, die an Lunkern, in metallhaltigen Schlacken usw. entstanden waren. Manchmal liefern auch die in freiem Zustande in der Natur vorkommenden Metalle ein zur Untersuchung

<sup>1)</sup> Bei der Abfassung der nachfolgenden Zeilen bin ich von einer großen Anzahl hervorragender Forscher in jeder Weise, durch briefliche Mitteilungen, Sonderdrucke usw., unterstützt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht auch an dieser Stelle besonders den Herren A. E. van Arkel-Eindhoven, W. L. Bragg-Manchester, P. P. Ewald-Stuttgart, V. M. Goldschmidt-Oslo, S. Holgeresson-Stockholm, C. H. Johansson-Stockholm, F. Körber-Düsseldorf, F. Krüger-Greifswald, P. Ludwig-Wien, G. Phragmén-Stockholm, L. Vegard-Oslo, A. Westgren-Stockholm und F. Wever-Düsseldorf meinen besten Dank zu sagen.



Nr. 29151

VIII/129

BOK-B 166/2018

geeignetes Kristallmaterial. Diese Untersuchungen ergaben, daß Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Wolfram, Germanium, Zinn, Blei, Thorium, Indium, Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Lithium und Natrium regulär hexakisoktaedrische Symmetrie aufweisen. Dihexagonale bipyramidale Symmetrie wurde bei Zink, Kadmium, Beryllium und Magnesium gefunden. An Antimon und Wismutkristallen war ditrigonale skalenoeidrische Symmetrie festgestellt worden. Bereits durch diese Beobachtungen ergab sich, daß der größte Teil der Metalle in Kristallformen mit regulärer Symmetrie kristallisiert.

Die eingehendere Untersuchung der Metallkristalle war erst möglich, als andere Methoden herangezogen werden konnten.

Die Metallforschung verdankt ihre ersten Erfolge der Metallmikroskopie. Die einzelnen Konstitutionsbildner lassen sich mit Hilfe des Mikroskopes auf der polierten Metallfläche unterscheiden, wenn ihr Reflexionsvermögen oder ihre Farbe sehr verschieden sind. Meistens ist es aber nötig, die Struktur durch Ätzmittel zu „entwickeln“, wodurch einerseits die Korngrenzen freigelegt, andererseits die einzelnen Kristallfelder verschieden gefärbt werden, bzw. die sog. Ätzfiguren entstehen. Durch das Ätzen wird das Reflexionsvermögen an bestimmten Stellen des Schliffes verändert, und durch das gleichzeitig durch die chemische Einwirkung des Ätzmittels entstandene Relief werden bei der Beleuchtung Schattenkanten gebildet, so daß die Begrenzungslinien der Strukturelemente unter dem Mikroskop sichtbar werden. Die Wirkung des Ätzmittels kann aber auch in durch chemische Umsetzungen erzeugten Färbungen bestehen, die z. B. durch unlösliche Niederschläge, die sich auf dem Metall absetzen, hervorgerufen werden. Als Ätzmittel kommen hauptsächlich konzentrierte und verdünnte Salzsäure, Flußsäure, konzentrierte und verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure, Chromsäure, Pikrinsäure, Essigsäure, Ammoniak, Lösungen von Eisenchlorid, Kupferammoniumchlorid und Ammonpersulfat zur Anwendung. Zur mikroskopischen Untersuchung werden die entsprechend vorbehandelten Schriffe unter einem Spezialmikroskop — Metallmikroskop — betrachtet, bzw. wird das Gefügebild mittels einer mikrophotographischen Einrichtung aufgenommen.

Ein anderes, jedoch wenig zuverlässiges Verfahren ist die sog. Rückstandsanalyse. Bei Legierungen lassen sich durch genügend lange Behandlung mit einem Lösungsmittel einzelne Konstitutionsbildner bzw. Metallverbindungen durch ihre Unlöslichkeit abtrennen. Durch chemische Analyse des Rückstandes kann seine Zusammensetzung festgestellt werden. Da die erhaltenen Resultate aber nur

dann richtig sind, wenn der Rückstand nur aus Kristallen besteht, die keine fremden Einschlüsse enthalten, so liefert die Rückstandsanalyse oft ein fehlerhaftes Ergebnis, denn die Rückstandskristalle sind meistens mit fremden Kristallen verunreinigt.

Vielfache und ausgedehnte Anwendung zur Erforschung der Konstitution von Metallen und Legierungen fand und findet auch heute die thermische Analyse. Die Methode der thermischen Analyse ermöglicht es, die Zusammensetzung der sich aus den Schmelzen beim Abkühlen ausscheidenden Kristalle und der übrigbleibenden Schmelze — der Mutterlauge — festzustellen, ohne daß die einzelnen Bestandteile vorher getrennt werden müssen. Das Untersuchungsverfahren beruht auf der Messung der bei der Aggregatzustandsänderung auftretenden Wärmetönung. Die Ergebnisse der thermischen Untersuchung werden graphisch dargestellt, indem man als Ordinaten die Temperaturen und bei binären Metallegierungen als Abszissen die Konzentration in Atom- oder Gewichtsprozenten in ein Koordinatensystem einträgt. Bei den reinen Metallen wird als Abszisse die Zeit aufgetragen. Zur Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurve eines reinen Metalles wird in gleichen Zeitabständen die Temperatur beobachtet. Die in ein Koordinatensystem eingetragenen Werte ergeben einen Kurvenzug, der bei der Erstarrungstemperatur, bzw. Schmelztemperatur in eine kurze horizontale Gerade übergeht, falls keine Unterkühlung der Schmelze eingetreten ist. Der geradlinige Teil der Abkühlungs- oder Erhitzungskurve — der Haltepunkt — zeigt an, daß der Wärmeinhalt des Metalls bei dieser Temperatur, bei welcher eine Änderung des Aggregatzustandes eintritt, eine plötzliche Änderung erleidet.

Durch Änderung des Wärmeinhaltes geben sich auch im festen Zustande verlaufende Umwandlungen zu erkennen, und bei den Umwandlungstemperaturen treten ebenfalls Haltepunkte auf. Da jedoch die Umwandlungswärmen meistens bedeutend kleiner als die Schmelzwärmen sind, müssen feinere Meßinstrumente zur Bestimmung der Haltepunkte verwendet werden. Die Kurve weist in diesem Falle nur ein sehr kurzes geradliniges Stück, einen Knick, bzw. ein Verzögerungsintervall auf.

Das Zustandsdiagramm binärer Metallegierungen wird von den Kurven der beginnenden und der beendigten Erstarrung — Solidus- und Liquiduskurve — gebildet. Über die Anzahl von Phasen, die bei einer bestimmten Temperatur miteinander im Gleichgewicht sind, erhält man nach der Gibbsschen Phasenregel Auskunft. Fast alle in der Metallkunde behandelten Systeme von Metallen und Legierungen

gehören zu den sogenannten „kondensierten Systemen“, worunter solche Systeme verstanden werden, bei denen es praktisch kaum in Betracht kommt, ob der auf ihnen lastende Druck vom Atmosphärendruck mehr oder weniger verschieden ist. Der Druck darf unter den willkürlichen Veränderlichen dieser Systeme als konstant angenommen werden, und weiterhin scheidet die Gasphase in diesen Fällen aus der Anzahl der möglichen Phasen aus. Das Phasengesetz lautet daher für kondensierte Systeme

$$F + P = B + 1$$

(F Zahl der Freiheiten, P Zahl der Phasen, B Zahl der unabhängigen Bestandteile)

und die Anzahl der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen kann daher hierbei nicht größer als die um 1 vermehrte Anzahl der Bestandteile sein.

Durch die Löslichkeitsverhältnisse im flüssigen und festen Zustande, durch die Existenz von Verbindungen, durch Umwandlungs- und Entmischungsercheinungen ergeben sich die verschiedensten Kombinationen, so daß die Zustandsdiagramme die mannigfaltigsten Formen annehmen können.

Die wichtigsten Typen von Zustandsdiagrammen binärer Systeme sind die folgenden:

I. Beide Komponenten sind im flüssigen Zustande ineinander vollkommen löslich.

1. Beide Komponenten bilden keine chemischen Verbindungen miteinander.

a) Beide Komponenten sind im festen Zustande vollkommen ineinander löslich.

Beispiele: Eisen—Mangan, Nickel—Kupfer, Gold—Silber u. a.

b) Beide Komponenten sind im festen Zustande ineinander vollkommen unlöslich.

Beispiele: Silber—Blei, Blei—Antimon u. a.

c) Beide Komponenten sind im festen Zustande beschränkt ineinander löslich.

Beispiele: Silber—Kupfer, Nickel—Chrom, Zink—Quecksilber u. a.

2. Beide Komponenten bilden miteinander eine oder mehrere chemische Verbindungen.

a) Die Verbindungen und Komponenten sind im festen Zustande ineinander vollkommen unlöslich.

Beispiel: Blei—Magnesium u. a.

b) Die Verbindungen und Komponenten sind im festen Zustande vollkommen oder beschränkt ineinander löslich.

Beispiele: Eisen—Kohlenstoff, Eisen—Silizium, Eisen—Nickel, Eisen—Kobalt, Eisen—Chrom, Eisen—Molybdän, Mangan—Kohlenstoff, Kupfer—Aluminium, Kupfer—Zink, Kupfer—Zinn u. a.

II. Beide Komponenten sind im flüssigen Zustande vollkommen unlöslich ineinander.

Beispiele: Eisen—Silber, Eisen—Blei u. a.

III. Beide Komponenten sind im flüssigen Zustande beschränkt löslich ineinander.

Beispiel: Aluminium—Mangan u. a.

Die thermisch-analytische Untersuchungsmethode hat uns Aufklärung über die Schmelz- und Umwandlungspunkte der einzelnen Kristallarten, sowie über die Existenz und Konstitution der metallischen Mischkristalle gebracht. Aus den Zustandsdiagrammen wurde auch das Vorkommen chemischer Verbindungen von Metallen untereinander nachgewiesen. Die Feststellung dieser Verbindungen war für die Chemie deshalb von besonderer Bedeutung, da sie oft mit den gewöhnlichen Anschauungen über die Valenzbetätigung nicht in Einklang zu bringen waren. Allerdings wurden auch Fehlschlüsse bei der Feststellung von intermetallischen Verbindungen gemacht.

Da das Zustandsdiagramm nur eine singuläre Kristallart oder das Endglied einer Mischkristallreihe erkennen läßt und keinen Aufschluß über das chemische Verhältnis der vorhandenen Bestandteile gibt, so hat man, um einer Lösung des Problems der intermetallischen Verbindungen näher zu kommen und um Aufklärungen über den Aufbau der Legierungen zu erhalten, noch andere Hilfsmittel zur Forschung herangezogen, indem die verschiedensten physikalischen Eigenschaften untersucht wurden. Solche Eigenschaften sind: elektrische Leitfähigkeit, Wärmeausdehnung, spezifisches Gewicht und spezifisches Volum, Thermokraft, thermische Leitfähigkeit, Magnetismus, Härte, Bildungswärme, elektrolytisches Potential u. a. Durch graphische Darstellung der Beobachtungsdaten in Beziehung zur Konzentration der Legierungsbestandteile erhält man Kurvenzüge, die einerseits durch ihren geradlinigen Verlauf, anderseits durch das Vorkommen von Knicken oder eines deutlichen Maximums oder Minimums Schlüsse auf die Existenz von lückenlosen Mischkristallreihen oder auf das Auftreten von intermetallischen Verbindungen zu ziehen gestatten.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von reinen Metallen

gibt Aufschlüsse über Modifikationsänderungen, die sich in dem Verlauf der Widerstandskurve kenntlich machen. Besonders deutlich zeigen sich Modifikationsumwandlungen bei dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, weil dieser bei derjenigen Temperatur, bei welcher die Umwandlung eintritt, eine merkbare Unstetigkeit aufweist.

Das Verfahren der Messung der elektrischen Leitfähigkeit zur Untersuchung von Legierungen hat gemeinsam mit analogen physikalischen Untersuchungsmethoden folgenden Vorteil gegenüber der thermischen Analyse. Die thermische Untersuchungsmethode gestattet nur bei veränderlicher Temperatur Messungen vorzunehmen und ist auf bestimmte Grenzen der Geschwindigkeit der Temperaturveränderung angewiesen. Die Leitfähigkeitsmessung hingegen kann bei ganz beliebiger Geschwindigkeit der Temperaturveränderung, bzw. auch bei konstanter Temperatur gemacht werden. Man kann also besondere Sorgfalt auf die vollkommene Erreichung der Gleichgewichte durch entsprechende Verringerung der Abkühlungsgeschwindigkeit verwenden. Eine Kontrolle der erhaltenen Ergebnisse liefern die Kurven des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und ihres Temperaturkoeffizienten zeichnet sich gegenüber den anderen physikalischen Untersuchungsverfahren dadurch aus, daß sich besonders der Gegensatz zwischen homogenen Mischkristallen und heterogenen Gemengen stark kenntlich macht, während dieser Gegensatz bei Messungen des spezifischen Gewichtes, der spezifischen Wärme und anderer Eigenschaften nur schwach hervortritt. Bei der praktischen Ausführung der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und ihres Temperaturkoeffizienten geht man so vor, daß man den spezifischen Widerstand einzelner Legierungen mit verschiedener Konzentration der Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur mißt. Die erhaltenen Zahlenwerte für gleiche Temperaturen und verschiedene Konzentrationen werden durch einen Kurvenzug miteinander verbunden, und man bekommt auf diese Weise ein Diagramm, das den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit, bzw. spezifischem Widerstand und der Konzentration der Legierungskomponenten darstellt. Da das spezifische Leitvermögen der reziproke Wert des spezifischen Widerstandes ist, ist es gleichgültig, ob man zur Konstruktion der Kurven die Leitfähigkeiten oder die Widerstände verwendet. Bei besonderen Fällen, wie z. B. bei Abwesenheit von Mischkristallen im gesamten Konzentrationsbereich, wird die Benutzung der Widerstandswerte vorgezogen, da der Kurvenzug nahezu linear verläuft. Ebenso ist bei der Darstellung des Zusammen-

hanges mit der Temperatur die Benutzung der Werte des Widerstandes vorteilhaft, da in diesem Falle auch eine fast lineare Beziehung besteht. Mit den gewonnenen Werten des Widerstandes läßt sich nach W. Guertler und A. Schulze eine dreifache Kontrolle vornehmen. Erstens kann man aus den Kurven der Abhängigkeit des Widerstandes der einzelnen Legierungen von der Temperatur allein ein Zustandsdiagramm erhalten. Zweitens ergibt die Zusammenfassung der erhaltenen Widerstandswerte zu Isothermen eine weitere Kontrolle, und das daraus konstruierte Zustandsdiagramm muß nach den Gesetzen der heterogenen Gleichgewichte mit dem aus den Kurven der Abhängigkeit des Widerstandes mit der Temperatur gewonnenen Zustandsdiagramm in Übereinstimmung sein. Eine dritte Kontrolle der Ergebnisse geben, wie schon erwähnt, die Kurven des Temperaturkoeffizienten, die den Leitfähigkeitskurven analog sein müssen.

Über die Anwendbarkeit der Leitfähigkeitsmethode ist das Folgende zu sagen. Während mittels der thermischen Analyse der Beginn der Kristallisation meistens exakt feststellbar ist, versagt die Leitfähigkeitsmessung in diesem Falle wegen experimenteller Schwierigkeiten sehr häufig. Dagegen gestattet das Leitfähigkeitsverfahren sehr genau das Ende der Kristallisation, also die Ausdehnung der eutektischen Horizontalen zwischen zwei gesättigten Mischkristallen, die Feststellung der Lage der Kurve der Mischkristalle, welche während der Schmelzung mit der Schmelze im Gleichgewicht sind, zu bestimmen. Die thermische Analyse kann keine so genauen Bestimmungen liefern. Ebenso ist die Bestimmung der Sättigungsgrenzen von Mischkristallreihen mit einer Mischungslücke bei großer Ausdehnung der Lücke mittels des Leitfähigkeitsverfahrens sehr genau möglich, während die thermisch-analytische Untersuchung nur ungenaue Ergebnisse ergibt. In der Leitfähigkeitskonzentrationskurve kann die Existenz einer Verbindung wegen zu geringer Ausbildung des Knicks übersehen werden, wenn keine Mischkristalle vorhanden sind. Die Widerstandstemperaturkurve sowie die thermische Analyse versagen in diesem Falle nicht. Bei Mischkristallen läßt uns hingegen beim Vorkommen von Maxima und Minima wieder die thermische Analyse im Stich, während die Bestimmung der Leitfähigkeit die Existenz einer Verbindung hier sicher anzeigt. Die Leitfähigkeitsuntersuchung liefert auch im Gegensatz zur thermischen Analyse eine exakte Feststellung bei der Prüfung der Stabilität der Zustände. Eine solche Prüfung ist mittels der thermisch-analytischen Untersuchungsmethode meistens unmöglich, und auch die Feststellung von Umwandlungen und Reaktionen im festen Zu-

stande ist bei geringen Wärmetönungen unsicher. Hier ergibt wieder die Leitfähigkeitsbestimmung eindeutige, sichere Resultate. Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit ist somit eine besonders wertvolle Ergänzung der thermischen Analyse, die allerdings eine allgemeine, leichte Anwendbarkeit besitzt. Das Leitfähigkeitsverfahren ist aber in den meisten Fällen, wo die thermische Analyse entweder ganz versagt oder wenig sichere Feststellungen ermöglicht, das exaktere Untersuchungsverfahren.

Diejenigen Legierungen, die Gemenge aus zwei Komponenten sind, verhalten sich hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit am einfachsten. Die graphische Darstellung des Leitvermögens in Beziehung zur Volumkonzentration einer Komponente ergibt in den meisten Fällen annähernd eine gerade Linie. Der Temperaturkoeffizient der mischkristallfreien Legierungen ist gleich demjenigen der reinen Metalle. Für jede einzelne Legierungsgruppe — mischkristallfreie Legierungen, Legierungen mit vollständiger Mischbarkeit im festen Zustande, Legierungen mit beschränkter Mischbarkeit im festen Zustande, Legierungen mit Verbindungsbildung im festen Zustande — bestehen ganz bestimmte eindeutige Gesetzmäßigkeiten. Die Methode der Leitfähigkeitsuntersuchung hat die bereits bekannte Konstitution metallischer Systeme einerseits bestätigt und anderseits viele wertvolle Ergebnisse für die Beantwortung noch ungeklärter Fragen nach dem Aufbau einer Anzahl von Legierungen erbracht.

Die Kurven der thermischen Leitfähigkeit verlaufen bei reinen Metallen ohne irgendeine Unstetigkeit, wenn keine Modifikationsumwandlung und auch keine Änderung des Aggregatzustandes eintritt. Bei dem Vorkommen eines Umwandlungspunktes entsteht eine sprunghafte Änderung der thermischen Leitfähigkeit. Die Messung der thermischen Leitfähigkeit und die Verwertung der erhaltenen Werte zur Konstitutionsforschung von Legierungen würde hinsichtlich der Leistungsfähigkeit dem Verfahren der elektrischen Leitfähigkeit nicht besonders nachstehen. Da jedoch die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit nicht gerade einfach durchzuführen ist, ist die Meßgenauigkeit geringer. Das Verfahren der thermischen Leitfähigkeit wird daher nicht direkt zur Aufklärung des Aufbaues von Legierungen verwendet. Durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen aus letzter Zeit ist festgestellt worden, daß die Isothermen der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit für die einzelnen Legierungsgruppen einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen. Da man aus dem Verlauf der einen Leitfähigkeitskurve Rückschlüsse auf die Form der anderen

ziehen kann, so sind für technische Untersuchungen gerade diejenigen Gesetzmäßigkeiten wichtig geworden, welchen das Verhältnis der thermischen Leitfähigkeit zur elektrischen — das Leitverhältnis — genügt. Aus dem Verlauf der Kurve des Leitverhältnisses läßt sich die Konstitution eines Legierungssystems ableiten. Eine chemische Verbindung kennzeichnet sich meistens im Diagramm des Leitverhältnisses durch das Auftreten einer Spitze. Ebenso wie bei den Kurven der elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten, kann auch aus dem Fehlen einer deutlichen Spitze bei der Kurve des Leitverhältnisses nicht auf die Abwesenheit einer Verbindung geschlossen werden. Hingegen weist das Vorhandensein einer Spitze mit größter Sicherheit auf die Existenz einer Verbindung mit der betreffenden Zusammensetzung hin.

Die Untersuchung der Härte von Legierungen kann als Ergänzung der anderen Untersuchungsverfahren zur Konstitutionsbestimmung herangezogen werden. Nach Kurnakow und Zemczuzny lassen sich vier Typen von Härtediagrammen aufstellen. Für eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen weist die Härtekurve einen kontinuierlichen Verlauf mit einem Maximum auf. Mischkristallfreie, also heterogene Legierungen besitzen eine Härtekurve, die nahezu genau eine gerade Linie ist. Die Härtekurve eines binären Systems, welches eine Diskontinuität besitzt, besteht aus einem aufsteigenden und absteigenden Ast und einem geradlinigen Mittelstück. Eine eutektische Legierung weist auf der Härtekurve meistens eine Besonderheit auf. Der Existenz von Verbindungen können Maxima und Minima auf der Härtekurve entsprechen.

Die magnetische Untersuchung der ferromagnetischen Legierungen ergab einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten. Der Ferromagnetismus ist hinsichtlich seiner Abhängigkeit von der Konzentration dadurch bestimmt, daß er an besondere Kristallarten gebunden zu sein scheint, und kann in einer Reihe von Mischkristallen durch Vermehrung des nichtferromagnetischen Bestandteiles der Legierung zu- oder abnehmen. Der Magnetismus einer Legierungsreihe, die zwei Kristallarten enthält, von welchen entweder beide oder nur eine magnetisierbar sind, hängt im allgemeinen linear von der Zusammensetzung der Legierung ab. Ganz ähnliche Gesetzmäßigkeiten wurden für den Paramagnetismus der Legierungen festgestellt.

Auf Grund systematischer Untersuchungen der Thermokraft von Legierungen in Zusammenhang mit ihrer Konstitution stellte Rudolfi folgende drei typische Fälle fest:

1. Mischen sich die Komponenten einer binären Legierung im festen Zustande nicht, so erhält man für die thermoelektrische Kraft in Abhängigkeit von der Konzentration eine gerade Linie.

2. Bilden die beiden Legierungsbestandteile eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, so besitzt die Thermokraftkurve U-Form.

3. Bei Verbindungsbildung der beiden Komponenten zeigt sich auf der Kurve bei der betreffenden Konzentration eine Spitze.

Die Thermokraftkurve weist somit eine gewisse Ähnlichkeit mit der Kurve der elektrischen Leitfähigkeit auf. Bei nur beschränkter Mischbarkeit ergeben sich Kombinationen der drei typischen Fälle.

Die Kurve des elektrolytischen Potentials kann manchmal als Ergänzung zur Konstitutionsbestimmung von Legierungen herangezogen werden. Ebenso Bestimmungen der Dichte und der spezifischen Wärme.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß alle diese Untersuchungen rein phänomenologisch waren. Irgendwelche Versuche einer strukturtheoretischen Deutung oder quantitativen Auswertung der Diagramme wurden und konnten auf Grund der vorliegenden Erfahrungen nicht gemacht werden. Dabei waren auch Fragen in den Kreis der Untersuchung gezogen worden, die mit der stofflichen Beeinflussung der Metalle aufeinander nichts zu tun hatten. So wurden die Abhängigkeiten der Eigenschaften von der Temperatur und besonders von der vorausgegangenen Behandlung der Metalle, bzw. Metalllegierungen untersucht. Die Erscheinungen der Verfestigung durch Kaltbearbeitung und der Rekristallisation waren es, welche zum ersten Male in der Entwicklung der Metallkunde zu Erklärungsversuchen mittels atomistischer Vorstellungen des Aufbaues fester Stoffe den Anlaß gegeben haben, und zwar war es nach Sauerwald die Tatsache der Gleitebenenbildung, welche in dieser Hinsicht zur Deutung angewendet wurde. Sonst herrschten noch fast ausschließlich thermodynamische Anschauungen vor. Es ist das große Verdienst G. Tamman's (3)<sup>1)</sup>, zuerst darauf hingewiesen zu haben, daß die Betrachtung thermodynamisch zu behandelnder Gleichgewichte nicht zur Beschreibung der Erfahrung ausreichend ist, denn Zustände von — nach den alten Vorstellungen — instabiler Art spielen praktisch und theoretisch eine ganz bedeutende Rolle, und ihre Vernachlässigung als Übergangszustände war auf die Dauer unmöglich. Diese „klassische Metallkunde“ besaß also kein Hilfsmittel außer der Thermodynamik, welches die

---

<sup>1)</sup> Verweist auf das Literaturverzeichnis am Schlusse.

Behandlung der zahlreichen physikalischen und chemischen Beobachtungen von gemeinsamen Gesichtspunkten aus gestattet hätte. Eine eingehende Kenntnis des Aufbaues der Kristalle wäre dazu notwendig gewesen. Aber die Theorie des Kristallbaues stand vorerst in ihren Anfängen, denn obwohl die Bravais'sche Gittertheorie bis in Einzelheiten entwickelt war, stellte sie doch nur eine formal stereometrische Theorie dar, die nur geringe Möglichkeiten bot, sie mittels der Erfahrung entsprechend zu prüfen. Diese Möglichkeit einer experimentellen Prüfung der Gittertheorie ergab sich erst durch die Entdeckung von Laue über die Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallen. Diese Entdeckung darf auch für die Metallkunde als ein Markstein in ihrer Entwicklungsgeschichte bezeichnet werden. Die Abhandlung von Laue, Friedrich und Knipping erschien im Jahre 1912, aber ein Einfluß der Untersuchungsmethode mit Röntgenstrahlen macht sich in der Metallkunde erst seit dem Jahre 1921 bemerkbar. Von größter Bedeutung war es, daß die Gittertheorie der Kristalle bestätigt wurde. Die Feststellungen, daß die Kristallgitter von Salzen aus Ionen aufgebaut sind, und die Ergebnisse der Erforschung des Aufbaues der Mischkristalle waren indirekt von großer Bedeutung für das Problem der Konstitution der Legierungen und des Feinbaues der intermetallischen Verbindungen.

Es gibt verschiedene experimentelle Möglichkeiten, um das Auftreten von Röntgenstrahleninterferenzen zu erzwingen. Läßt man „weißes“ Röntgenlicht auf einen feststehenden Kristall fallen, so bewirken diejenigen Netzebenen eine Reflexion, die in dem eingestrahlteten Licht eine zu ihrer Lage und ihrem Abstand passende Wellenlänge vorfinden. Diese Anordnung ergibt die sogenannten Lauediagramme, in welchen sich die Symmetrieverhältnisse des untersuchten Kristalls sehr deutlich ausprägen. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Röntgeninterferenzen bietet die zuerst von W. H. und W. L. Bragg angewendete Methode, einen Kristall vor einem monochromatischen parallelen Röntgenstrahlenbündel langsam zu drehen und auf diese Weise einen kontinuierlichen Bereich von Kristallstellungen herzustellen, unter welchen sich auch diejenige befindet, die für die Reflexion der gerade verwendeten Wellenlänge des monochromatischen Röntgenlichts an einer bestimmten Netzebene geeignet ist. Dieses Drehkristallverfahren benötigt aber ebenso wie das Laueverfahren zur Herstellung brauchbarer Aufnahmen wohl ausgebildete Kristalle. Man kann aber auch, wie P. Debye und P. Scherrer gelehrt haben, bei Verwendung eines feinen Kristallpulvers und von

monochromatischem Röntgenlicht Kristallinterferenzen erhalten. Diese Debye-Scherrer-Diagramme liefern eine rasche Übersicht über die vorhandenen Netzebenen. Es ist aber vorläufig noch unbekannt, von welchen Netzebenen eine bestimmte Interferenzlinie hervorgebracht wird, da ja die Lage des Kriställchens unbekannt ist. Ein solches Diagramm muß erst ausgewertet werden.

Infolge des mikrokristallinen Gefüges erkalteter metallischer Schmelzen ist die geeignetste Methode zur Strukturbestimmung das Debye-Scherrer-Verfahren, welches auch als Pulververfahren bezeichnet wird. Das Interferenzbild ist umso enger, je kleiner die verwendete Wellenlänge der Strahlung ist. Wichtig ist besonders die Herstellung von klaren Diagrammen, wozu es nötig ist, daß die einzelnen Interferenzlinien scharf sind und die allgemeine Schwärzung des Films durch die Streustrahlung genügend unterdrückt wird. Durch Verwendung enger Blenden und dünner Materialproben erhält man scharfe Interferenzlinien und durch geeignete Blendenformen läßt sich auch die Streustrahlung stark vermindern. Durch Lochung des Films an der Durchstoßstelle des Primärstrahles wird eine weitere Ursache für die Entstehung der Streustrahlung eliminiert. Die ursprüngliche Aufnahmekamera von Debye und Scherrer wurde im Laufe der Zeit mit einigen Verbesserungen versehen; insbesondere ist die Konstruktion einer Kamera für Aufnahmen bei hohen Temperaturen von A. Westgren für metallkundliche Forschungen sehr wertvoll. Diese Spezialkamera wird später näher besprochen werden. Die Genauigkeit des Pulververfahrens ist abhängig von dem Durchmesser der Materialproben und der Blenden. Die Genauigkeit wird auch durch die Verwendung eines gebogenen Films begrenzt, und das Schrumpfen der Filme bei der nachfolgenden Behandlung verursacht ebenfalls geringe Fehler. Zur Herstellung von Präzisionsaufnahmen wird zur Vermeidung der optischen und mechanischen Fehler die zur Untersuchung gelangende Substanz mit einer bekannten Eichsubstanz, z. B. Natriumchlorid vermischt, die von der zur Untersuchung verwendeten Substanz chemisch verschieden und zu ihr indifferent sein muß. Da manche Substanzen der Herstellung der Stäbchenform Schwierigkeiten bereiten und zur Erhöhung der Intensität haben Seemann und Bohlin eine entsprechende Abänderung des Debye-Scherrer-Verfahrens geschaffen. Das Verfahren von Seemann und Bohlin hat bei der Strukturuntersuchung von Metallen sehr schöne Ergebnisse geliefert. Das reflektierende Pulver wird in denselben Zylindermantel verlegt, den der Film bildet, und die Röntgenstrahlen werden an einer gleichfalls

im Zylindermantel liegenden Kante eines engen Spaltes vorbeitreten gelassen. Nach geometrischen Gesetzmäßigkeiten müssen alle unter demselben Winkel von verschiedenen Stellen der pulverförmigen Substanz reflektierten Strahlen auf dem Zylindermantel in einem Punkte zusammentreffen. Interferenzmaxima entstehen ebenfalls wegen der durch die endliche Breite des Spaltes divergent auf das zu untersuchende Pulver auftreffenden Röntgenstrahlen. Die scharfe Abbildung der Kante des Spaltes wird aber dadurch nicht beeinträchtigt. Das Photogramm dieses Aufnahmeverfahrens zeigt mehr oder weniger breite, schwarze Streifen, die jedoch in jedem Falle eine scharfe Kante aufweisen. Durch die Erzeugung dieser scharfen Begrenzungslinien auf dem Film ist eine genaue Ausmessung zur Auswertung möglich. Die Aufnahmemethode von Seemann und Bohlin ist von Kirchner und von Sacklowski für die Verwendung von Blechen des zu untersuchenden Materials, statt der Pulverform modifiziert worden. Die mit den Blechen erhaltenen Ergebnisse sind ebensogut, wie die von den gepreßten Pulvern stammenden. Ein Vorzug dieses Verfahrens liegt auch in der guten Ausnutzung der Energie der Röntgenröhre. Die Genauigkeit läßt sich durch eine sehr exakt hergestellte Aufnahmekamera, in welcher sich der Film und das zur Untersuchung gelangende Material sehr genau auf einem Zylindermantel befinden, wesentlich steigern.

Die röntgenographischen Aufnahmeverfahren liefern uns geometrische Daten über die Abbeugungswinkel der Interferenzstrahlen, bzw. über die Reflexionsstellung des Kristalls und Intensitätsdaten, wie sie z. B. die photometrische Registrierung der Schwärzungen bei Debye-Scherrer-Diagrammen ergeben. Zur Ermittlung der Kristallgitterstruktur wird aus den geometrischen Daten die Elementarzelle des Gitters bestimmt, und aus den Intensitätsdaten wird auf die Anordnung der Basisatome in dieser Grundzelle geschlossen. Dies ist das prinzipielle und allgemeine Schema der Strukturermittlung.

Die Methoden zur Auswertung der Röntgenogramme und die experimentellen Einzelheiten der Aufnahmetechnik können hier nicht weiter behandelt werden. Wir verweisen auf die Darstellungen von P. P. Ewald (1, 2), W. H. und W. L. Bragg (1), R. W. G. Wyckoff H. Mark, M. C. Neuburger (1, 2) und von K. Becker.

Die röntgenographische Untersuchung der reinen Metalle hat uns einen Einblick in den Feinbau ihrer Kristalle gegeben. Die Mehrzahl der metallischen Elemente besitzt ein kubisches Kristallgitter, und zwar sind dies Silber, Aluminium, Gold, Kalzium,  $\beta$ -Cer,  $\beta$ -Ko-

balt, Chrom, Cäsium, Kupfer, Eisen, Germanium, Iridium, Kalium, Lithium,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Blei, Palladium, Platin, Rubidium, Rhodium, graues Zinn, Tantal, Thorium, Vanadin und Wolfram. Eine große Gruppe weist auch ein hexagonales Kristallgitter auf, nämlich die Elemente Beryllium, Kadmium,  $\alpha$ -Cer,  $\alpha$ -Kobalt, Hafnium, Quecksilber, Magnesium, Osmium, Ruthenium, Titan, Zink und Zirkon. Bei der Untersuchung von Gallium, Thallium, Indium,  $\gamma$ -Mangan und von weißem Zinn wurde ein tetragonales Raumgitter gefunden. Wismut und Antimon besitzen eine rhomboedrische Kristallgitterstruktur.

Die Strukturanalyse von Legierungen ist eine äußerst wertvolle Ergänzung zu den anderen Untersuchungsmethoden und liefert oft eine sichere Entscheidung in Fällen, wo die thermisch-analytische und elektrische Untersuchung versagt. Andererseits ist aber auch eine Bestätigung in nicht zweifelhaften Fällen sehr erwünscht. Man wird naturgemäß die röntgenographische Untersuchung immer in Anlehnung an das Zustandsdiagramm durchführen, und gerade diejenigen Röntgenuntersuchungen sind besonders wertvoll, die den gesamten Konzentrationsbereich eines Systems umfassen, bei welchen also recht viele Punkte des Zustandsdiagramms systematisch untersucht wurden. Bei der Untersuchung von Legierungen handelt es sich besonders um die Feststellung von Mischkristallen, d. h. von festen Lösungen der einen Legierungskomponente in der anderen, und um die eventuelle Existenz von intermetallischen Verbindungen. Das Problem der Mischkristallbildung, bzw. der festen Lösungen hat durch die Röntgenanalyse eine Vertiefung und Klärung erfahren.

Die Verbindungen von Metallen miteinander, die Metallide, sind ebenfalls Gegenstand der röntgenographischen Untersuchung gewesen. In vielen Fällen konnte allein durch die Röntgenanalyse eine exakte Entscheidung über die Frage nach der Existenz eines Metallides erhalten werden. Der Nachweis der Existenz von intermetallischen Verbindungen läßt sich mittels der Röntgenographie sicher durchführen, da in den meisten Fällen eine neue Raumgitterstruktur auftritt. Bezüglich der Leistungsfähigkeit der Röntgenanalyse gegenüber den anderen Untersuchungsmethoden sei noch bemerkt, daß wir in der Röntgenographie ein Hilfsmittel der Metallforschung besitzen, das auch dann anwendbar ist, wenn die gewöhnlichen Hilfsmittel ganz oder teilweise versagen. Andererseits muß hervorgehoben werden, daß das Röntgenverfahren heute noch nicht soweit entwickelt ist, daß es auch bei Legierungen mit komplizierten Atomanordnungen in den

Raumgittern in allen Fällen eine eindeutige Feststellung der Atomlagen ermöglichen würde.

Da bei der röntgenographischen Untersuchung von Legierungen die Aufmerksamkeit insbesondere auf die Existenz von Mischkristallen gelenkt wird, ist die Frage nach dem Bau der Mischkristalle eine für die Metallforschung sehr wichtige Angelegenheit.

Die Mischkristalle haben eine besondere Bedeutung als Übergangsglieder zwischen physikalischem Gemenge und chemischer Verbindung. Die röntgenographische Untersuchung von Mischkristallen hat gelehrt, daß der Feinbau der Kristallgitter Ungleichheiten ohne Beeinträchtigung seiner Stabilität ertragen kann.

Der idealste Mischkristall ist der Isotopenmischkristall. Da z. B. Chlor, wie F. W. Aston nachgewiesen hat, aus Isotopen zusammengesetzt ist, so müssen im Natriumchloridkristall die verschiedenen Atomarten des Chlors im Kristallgitter vorkommen.

Es war schon vor der Einführung der Röntgenanalyse bekannt, daß wirkliche Mischkristalle existieren, die nicht submikroskopische Verwachsungen oder Schichtkristalle darstellen. Man hatte gefunden, daß diese Mischkristalle im Sinne der Phasenlehre, bzw. im Sinne der Thermodynamik homogene und nicht etwa heterogene Systeme sind.

Die erste Röntgenanalyse von Mischkristallen haben L. Vegard und H. Schjelderup ausgeführt, die Mischungen von Kaliumchlorid und Kaliumbromid untersuchten und den Nachweis erbrachten, daß sich nicht homogene Bereiche von Kaliumchlorid neben solchen von Kaliumbromid bilden, sondern daß die sich aus den Lösungen des Gemisches ausscheidenden Kristalle einheitlich sind. Eine lamellare Verwachsung oder ähnliche benachbarte Abscheidung der beiden Salze tritt nicht ein. Die röntgenographische Untersuchung ermöglicht dies sicher zu entscheiden. Bei verschiedener Größe der Gitterkonstanten der beiden Komponenten würden die Reflexionsmaxima eine verschiedene Lage aufweisen, und bei lamellenweiser Verwachsung müßten die Röntgenspektren aus einer Überlagerung der Spektren der Komponenten bestehen. Einheitliche Kristalle hingegen müssen einfache Reflexionsmaxima von etwa derselben Schärfe wie bei den reinen Komponenten liefern. Dies ist nur möglich, wenn die Mischkristalle dadurch entstehen, daß die einzelnen Atome der einen Komponente durch die entsprechenden Atome der anderen Komponente im Kristallgitter teilweise ersetzt werden, wobei sich die Dimension des Gitters ändert. Die Röntgenogramme ergaben scharfe, einfache Reflexionsmaxima, so daß die Möglichkeit einer Mischkristallbildung durch Aufeinanderlagerung homo-

gener Schichten auszuschließen ist. Diese Mischkristalle werden somit durch Atomsstitution gebildet. Neben dieser einen Art von Mischkristallbildung wurde noch eine zweite Art aufgefunden, die nach den bisherigen Untersuchungen nur bei Elementen vorkommen dürfte. Bei dieser zweiten Art von Mischkristallbildung entstehen Mischkristalle nicht durch Atomsstitution, sondern durch Einlagerung der Atome der zweiten Komponente zwischen die Atome der ersten Komponente unter beträchtlicher Dehnung des Raumgitters und einer Erhöhung der Dichte. Solche Mischkristallbildung ist bisher nur bei Legierungen von Metallen mit Elementen von kleinem Atomvolumen gefunden worden. Beispiele hierfür sind die Systeme  $\gamma$ -Eisen—Kohlenstoff, Mangan—Kohlenstoff und Palladium—Wasserstoff. Diese nach der zweiten Art gebildeten Mischkristalle sind viel weniger beständig als die nach der ersten Art entstandenen, da sie z. B. beim Glühen wieder zerfallen.

Welches sind nun die Voraussetzungen, unter denen die Entstehung von Mischkristallen möglich ist?

E. Mitscherlich entdeckte im Jahre 1821 die Erscheinung der „Isomorphie“, welche darin ihren Ausdruck findet, daß chemisch ähnliche Verbindungen auch ähnliche kristallgeometrische Verhältnisse, ähnliche Symmetrie- und Kohäsionsverhältnisse zeigen und Mischkristalle zu bilden vermögen. Später wurde von Kopp festgestellt, daß diese isomorphen Substanzen auch ähnliche Molekularvolumina besitzen, und Untersuchungen von Retgers, Liebisch, Goßner, Tutton, Barker u. a. lieferten den Nachweis, daß die Befähigung zur Bildung von Mischkristallen mit ansteigender Ähnlichkeit der Molekularvolumina zunimmt. Von P. v. Groth<sup>1)</sup> wurde folgende Definition der isomorphen Substanzen im engeren Sinne gegeben. Isomorphe Substanzen im engeren Sinne sind Verbindungen oder Stoffe „mit Kristallstrukturen, deren Raumeinheiten bei gleicher Symmetrie nahe gleiche lineare Dimensionen (Gitterabstände) und folglich auch nahe gleiche Volumina besitzen“.

Die Tatsache, daß das Auftreten der spezielleren kristallochemischen Verwandtschaftsäußerungen, der Mischkristallbildung usw. mit der Existenz einer gewissen Ähnlichkeit der Gitterdimensionen verbunden ist, regt uns zu den Fragen an, welcher Grad von Ähnlichkeit der Gitterdimensionen notwendig ist und in welcher Weise dieser Grad von Ähnlichkeit von der Temperatur und der chemischen

---

<sup>1)</sup> P. v. Groth, Einleitung in die chemische Kristallographie. Leipzig 1904.

Bindungsart abhängt, weiters wie die Gitterbausteine beschaffen sein müssen, damit die erforderliche Ähnlichkeit der Gitterdimensionen eintritt. Zur Beantwortung der Frage nach dem notwendigen Grad der Ähnlichkeit der Gitterabstände liegen noch zu wenige Ergebnisse vor. Es läßt sich derzeit nur sagen, daß polare Salze vom Typus MX, wo M ein Atom aus der 1. bis 4. und X ein Atom aus der 4. bis 7. Gruppe des periodischen Systems bedeutet, die aus edelgasähnlichen Ionen aufgebaut sind und denselben Kristallgittertypus besitzen, bei gewöhnlicher Temperatur in allen Verhältnissen mischbar sind, falls die Differenzen der Gitterabstände bis etwa 6% betragen. Diese Abstandsdifferenz kann bei den Schmelztemperaturen dieser Salze bis auf etwa 13% ansteigen. Sind bei der Mischkristallbildung nichtedelgasähnliche Ionen beteiligt, so dürfte die Abstandsdifferenz bedeutend kleiner sein. Diejenigen Verbindungen vom Typus MX, die diamantartig gebunden und aufgebaut sind, weisen lückenlose Mischbarkeit auf, falls die Abstandsdifferenz bis zu 7% beträgt. Lückenlose Mischkristallreihen wurden bei Metallen bis zu einer Abstandsdifferenz von etwa 11,5% gefunden. Hingegen wurden jedoch mehrere Fälle festgestellt, wo trotz gleicher Gitterstruktur und kleiner Abstandsdifferenz keine Mischkristallreihe existiert. Die Mischbarkeitsverhältnisse sind bei den Metallen nicht so einfach wie bei den Salzen. Bei einer Überschreitung der angeführten Abstandsdifferenzen treten größere oder kleinere Mischungslücken auf, bzw. bei starker Überschreitung Nichtmischbarkeit. Zusammenfassend ist zu sagen, daß nach H. G. Grimm <sup>1)</sup> die Mischkristallbildung bei polar, diamantartig und metallisch gebundenen Stoffen nur dann eintritt, wenn die folgenden drei Bedingungen erfüllt sind:

1. Der chemische Bautypus muß derselbe sein;
2. der Kristallgittertypus muß gleich sein;
3. es müssen die Atom- oder Ionenabstände ähnlich sein, wobei der notwendige Grad der Ähnlichkeit von der Temperatur und vom Bindungstyp abhängig ist.

Man sieht daraus, daß die rein chemische Verwandtschaft gar nicht mehr unter diesen drei Bedingungen vorkommt, während der geometrische Aufbau der Atom- und Molekülgruppen und deren absolute Größen maßgebend sind. Die Forderung nach chemischer Ähnlichkeit der zu mischenden Verbindungen steht sogar mit vielen Er-

<sup>1)</sup> H. G. Grimm, Atombau und Chemie (Atomchemie). In Handbuch der Physik, Bd. 24, Kap. 6, S. 466—598, Berlin 1927.

fahrungstatsachen, wie z. B. der Mischbarkeit von Natrium- und Silberchlorid und der Nichtmischbarkeit von Natrium- und Kaliumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, in Widerspruch, denn die Ionen von Silber und Natrium sind in ihrem chemischen Verhalten sicher viel unähnlicher als die Ionen von Kalium und Natrium.

Über den Aufbau der Mischkristalle und die Verteilung der Atome in den Kristallgittern herrschen verschiedene Anschauungen. Nach L. Vegard und H. Schjelderup sprechen die Röntgenogramme dafür, daß in den Mischkristallen unter Beibehaltung des Gitters die eine Komponente von der anderen durch regellose Substitution ersetzt wird. Im Gegensatz hierzu hat G. Tammann (3), gestützt auf seine Untersuchungen über die Resistenzgrenzen der Mischkristalle, die Hypothese aufgestellt, daß auch eine regelmäßige Verteilung der Atome der Komponenten vorhanden sein kann. Die Atome der Komponenten sollen dann im Raumgitter eine regelmäßige Verteilung besitzen, wenn die Legierungen äußerst langsam aus der Schmelze abgekühlt werden, so daß die Atome genügend Zeit haben, zu diffundieren und die entsprechenden Stellen im Gitter einzunehmen. Bei raschem Abkühlen soll dagegen die statistische, also regellose Verteilung vorhanden sein, die bei genügend langem Tempern in die regelmäßige Anordnung übergehen soll. Doch ist von G. Masing und G. Borelius gezeigt worden, daß sich die Erscheinung der Resistenzgrenzen auch unter der Annahme einer statistischen Verteilung erklären läßt, bzw. daß man aus der Existenz der Resistenzgrenzen nicht irgendwelche sicheren Schlüsse hinsichtlich der Atomverteilung ziehen darf.

Es darf auch nicht vergessen werden, daß im strukturtheoretischen Sinne eine Schwierigkeit besteht, bei ganz beliebigem Mischungsverhältnis eine regelmäßige Atomverteilung auszudenken, die weder zu unwahrscheinlich großen Elementarparallelepiden noch zu einem Widerspruch mit der Symmetrie führt. M. v. Laue (1) hat eine allgemeine Beugungstheorie der Röntgenstrahlen an Mischkristallgittern ausgearbeitet und gezeigt, daß bei einer regelmäßigen Atomverteilung neue Interferenzlinien auftreten müssen, und einige Zeit nachher wurde von ihm (2) nachgewiesen, daß wenn man von Mischkristallgittern mit völlig regelloser Atomverteilung zu solchen mit strengster regelmäßiger Atomanordnung übergeht, zu den anfangs auftretenden Reflexionslinien des Raumgitters noch allmählich die Linien des „Übergitters“ erscheinen. In einigen Fällen wurden auch solche „Überstrukturlinien“ (d. h. extra Maxima entsprechend einer bestimmten

Atomverteilung oder Überstruktur) tatsächlich aufgefunden. In allen diesen Fällen von regelmäßiger Atomverteilung ist der Gittertypus der Komponenten beibehalten. Diese Ergebnisse werden von E. C. Bain (3) und von A. Westgren (3) als Bestätigungen der Hypothese von G. Tammann angesehen. Überstrukturlinien wurden z. B. bei einer Legierung von der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , bei  $\text{Cu}_3\text{Ni}$ ,  $\text{MoW}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  gefunden. Diese Mischkristalle deuten aber M. v. Laue (2) und auch C. H. Johansson und J. O. Linde (1) als chemische Verbindungen, die wegen ihrer sehr kleinen Bildungswärme der thermisch-analytischen Untersuchung entgangen sind. Nun ist aber gegenüber der Auffassung von Bain (9) und Westgren (3) zu erwähnen, daß z. B.  $\text{Cu}_3\text{Au}$  eine sowohl nach thermischen wie auch elektrischen Untersuchungen festgestellte Verbindung ist, und es kann mit einer gewissen Berechtigung angenommen werden, daß auch die anderen Beispiele Verbindungen sein dürften, da die regelmäßige Atomverteilung keine allgemeine Eigenschaft der metallischen Mischkristalle zu sein scheint. Auch ergab die röntgenographische Untersuchung von Mischkristallreihen, bei welchen Resistenzgrenzen festgestellt wurden — z. B. bei dem System Silber—Gold — kein Auftreten von Überstrukturlinien, obwohl von mehreren Forschern sorgfältig getemperte Legierungsproben untersucht wurden. Um die vergeblichen Bemühungen zur Auffindung von Überstrukturlinien bei solchen Mischkristallreihen, bei denen Resistenzgrenzen vorhanden sind, zu erklären, haben E. C. Bain (3, 4) und G. Tammann (4) die Annahme gemacht, daß die Überstrukturlinien bei nicht vollständiger regelmäßiger Atomanordnung sehr schwach sein sollen. Die experimentelle Erfahrung hat jedoch diese Annahme nicht bestätigt, denn von L. Vegard sind in Gemeinschaft mit seinen Schülern und mehreren anderen Forschern Mischkristalle untersucht worden, ohne daß sich irgendwelche Interferenzlinien gefunden hätten, die von einer regelmäßigen Atomverteilung gefordert werden.

Die Frage, ob die Atomverteilung in den Raumgittern der Mischkristalle eine regellose, statistische oder eine regelmäßige ist, konnte also bisher noch nicht sicher entschieden werden. Die röntgenographischen Untersuchungen haben größtenteils Ergebnisse geliefert, die für eine statistische Atomverteilung sprechen.

Von Retgers wurde durch genaue Bestimmungen der Dichte an Mischkristallen gefunden, daß das Molekularvolum eines Mischkristalls sich additiv aus den Molekularvolumen der Komponenten berechnen läßt. Bei seinen röntgenographischen Untersuchungen an Mischkristallen fand L. Vegard (1, 2), daß sich die Gitterdimen-

sionen der Mischkristalle von Kaliumbromid und Kaliumchlorid aus den Gitterdimensionen der Komponenten berechnen lassen. Die für das System  $KBr-KCl$  gefundene Kantenlänge  $a$  des Elementarwürfels, gemessen in  $\text{\AA} \cdot E$ . ( $1 \text{\AA} \cdot E = 10^{-8} \text{ cm}$ ), läßt sich mit großer Annäherung aus der Gleichung

$$a_m = \frac{p - 100}{100} a_{Br} + \frac{p}{100} a_{KCl}$$

berechnen, in welcher mit  $p$  die Anzahl der Molprocente Kaliumchlorid im Mischkristall bezeichnet ist. Die röntgenographischen Untersuchungen vieler Systeme haben ergeben, daß diese Regel, die als „Additivitätsgesetz“, bzw. Vegardsches Gesetz bezeichnet wird, meistens sehr gut erfüllt ist. Etwas übersichtlicher wird diese Regel noch, wenn man die Anzahl  $n_1$  und  $n_2$  der im Mischkristall vereinigten Atome einführt und man erhält die Gleichung

$$a_m(n_1 + n_2) = n_1 a_1 + n_2 a_2.$$

Bei Einführung der Atomradien bei den Komponenten und eines aus den Gitterdimensionen ableitbaren durchschnittlichen „Atomradius“  $r_m$  für den Mischkristall, bekommt man entsprechend die Beziehung

$$r_m(n_1 + n_2) = r_1 n_1 + r_2 n_2,$$

d. h. daß sich der Durchschnittsradius im Mischkristall aus den Atomradien der Komponenten additiv zusammensetzt. L. Vegard (2) diskutiert auch die Frage „ob die gegeneinander vertauschbaren Atome im Mischkristall auch wirklich den so berechneten durchschnittlichen ‚Atomradius‘ annehmen, oder ob jedes Atom für sich mit den Radien  $r_1$  und  $r_2$  auch in den Mischkristall eingeht, somit  $r_m$  nur als ein statistischer Durchschnittswert zu betrachten ist. Dies würde eine Mikrozerstörung des Gitters veranlassen und eine theoretische Überlegung, mit der gefundenen Linienschärfe verglichen, führte zu dem Resultat, daß die Mikrozerstörung relativ gering sein müßte. Das führt zu dem Schluß, daß die Atomradien im Mischkristall akkommodationsfähig sind. Doch kann man nicht behaupten, daß diese Akkommodationsfähigkeit so groß ist, daß beide Atomsorten genau den Durchschnittsradius  $r_m$  annehmen.“

Wenn der Unterschied der Atomradien eine gewisse Größe überschreitet, kann wohl das Gitter der einen Komponente einige fremde Atome aufnehmen, aber mit wachsender Konzentration wird die Akkommodationsfähigkeit unvollständig, Mikrozerstörung tritt auf, und man ist an der Grenze der Mischbarkeit, indem die beiden Atome sich nicht länger in den äquivalenten Punkten desselben Gitters halten können.“

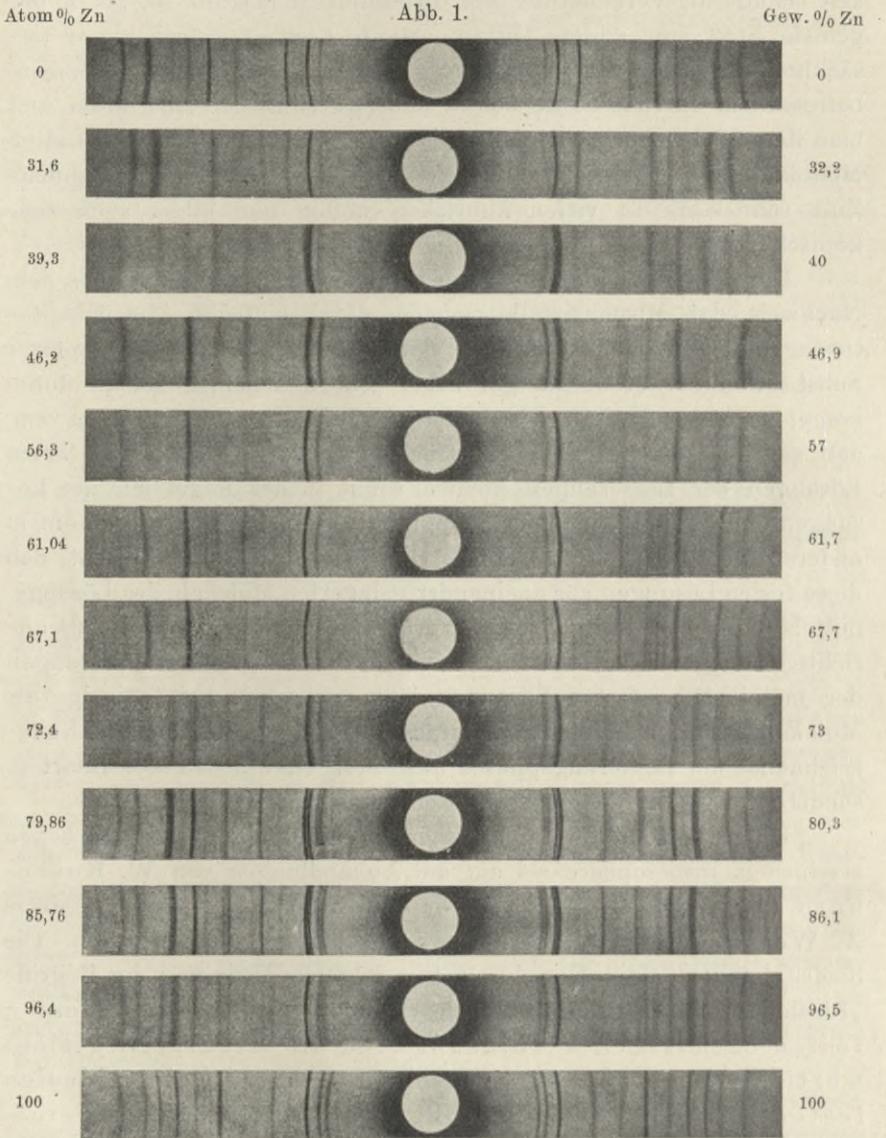
Das Additivitätsgesetz gilt bei lückenlosen Mischkristallreihen sowohl bei Metallen als auch bei Salzen. Bei beschränkter Mischbarkeit erfolgt die Veränderung der Gitterdimensionen oft so, als ob der gelöste Stoff eine andere Gitterkonstante besitzen würde als er tatsächlich im freien Zustande hat. Dies ist nur im ersten Momente befremdlich, da viele Stoffe sich in anders kristallisierenden lösen und man ihnen daher auch eine andere im freien Zustande nicht beständige Modifikation zuschreiben kann. So löst sich z. B. das hexagonale Zink sehr stark in vielen kubischen Stoffen und bildet auch viele kubische Salze.

Die Röntgenanalyse fester metallischer Lösungen hat neben dem Nachweis, daß Mischkristalle meistens durch einfache Atomsstitution gebildet werden, uns auch einige wenige Fälle von komplexer Substitution zur Kenntnis gebracht; jedoch scheinen solche durch komplexe Atomsstitution gebildete feste Lösungen so selten zu sein, daß sie nur als Ausnahmen betrachtet werden können. Die festen Lösungen der Legierungen können somit in der Regel nur als Lösungen eines Metalls in einer Verbindung oder eines Metalls in einem anderen Metall angesehen werden. Die früher vertretene Ansicht, daß diese festen Lösungen aus aneinander gelagerten Molekeln des Lösungsmittels und einer darin gelösten Verbindung bestehen, wurde als unrichtig nachgewiesen, und unter den bekannten Atomgruppierungen der metallischen festen Lösungen läßt sich auch keine einzige als Molekularstruktur bezeichnen. Daraus folgt, daß das chemisch Kennzeichnende der Legierungsphasen nicht in irgendwelchen Molekulararten, sondern im Typus des Kristallgitters zu suchen ist.

Über die Konstitution der festen Lösungen sind mehrere Arbeiten erschienen, insbesondere sei auf die Abhandlungen von W. Rosenhain (1, 2, 3, 4), Z. Jeffries und R. S. Archer (2), sowie A. Westgren und G. Phragmén (8, 9, 10, 11) verwiesen. Die beiden letztgenannten Forscher geben folgende Definition der Begriffe „Idealer Mischkristall“ und „Ideale Verbindung“: „In einer idealen festen chemischen Verbindung sind die strukturell gleichwertigen Atome auch chemisch identisch. In einer idealen festen Lösung sind sämtliche Atome strukturell gleichwertig. Das letztere ist gleichbedeutend damit, daß die verschiedenen Atomarten in einem gemeinsamen Gitter regellos verteilt sind.“

Durch eingehende röntgenographische Untersuchungen der Systeme Eisen—Kohlenstoff, Kupfer—Aluminium, Kupfer—Zink, Silber—Zink, Gold—Zink hat sich ergeben, daß sehr viele Phasen der Legierungen

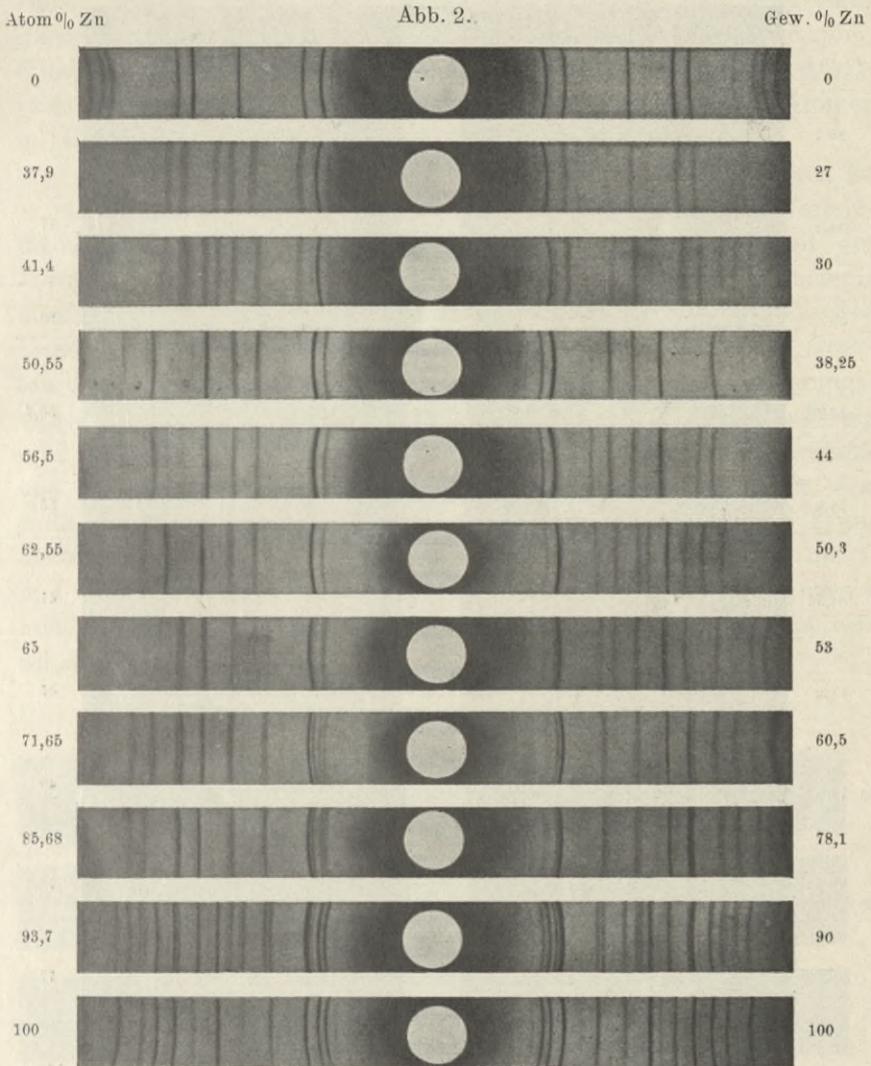
weder als chemische Verbindungen noch als bloß feste Lösungen betrachtet werden können, sondern Zwischenstufen darstellen.



Pulverphotogramm des Systems Kupfer-Zink.

Die Feststellung der Formeln intermetallischer Verbindungen gestaltet sich sehr leicht, wenn die Kristallgitterstruktur einer metallischen Phase vollständig ermittelt werden konnte. So haben z. B. die

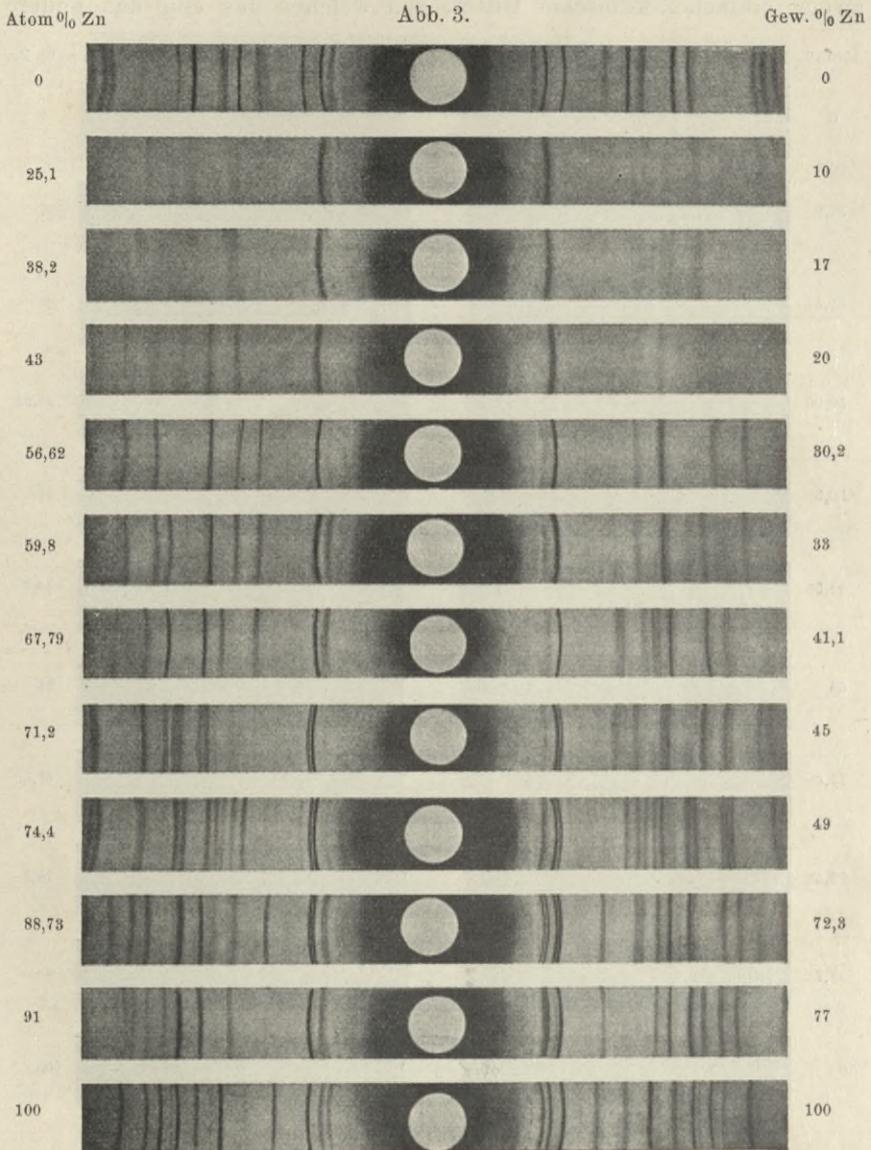
$\beta$ -Phasen der Systeme Kupfer-Zink, Silber-Zink, Gold-Zink, bei welchen der Zinkgehalt ungefähr 50 Atomprocente beträgt, sämtlich die Struktur zweier einfacher kubischer Gitter, von welchen das eine das andere



Pulverphotogramm des Systems Silber-Zink.

zentriert, also ein Kristallgitter vom Typus des Cäsiumchlorids und 2 Atome im Elementarkubus. Die  $\beta$ -Phasen dieser Systeme können daher als feste Lösungen in den Verbindungen CuZn, AgZn und AuZn aufgefaßt werden. Es wurden jedoch auch Phasen mit einem kompli-

zierten Aufbau festgestellt und selbst für den Fall, daß es manchmal möglich gewesen ist, das Elementarparallelepiped und die Anzahl der



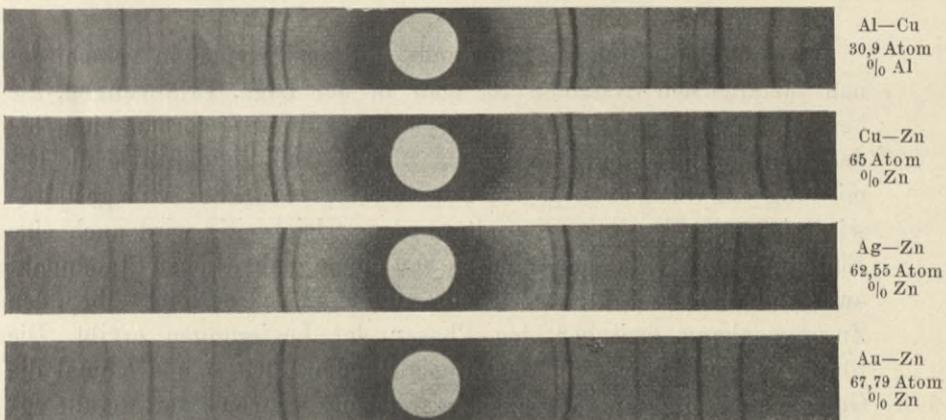
Pulverphotogramm des Systems Gold-Zink.

darin enthaltenen Atome zu ermitteln, ist es nicht immer möglich, auch die Formel derjenigen chemischen Verbindung zu bestimmen, welche als die Basis dieser Phasen zu gelten hat. Zur Ermittlung der

Formel der chemischen Verbindung ist in diesem Falle noch die Feststellung notwendig, in welcher Art und Weise die Atome des Elementarparallelepipeds auf Gruppen von strukturell gleichwertigen Individuen verteilt sind. So sei als Beispiel erwähnt, daß festgestellt werden konnte, daß die  $\gamma$ -Phasen der Legierungen von Zink mit Kupfer, Silber und Gold, welche einen Zinkgehalt von etwa 60 bis 69 Atomprozenten aufweisen, alle ein kubisches Kristallgitter mit 52 Atomen im Elementarwürfel besitzen.

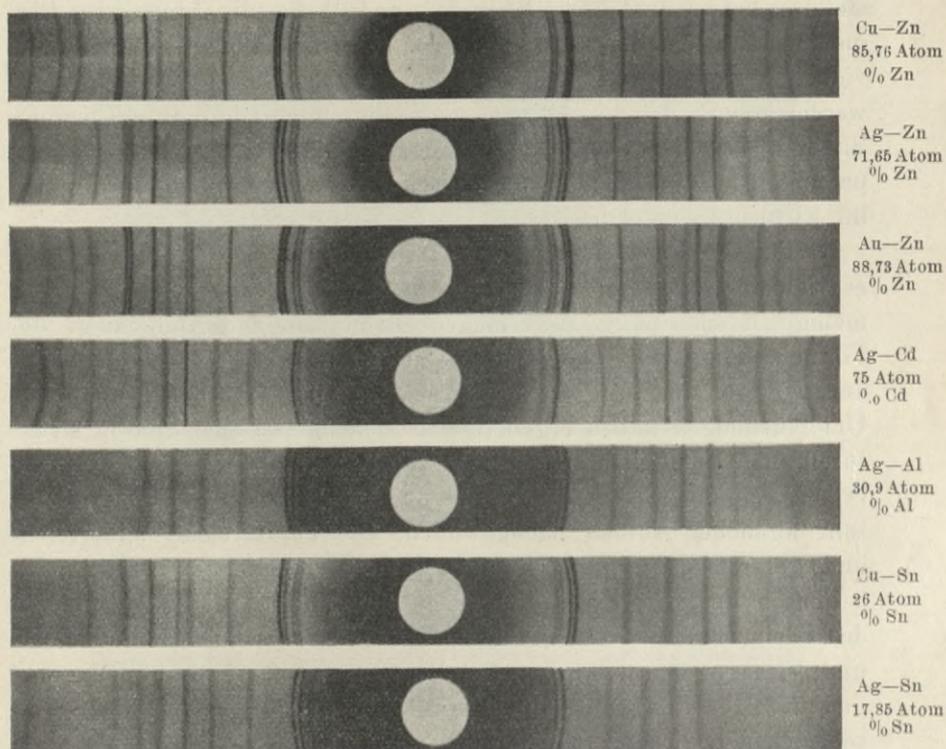
Für die Kennzeichnung der intermetallischen Verbindungen ist es viel wertvoller, Aufklärung über ihre Struktur als eine formelmäßige Beschreibung zu erlangen, denn aus der Ähnlichkeit der Formeln kann nicht ohne weiteres auch auf eine chemische Analogie dieser Verbindungen geschlossen werden. Die röntgenographischen Untersuchungen haben ergeben, daß viele metallische Phasen strukturell analog aufgebaut sind. So wurde z. B. bei den drei Legierungsreihen Kupfer-Zink, Silber-Zink und Gold-Zink (Abb. 1, 2, 3) ein sehr ähnlicher Aufbau nachgewiesen. Die kupferreiche, silberreiche und goldreiche  $\alpha$ -Phase ist kubisch-flächenzentriert aufgebaut. Die  $\beta$ -Phasen der drei Systeme besitzen eine Gitterstruktur vom Typus des Cäsiumchlorids. Die  $\gamma$ -Phasen sind sämtlich kubisch und die  $\epsilon$ - und  $\eta$ -Phasen sämtlich hexagonal dichtest gepackt. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen Röntgenogramme von strukturell analogen Phasen verschiedener Legierungsreihen.

Abb. 4.



Pulverphotogramme strukturell analoger kubischer Phasen der Systeme Aluminium-Kupfer, Kupfer-Zink, Silber-Zink und Gold-Zink. Länge der Originalfilme 15 cm.

Abb. 5.



Pulverphotogramme vom Typus hexagonaler dichtester Kugelpackung. Länge der Originalfilme 15 cm.

Durch das Auftreten von analogen Strukturtypen in verschiedenen metallischen Systemen ist man in der Lage, Erfahrungen, die bei der Untersuchung an einem System gewonnen worden sind, bei der Analyse eines anderen Systems zu benutzen, so daß also die Ermittlung der Gitterstruktur der Phasen umso einfacher sich gestalten wird, je mehr Ergebnisse erzielt werden. Gleichzeitig wird auch eine Einteilung der metallischen Phasen von einem einheitlichen Standpunkt aus ermöglicht, wodurch sich ein allgemeiner Überblick über den Zusammenhang zwischen den Phasen der Legierungen ergibt. Die röntgenographischen Untersuchungsmethoden dürften uns einmal die Gesetzmäßigkeiten aufdecken, nach welchen die Atome der Metalle zusammengesetzte Phasen miteinander bilden.

Allerdings darf man nicht in den Fehler verfallen, den festgestellten Strukturanalogien zu große Bedeutung zuzuschreiben, denn

die erwähnten Legierungssysteme sind keineswegs durchgehend analog aufgebaut. Das System Gold—Zink besitzt z. B. 3 Sonderphasen, die in den Systemen Kupfer—Zink und Silber—Zink nicht vorkommen; weiter treten im System Kupfer—Aluminium eine rhombisch und eine tetragonal aufgebaute Phase auf. Diese Systeme sind daher nicht durchgehend nach einem für sie alle gültigen einheitlichen Schema aufgebaut und auch innerhalb der strukturell analogen Phasen existieren geringe Unterschiede.

Außerdem ist das bisher vorliegende experimentelle Material nicht ausreichend genug, um weitgehende allgemeine Schlußfolgerungen zu ziehen.

## 1. Die Allotropie des Eisens.

Die wirtschaftliche Bedeutung des Eisens hat zum großen Teil ihren Grund in der vielfachen Veränderungsmöglichkeit der physikalischen Eigenschaften des technischen Eisens. Diese große Veränderungsmöglichkeit hat ihre wesentliche Ursache darin, daß das reine, elementare Eisen in mehreren allotropen Modifikationen vorkommt, die sich dem ständigen Begleitelement — dem Kohlenstoff — des technischen Eisens gegenüber ganz verschieden verhalten. Für die Erforschung des technischen Eisens vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus ist daher der Weg bereits vorgeschrieben. Zuerst wird man sich mit der Aufklärung der Allotropie des reinen Eisens beschäftigen müssen, um dann mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse einen Einblick in das Verhalten der verschiedenen Modifikationen des Eisens gegenüber dem Kohlenstoff und den sonstigen Legierungselementen zu bekommen.

Die Untersuchungen über die Allotropie des Eisens beginnen eigentlich erst mit einer Arbeit F. Osmonds<sup>1)</sup>, welcher im Jahre 1887 zum ersten Male mittels zuverlässiger Untersuchungsmethoden die Abkühlungskurven des reinen Eisens studierte. Um die Abkühlungskurve zu erhalten, beobachtet man in gleichen Zeitabständen — etwa alle 5 oder 10 Sekunden — die Temperatur des sich abkühlenden Metalls und trägt die gefundenen Werte in ein Koordinatensystem ein, dessen Abszissen die Zeiten und dessen Ordinaten die Temperaturen darstellen. Der oder die Haltepunkte auf der Abkühlungskurve zeigen an, daß der Wärmehalt des Stoffes bei den betreffenden Temperaturen eine sprunghafte Änderung erfährt. Ein Haltepunkt tritt nicht nur bei einem Übergang von einem Aggregatzustand in den anderen auf, sondern auch bei der Umwandlung einer allotropen Modifikation in eine andere. Allerdings sind die Umwandlungswärmen geringer als die Schmelzwärme. Osmond schloß aus den erhaltenen Abkühlungskurven, daß zwei Modifikationen des Eisens bestehen; eine unterhalb von  $890^{\circ}$  C, das  $\alpha$ -Eisen, und eine oberhalb dieses Haltepunktes, das  $\beta$ -Eisen. Nachdem P. Curie<sup>2)</sup> die magnetischen Eigenschaften des Eisens bei hohen Temperaturen aufgeklärt hatte,

<sup>1)</sup> Mém. de l'Artillerie de la Marine 1887, 15, 573. Ann. des Mines 1888, 14, 5.

<sup>2)</sup> Ann. de Chim. et Phys. 1895, 5, 289.

ging Osmond<sup>1)</sup> zu der Auffassung dreier voneinander unabhängiger Modifikationen, einer  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Form über. In der Folgezeit ergaben sich jedoch, wie C. Benedicks<sup>2)</sup> im Jahre 1904 zeigte, Widersprüche hinsichtlich der Deutung von thermo-magnetischen Ergebnissen, so daß man also damals noch immer kein klares Bild über die Eisenmodifikationen hatte. Osmond<sup>3)</sup> versuchte auch die Formen des Eisens kristallographisch zu kennzeichnen und fand, daß sämtliche Eisenmodifikationen regulär kristallisieren. Das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eisen kristallisieren in Hexaedern, und das  $\gamma$ -Eisen tritt in Hexaedern und Oktaedern auf. Gegenüber der Auffassung, daß die verschiedenen Modifikationen des Eisens auch in verschiedenen Kristallsystemen kristallisieren müssen, betonte Osmond, daß dies durchaus nicht der Fall sein müsse, da das reguläre System drei verschiedene Kristallklassen umfaßt, und er sprach die Vermutung aus, daß das  $\alpha$ -Eisen dem einfach kubischen Typus angehöre, während das  $\beta$ -Eisen zum raumzentrierten kubischen und das  $\gamma$ -Eisen zum flächenzentrierten kubischen Typus zu rechnen seien.

Damals, vor 20 Jahren, konnte man wohl kaum jemals an die Möglichkeit denken, eine derartige Annahme über die Atomlagerung in Kristallen experimentell zu prüfen. Diese Untersuchung ist jedoch heute für die Kristalle des Eisens durch Röntgenstrahlenanalyse und eingehend von A. Westgren und von F. Wever durchgeführt worden.

Zuvor war der Stand unserer Kenntnisse über die allotropen Modifikationen des Eisens kurz folgender. Das Eisen existiert in vier Modifikationen, in einer  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Form. Die  $\alpha$ -Form ist unterhalb  $768^\circ \text{C}$ , die  $\beta$ -Form zwischen  $768^\circ$  und  $906^\circ \text{C}$ , die  $\gamma$ -Form zwischen  $906^\circ$  und  $1401^\circ \text{C}$  und die  $\delta$ -Form oberhalb  $1401^\circ \text{C}$  beständig. Die Umwandlungspunkte des Eisens, die mit dem Buchstaben A bezeichnet werden, liegen also bei  $768^\circ$  ( $A_2$ -Punkt),  $906^\circ$  ( $A_3$ -Punkt) und  $1401^\circ \text{C}$  ( $A_4$ -Punkt). Von Ed. Maurer<sup>4)</sup> war durch thermische Untersuchungen der Nachweis erbracht worden, daß die früher angenommene  $\beta$ -Form wahrscheinlich keine selbständige Phase bildet. Die Kenntnisse über die  $\delta$ -Form waren sehr gering; es wurde ver-

<sup>1)</sup> Bull. Soc. d'Encouragement 1895.

<sup>2)</sup> Recherches physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbone, Upsala 1904.

<sup>3)</sup> Ann. des Mines (IX) 1900, 17, 110; 1900, 18, 113. Journ. Iron and Steel 1906, 17, 444.

<sup>4)</sup> Mitt. aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Eisenforschung 1920, 1, 39.

mutet, daß die  $\gamma$ - $\delta$ -Umwandlung mit einer sprunghaften Änderung der physikalischen Eigenschaften verknüpft ist.

Durch die zum ersten Male im Jahre 1917 von A. W. Hull (1, 2) in die Metallforschung eingeführte Methode der Röntgenographie erfuhr der erwähnte Bestand an Kenntnissen über die Allotropie des Eisens eine ungeahnte Erweiterung und Vertiefung. Er stellte damals fest, daß die Gitterkonstruktion des  $\alpha$ -Eisens dem kubisch-raumzentrierten Gittertypus (Abb. 6) angehört, und daß die Kantenlänge des Elementarwürfels  $2,86 \times 10^{-8}$  cm beträgt.

Hull verwendete zu seiner Untersuchung sehr feines Feilicht von Elektrolyteisen und Eisenpulver, welches durch Reduktion von Eisenoxyd im Wasserstoffstrom erhalten worden war.

Abb. 6.

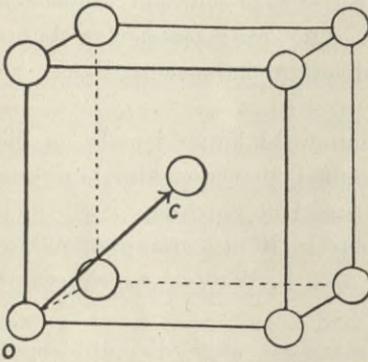
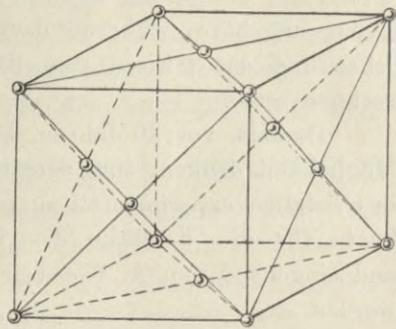
Atomanordnung des  $\alpha$ -Eisens.

Abb. 7.

Atomanordnung des  $\gamma$ -Eisens.

Einen 13%igen Manganstahl untersuchten nach dem Debye-Scherrer-Verfahren Z. Jeffries und E. C. Bain<sup>1)</sup> und fanden als Atomanordnung des  $\gamma$ -Eisens ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (Abb. 7), welches eine dichtere Anordnung der Atome aufweist, als das kubisch-raumzentrierte Gitter des  $\alpha$ -Eisens, so daß die Ursache der Volumverringerng bei der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung des Eisens sich in ganz einfacher Weise erklärt.

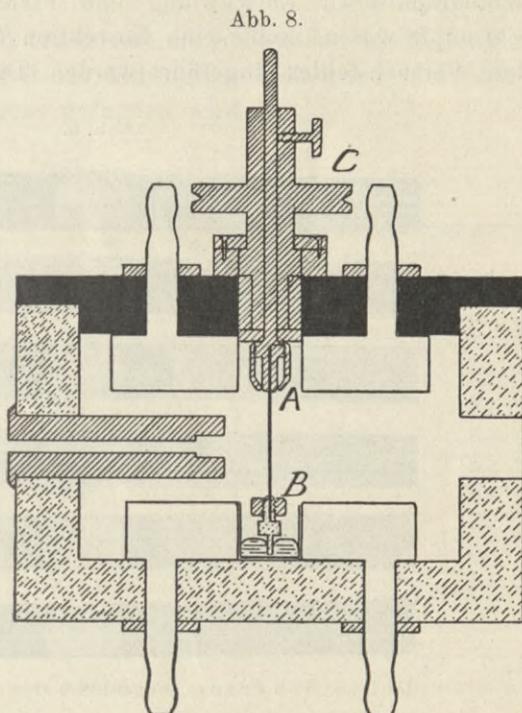
Die eingehenden Experimentaluntersuchungen wurden von A. Westgren und gleichzeitig von F. Wever ausgeführt.

A. Westgren (1, 2, 5, 6, 7) allein, sowie in Gemeinschaft mit A. E. Lindh und G. Phragmén (1, 2, 3, 4, 6) erforschten die Strukturänderungen des Eisens bei seinen Umwandlungspunkten.

<sup>1)</sup> Namen ohne oder mit geschlossener Klammer ( ) verweisen auf das Literaturverzeichnis am Schluß.

Sie mußten für ihre Arbeiten eine Spezial-Debye-Scherrer-Kamera konstruieren, welche für die Untersuchung erhitzter Proben geeignet war. Diese interessante Aufnahmekamera ist in Abb. 8 wiedergegeben. Der Deckel ist aus Ebonit hergestellt, wodurch die Messingteile in der Mitte der Kamera von dem Bleikörper des Kameragefäßes elektrisch isoliert sind. In die beiden Messingschucken A und B wird

der zu untersuchende Eisendraht eingespannt. Die Schucke A ist mit einer Messingachse fest verbunden, welche an ihrem oberen Ende ein kleines Rad C trägt, das durch einen Elektromotor mit passender Transmission in langsamer Rotation — etwa drei Umdrehungen in der Minute — erhalten wird. Der eingespannte Eisendraht wurde mittels eines Wechselstroms von niedriger Spannung erhitzt und die Temperaturbestimmung des Drahtes mit einem Pyrometer nach Holborn-Kurlbaum vorgenommen. Eine Kühlvorrichtung am Boden und Deckel des Kameragefäßes



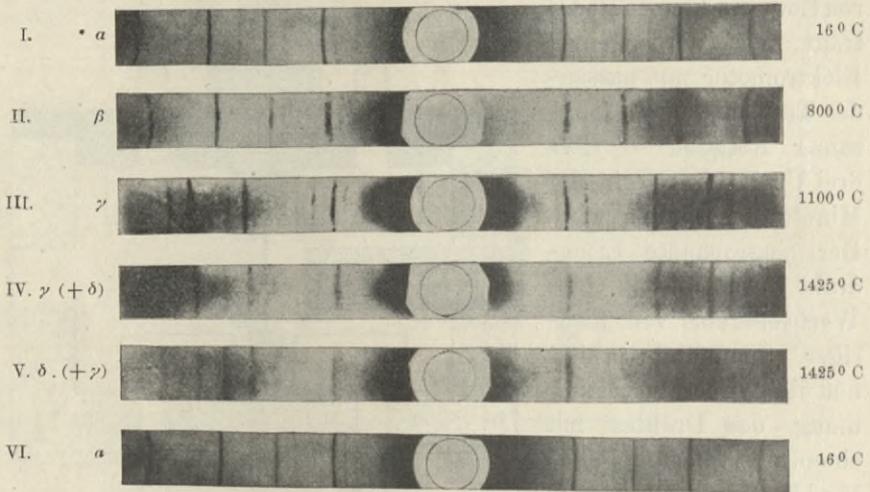
Aufnahmekamera für erhitzte Drähte.

bei A und B verhindert die Erwärmung der Kamera, die während eines Versuches mit einem indifferenten Gas gefüllt wird, um eine Oxydation des erhitzten Eisendrahtes unmöglich zu machen. In dem in schwarzes Papier eingehüllten Film wurde in der Mitte ein kreisrundes Loch ausgestanzt, das in der Kamera gerade vor das Fenster zu liegen kam und dadurch eine Beobachtung des Eisendrahtes ermöglichte.

Zur Untersuchung der Kristallstruktur von reinem Eisen wurde ein Draht verwendet, dessen Durchmesser 0,3 mm betrug und der aus im Vakuum geschmolzenem Elektrolyteisen hergestellt war. Eine Analyse ergab einen Eisengehalt von mehr als 99,98%. Die Auf-

nahmen wurden bei  $16^{\circ}$ ,  $800^{\circ}$ ,  $1100^{\circ}$  und  $1425^{\circ}$  C hergestellt. Die erhaltenen Röntgenogramme sind in Abb. 9 wiedergegeben und zeigen z. B. deutlich, daß das Eisen bei  $16^{\circ}$  und  $800^{\circ}$  C dieselbe Kristallstruktur besitzt. Aus den Tabellen 1 bis 4 ersieht man die zahlenmäßigen Ergebnisse der Versuche mit erhitztem Eisendraht. Da die Filme nicht genau zylindrisch um den Draht orientiert und bei der photographischen Entwicklung und Fixierung etwas zusammengeschrumpft waren, mußte eine Korrektion für die genannten und andere Versuchsfehler eingeführt werden. Daher sind in jeder Tabelle

Abb. 9.



Debye-Scherrer-Diagramme der Eisenmodifikationen.

die beobachteten und berechneten Werte für den Abstand  $r$  vom Zentrum des Photogramms bis zu den Mittelpunkten der Debye-Scherrer-Linien angegeben. Bei den Angaben über die Intensität der einzelnen Linien bedeuten die Buchstaben s. = schwach, st. = stark, m. = mittelstark und s.s. = sehr schwach. Die Wellenlängen  $\lambda$  der charakteristischen Röntgenlinien des Eisens sind in X-Einheiten ( $1 \text{ X. E} = 10^{-11} \text{ cm}$ ):

$$K_{\alpha} = 1932 \text{ X. E}$$

$$K_{\beta} = 1754 \text{ X. E.}$$

Wie die Tabellen zeigen, besitzt also das Eisen bei  $800^{\circ}$  C dasselbe Kristallgitter wie das  $\alpha$ -Eisen, während für das  $\gamma$ -Eisen das flächenzentrierte Gitter festgestellt wird. Am Fuße jeder Tabelle

ist die Kantenlänge  $a$  des Elementarwürfels, welche man nach der Formel

$$a^2 = \frac{\lambda^2 \Sigma h^2}{4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}$$

$$\Sigma h^2 = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$$

erhält, angegeben.  $h_1, h_2, h_3$  bezeichnen die Indizes der reflektierenden Netzebene des Kristalls und  $\vartheta$  den Abbeugungswinkel, der durch Ausmessung des Röntgenogramms gefunden wird.

Tabelle 1.

$\beta$ -Eisen, 800° C, Durchmesser des Filmzylinders: 55,0 mm.

r in mm		Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\Sigma h^2$	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung
beob.	korr.			$\Sigma h^2$			
25,0	24,0	s.	0,179	0,0895	2	1 1 0	$K_\beta$
28,0	26,9	st.	0,221	0,1105	2	1 1 0	$K_\alpha$
37,0	35,9	s.	0,368	0,0920	4	2 0 0	$K_\beta$
41,6	40,3	st.	0,446	0,1115	4	2 0 0	$K_\alpha$
47,7	46,6	s.	0,563	0,0938	6	2 1 1	$K_\beta$
54,3	52,6	st.	0,669	0,1115	6	2 1 1	$K_\alpha$
69,5	68,2	st.	0,895	0,1119	8	2 2 0	$K_\alpha$
72,3	70,8	s.	0,922	0,0922	10	3 1 0	$K_\beta$

$$a_\beta = 2,90 \text{ \AA. E.}$$

Tabelle 2.

$\gamma$ -Eisen, 1100° C, Durchmesser des Filmzylinders: 55,0 mm.

r in mm		Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\Sigma h^2$	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung
beob.	korr.			$\Sigma h^2$			
24,8	23,8	s.	0,176	0,0587	3	1 1 1	$K_\beta$
27,5	26,4	st.	0,213	0,0710	3	1 1 1	$K_\alpha$
28,5	27,7	s.s.	0,232	0,0580	4	2 0 0	$K_\beta$
32,2	31,1	st.	0,287	0,0717	4	2 0 0	$K_\alpha$
42,5	41,3	s.s.	0,465	0,0581	8	2 2 0	$K_\beta$
48,0	46,8	st.	0,566	0,0708	8	2 2 0	$K_\alpha$
52,5	51,0	s.s.	0,640	0,0582	11	3 1 1	$K_\beta$
60,7	59,0	st.	0,771	0,0701	11	3 1 1	$K_\alpha$
65,6	64,3	st.	0,846	0,0705	12	2 2 2	$K_\alpha$

$$a_\gamma = 3,63 \text{ \AA. E.}$$

Tabelle 3.

 $\gamma$ -(+ $\delta$ )-Eisen, 1425° C, Durchmesser des Filmzylinders: 55,0 mm.

r in mm		Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\Sigma h^2$	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	Modifikation
beob.	korr.			$\Sigma h^2$				
24,5	23,5	s.	0,172	0,0573	3	1 1 1	$K_\beta$	$\gamma$
27,0	25,9	st.	0,206	0,0687	3	1 1 1	$K_\alpha$	$\gamma$
31,4	30,3	m.	0,274	0,0685	4	2 0 0	$K_\alpha$	$\gamma$
47,6	46,4	st.	0,558	0,0697	8	2 2 0	$K_\alpha$	$\gamma$
53,1	51,6	m.	0,650	0,1083	6	2 1 1	$K_\alpha$	$\delta$
59,6	58,1	st.	0,757	0,0688	11	3 1 1	$K_\alpha$	$\gamma$
64,4	62,9	st.	0,828	0,0690	12	2 2 2	$K_\alpha$	$\gamma$
67,9	66,4	st.	0,874	0,1093	8	2 2 0	$K_\alpha$	$\delta$

$$a_\gamma = 3,68 \text{ \AA.E.}$$

$$a_\delta = 2,93 \text{ \AA.E.}$$

Tabelle 4.

 $\delta$ -(+ $\gamma$ )-Eisen, 1425° C, Durchmesser des Filmzylinders: 55,0 mm.

r in mm		Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\Sigma h^2$	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	Modifikation
beob.	korr.			$\Sigma h^2$				
25,0	24,0	st.	0,179	0,0895	2	1 1 0	$K_\beta$	$\delta$
27,5	26,5	st.	0,216	0,1080	2	1 1 0	$K_\alpha$	$\delta$
31,4	30,3	s.	0,274	0,0685	4	2 0 0	$K_\alpha$	$\gamma$
41,1	40,0	m.	0,442	0,1105	4	2 0 0	$K_\alpha$	$\delta$
47,2	46,1	s.	0,552	0,0690	8	2 2 0	$K_\alpha$	$\gamma$
53,0	51,5	st.	0,650	0,1083	6	2 1 1	$K_\alpha$	$\delta$
59,3	57,8	m.	0,753	0,0685	11	3 1 1	$K_\alpha$	$\gamma$
64,0	62,5	s.	0,823	0,0686	12	2 2 2	$K_\alpha$	$\gamma$
67,8	66,3	st.	0,872	0,1090	8	2 2 0	$K_\alpha$	$\delta$

$$a_\gamma = 3,68 \text{ \AA.E.}$$

$$a_\delta = 2,93 \text{ \AA.E.}$$

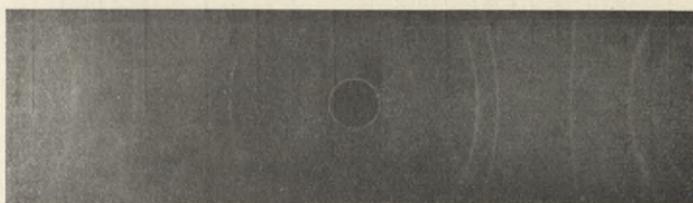
Wir wollen nun die Röntgenogramme in der Abb. 9 besprechen. Die beiden Aufnahmen I und II sind von ganz demselben Typus. Der einzige geringe Unterschied rührt von der thermischen Ausdehnung des Eisens her, welche sich durch eine geringe Annäherung der Interferenzlinien an den Mittelpunkt der Photogramme bemerkbar macht. Hingegen sieht man den bedeutenden Unterschied zwischen den Röntgenogrammen des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Eisens (I und III). Die Interferenzlinien der bei 1425° C aufgenommenen Röntgenogramme sind un-

deutlich, was seine Ursache in der Weichheit des Eisendrahtes bei dieser Temperatur hat. Es trat ein Herausbiegen aus der zentralen Lage ein. Auch das Konstanthalten der Temperatur war schwierig, und daher sieht man z. B. in dem Röntgenogramm V ganz schwach die Interferenzlinien des  $\gamma$ -Eisens neben den starken Linien des  $\delta$ -Eisens. Durch Vergleich mit dem Photogramm VI ersieht man, daß das  $\delta$ -Eisen die gleiche Gitterstruktur wie das  $\alpha$ -Eisen besitzt. Diese Identität wurde auch durch thermoanalytische und metallographische Untersuchungen von F. Wever und P. Giàni<sup>1)</sup> bestätigt.

Abb. 10.

Röntgenogramm des  $\alpha$ -Eisens.

Abb. 11.

Röntgenogramm des  $\gamma$ -Eisens.

Die Modifikationen des Eisens wurden weiterhin von F. Wever (1, 3, 5, 6, 8) gründlich untersucht. Zur Verwendung kamen ein Elektrolyteisen von Griesheim-Elektron, welches als kaltgezogener Draht benutzt wurde, und ein Eisenpulver „Kahlbaum“. Die beiden Aufnahmen sind in den Abb. 10 und 11 wiedergegeben und die zugehörigen Zahlenwerte für das  $\alpha$ -Eisen sind aus den Tabellen 5 und 6 zu ersehen. Da sich die Werte von  $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$  wie 1:2:3:4 verhalten, ist zu schließen, daß das  $\alpha$ -Eisen kubische Symmetrie besitzt, aber eine Entscheidung zwischen der einfach kubischen Form

<sup>1)</sup> Mitt. aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut f. Eisenforschung 1925, 7, 59.

Tabelle 5.

Elektrolyteisen, Durchmesser 0,24 mm, kalt gezogener Draht.

Intensität beob.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\Sigma h^2$	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\sqrt{\Sigma h^2}}$	Zahl der Interferenz- ebenen
m.	28,70	0,4802	0,2307	2	0 1 1	0,3394	12
s.	42,70	0,6781	0,4598	4	0 0 2	0,3391	6
s.st.	56,09	0,8291	0,6874	6	1 1 2	0,3389	24
st.	73,20	0,9574	0,9166	8	0 2 2	0,3385	12

$$a_a = 2,84_8 \text{ \AA.E.}$$

Tabelle 6.

Eisenpulver „Kahlbaum“, gepreßtes Stäbchen, Durchmesser 1.5 mm.

Intensität beob.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\Sigma h^2$	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\sqrt{\Sigma h^2}}$	Zahl der Interferenz- ebenen
m.	28,60	0,4787	0,2292	2	0 1 1	0,3385	12
s.	42,70	0,6781	0,4598	4	0 0 2	0,3391	6
s.st.	56,10	0,8300	0,6889	6	1 1 2	0,3390	24
st.	73,20	0,9574	0,9166	8	0 2 2	0,3385	12

$$a_a = 2,84_9 \text{ \AA.E.}$$

und der raumzentrierten Form ist daraus nicht möglich, da die Verhältnisse sind wie 1 : 2 : 3 : 4 . . . und wie 2 : 4 : 6 : 8 . . . Man müßte, um auf diese Weise zu einem Ergebnis zu kommen, mit einer weit härteren Röntgenstrahlung arbeiten, damit man eine viel größere Anzahl von Interferenzlinien auf dem Röntgenogramm erhält; doch kann man mittels folgender Überlegung auch bei wenigen Interferenzlinien eine Entscheidung treffen. Da das einfache kubische Gitter 8 Atome hat, die je 8 Würfeln angehören, somit also  $\left(\frac{8}{8} = 1\right)$  ein Atom im Elementarbereich besitzt, wogegen dem raumzentrierten Gitter  $\left(\frac{8}{8} + 1 = 2\right)$  zwei Atome zukommen, so kann man aus dem bekannten spezifischen Gewicht  $s$  und dem Atomgewicht  $A$  des Eisens und aus der Anzahl  $L$  von Atomen im Mol die Kantenlänge  $a$  des

Elementarwürfels berechnen. Ist  $n$  die Anzahl der Atome im Elementarbereich, so ist das Volum des Würfels

$$a^3 = \frac{n \cdot A}{s \cdot L} \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

In unserem speziellen Fall haben wir also zu setzen:

$$\text{(einfach kubisch) } \dots a_k^3 = \frac{1 \cdot 55,84}{7,876 \cdot 6,062} \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\text{(raumzentriert) } \dots a_r^3 = \frac{2 \cdot 55,84}{7,876 \cdot 6,062} \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Es folgt dann für

$$a_k = 2,270 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,270 \text{ \AA.E.}$$

$$a_r = 2,860 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,860 \text{ \AA.E.}$$

Der Wert für  $a_k$  ist nun aber mit den aus dem Röntgenogramm errechneten Zahlen nicht verträglich, so daß nur ein raumzentriertes Gitter übrig bleibt, welches für das  $\alpha$ -Eisen die Kantenlänge

$$a_\alpha = 2,860 \text{ \AA.E.}$$

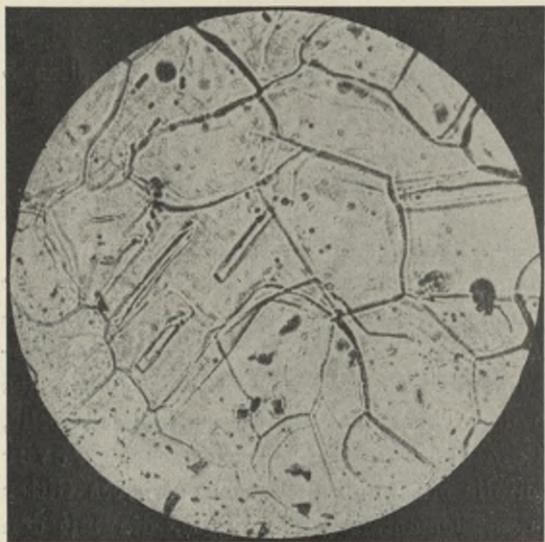
besitzt. Eine Kontrolle für diesen Wert sind die in den Tabellen 5 und 6 angeführten Werte von

$$\frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\sqrt{\Sigma h^2}} = \frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$$

welche für diesen Fall dann konstant sein müssen und, wie die Tabellen zeigen, es auch sind. Die Übereinstimmung des so erhaltenen Wertes für  $a_\alpha$  mit den von A. W. Hull und A. Westgren gefundenen Zahlen ist befriedigend. Die Daten für die Aufnahmen des  $\gamma$ -Eisens (Abb. 11) sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengestellt, während die Abb. 12 das Gefüge des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Eisens zeigt. Wever findet für das  $\gamma$ -Eisen ebenfalls ein kubisch-flächenzentriertes Gitter und für die Kantenlänge des Elementarwürfels Werte, die mit den von Westgren erhaltenen übereinstimmen. Die Tabellen 8 und 9 sind weiter unten abgedruckt, da die Bestimmungen nicht mit reinem Eisen ausgeführt wurden.

Durch diese Untersuchungen wurde somit festgestellt, daß die sogenannte  $\beta$ -Phase des Eisens keine andere Gitterstruktur aufweist wie die  $\alpha$ -Phase. Da aber die magnetischen Untersuchungsmethoden eine Veränderung der magnetischen Eigenschaften des Eisens bei

Abb. 12.

Gefüge des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Eisens.

768° C ergeben haben, also für die Existenz einer  $\beta$ -Form sprechen, so steht jedenfalls fest, daß die magnetische Umwandlung des Eisens in diesem Temperaturgebiet nicht mit einer Veränderung der

Kristallgitterstruktur verbunden ist. Es scheint dies eine allgemeine Erscheinung des Ferromagnetismus zu sein, da auch das magnetische und unmagnetische Nickel dieselbe Gitterstruktur besitzen, also auch die magnetische Umwandlung des Nickels ohne Änderung der Gitterstruktur verläuft. Dieselbe Erscheinung ist beim Eisenkarbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  bekannt. Ob man nun das  $\beta$ -Eisen als eine besondere Modifikation des Eisens aufzufassen hat oder nicht, hängt von der Definition des Begriffes der Allotropie ab. Diese Frage ist in den letzten

Jahren sehr viel diskutiert worden, und es sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, von welchen die folgenden die wichtigsten sein dürften.

Nach A. Sauveur<sup>1)</sup> entspricht eine allotrope Umwandlung

<sup>1)</sup> Journ. Iron and Steel Inst. 1912, 86, 242.

einer spontanen Energieänderung der Substanz bei einer gewissen Temperatur. G. K. Burgeß und J. J. Crowe<sup>1)</sup>, sowie K. Honda<sup>2)</sup> erblicken in der Allotropie dasselbe wie Polymorphie, d. h. daß zwei allotrope Modifikationen eines Stoffes verschiedene Kristallstruktur besitzen. Einen Einwand gegen diese Definition erhebt C. Benedicks<sup>3)</sup>, welcher meint, daß weder die Kristallstruktur noch irgend eine andere einzelne, willkürlich herausgegriffene Eigenschaft des Stoffes dafür ausschlaggebend sein kann, ob der Stoff in verschiedenen Modifikationen auftritt oder nicht. Benedicks verweist auf die Definition von Gibbs und sieht einen allotropen Umwandlungspunkt dadurch als charakterisiert an, daß zwei Phasen ein und derselben Substanz dabei miteinander im Gleichgewicht sind. Die von Benedicks vertretene Ansicht ist damit gleichbedeutend, daß es zur Entscheidung der Frage, ob Allotropie vorliegt oder nicht, nicht erlaubt ist, nur eine oder einige wenige Eigenschaften in Betracht zu ziehen, sondern daß alle Eigenschaften zu diesem Zwecke herangezogen werden müssen. Auf keine andere Weise kann konstatiert werden, daß ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen besteht, als durch Untersuchung der Eigenschaften der beiden Phasen. Nur dann, wenn ein Unterschied zwischen den beiden Phasen festgestellt werden kann, wissen wir, daß wir es mit einem zweiphasigen System zu tun haben. Obwohl theoretisch sich die zwei Phasen in den meisten Eigenschaften unterscheiden müssen, ist es praktisch ein bedeutender Gewinn, wenn eine einzelne Eigenschaft als ausschlaggebend angesehen wird. Es läßt sich dann in bestimmten Fällen viel leichter die Entscheidung treffen, ob Allotropie vorliegt oder nicht. Es ist kein Zufall, daß gerade die Kristallform so oft als ausschlaggebende Eigenschaft für diese Entscheidung herangezogen worden ist, da es sehr verständlich erscheint, daß eine plötzliche Änderung der Eigenschaften einer Substanz bei einer bestimmten Temperatur durch eine Umlagerung ihrer Atome und damit durch eine Veränderung ihrer Kristallstruktur bedingt ist.

Wenn wir uns der Ansicht von Burgeß und Crowe anschließen und somit den Standpunkt vertreten, daß Allotropie für die festen Stoffe dasselbe wie Polymorphie ist, so müssen wir aus den Ergebnissen der Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlen den Schluß ziehen, daß das  $\beta$ -Eisen keine eigene allotrope Modifikation des Eisens dar-

<sup>1)</sup> Scientific Papers, Bureau of Standards 1914, Nr. 212.

<sup>2)</sup> Journ. Iron and Steel Inst. 1915, 91, 199; 1919, 99, 457.

<sup>3)</sup> Journ. Iron and Steel Inst. 1914, 89, 435.

stellt, sondern identisch mit dem  $\alpha$ -Eisen ist. Die von E. Maurer<sup>1)</sup> vertretene und durch zahlreiche Tatsachen gestützte Auffassung über das  $\beta$ -Eisen hat somit ihre Bestätigung durch die röntgenographischen Untersuchungen gefunden.

Ein neuer Gesichtspunkt zur Frage der magnetischen Umwandlung des Eisens wurde von W. Geiß und J. A. M. van Liempt veröffentlicht. Aus der Erhaltung des Kristallgitters bei der magnetischen Umwandlung und der sprunghaften Änderung des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft folgern sie, daß die magnetische Umwandlung als Allotropie der Atomkonfiguration aufgefaßt werden müsse. Es soll sich also der Zustand und der Energieinhalt der äußeren Elektronen sprunghaft bei dieser Umwandlung verändern.

Es sei noch erwähnt, daß das Auftreten von Unterschieden in den Röntgenemissionsspektren der allotropen Eisenmodifikationen, Aufschluß darüber geben könnte, ob bei der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung die mit der Umänderung der Gitterstruktur sich gleichfalls ändernde Bindung der Atome im Kristallgitter auf die inneren Elektronenschalen eine Rückwirkung ausübt und ob die den Verlust des Magnetismus hervorrufenden Veränderungen innerhalb des Atoms nur durch Veränderungen in den äußeren Elektronenschalen oder auch durch Veränderungen in den inneren Schalen bedingt sind. F. Weber (7, 9) konnte den Nachweis erbringen, daß die Änderung der Gitterstruktur bei der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung ohne Einfluß auf das Atominnere ist und daß daher der Verlust des Ferromagnetismus auch ohne Einfluß auf die inneren Elektronenschalen ist.

Jedenfalls müssen aber erst weitere Untersuchungen zeigen, ob die von Geiß und Liempt vermutete Änderung des Zustandes der äußeren Elektronen wirklich sprunghaft verläuft, oder ob sie eine in jedem Punkte eindeutige Funktion der Temperatur ist. Die Annahme einer sprunghaften Änderung des Energieinhaltes bei der magnetischen Umwandlung ist nach den vorstehend erwähnten Ergebnissen von F. Weber (7, 9) ohne weiteres nicht gerechtfertigt.

Das Ergebnis der Röntgenuntersuchungen der allotropen Modifikationen des Eisens ist, daß das  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -Eisen dasselbe kubisch-raumzentrierte Kristallgitter besitzen.

Das  $\gamma$ -Eisen hat ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter.

<sup>1)</sup> Mitt. aus d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung 1920, 1, 39.

Die Erhöhungen der Kantenlängen der Elementarwürfel bei steigender Temperatur stimmen mit den gemessenen Ausdehnungskoeffizienten gut überein.

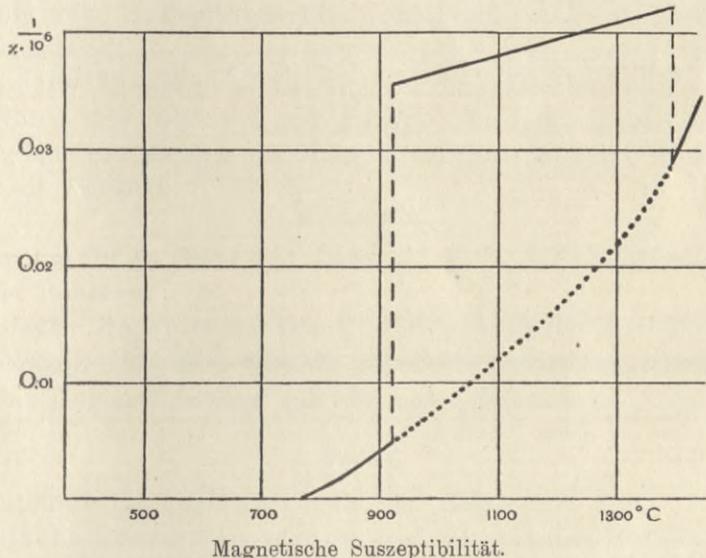
Diese Kantenlängen sind für:

$\alpha$ -Eisen		
16° C . . . . .	a = 2,85 Å.E.	
800° C . . . . .	a = 2,90 Å.E.	
1425° C . . . . .	a = 2,93 Å.E.	
$\gamma$ -Eisen		
1100° C . . . . .	a = 3,63 Å.E.	
1400° C . . . . .	a = 3,68 Å.E.	

Das reine Eisen tritt nur in zwei verschiedenen Kristallformen, in der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Form auf.

Es könnte auf den ersten Blick auffallend erscheinen, daß die bei 906° C eintretende Umwandlung bei 1401° C wieder zurückgeht.

Abb. 13.



Aus einem Diagramm von P. Weiß und G. Foëx<sup>1)</sup> in welchem (Abb. 13) die Veränderung der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  des Eisens mit der Temperatur dargestellt ist, sieht man jedoch sofort, daß ein gleichartiger Aufbau des  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -Eisens sehr wahr-

<sup>1)</sup> Arch. sc. phys. et nat. 1911, 31, 39; Journ. Phys. 1911, 1, 745.

scheinlich ist. Der Kurvenzug innerhalb des  $\delta$ -Gebietes kann sehr gut als eine kontinuierliche Fortsetzung der Kurve des  $\alpha$ - $\beta$ -Gebietes angesehen werden. Es sieht so aus, als wenn im  $\gamma$ -Gebiet ein Stück der Suszeptibilitätskurve von der kontinuierlichen Fortsetzung derselben nach oben hin weggeschoben wäre. Diese Erscheinung im magnetischen Verhalten des Eisens besitzt eine weitere Parallele in der Temperaturabhängigkeit des thermoelektrischen Potentials, für welches A. Goetz<sup>1)</sup> und K. G. Burgeß<sup>2)</sup> einen sehr ausgeprägten diskontinuierlichen Abfall der Thermokraft bei der  $\gamma$ -Umwandlung und einen plötzlichen Wiederanstieg bei der  $\delta$ -Umwandlung des Eisens feststellen konnten. Die Ähnlichkeit bzw. Identität des  $\alpha$ - und  $\delta$ -Eisens kommt demnach auch in den magnetischen und thermoelektrischen Eigenschaften deutlich zum Ausdruck.

---

<sup>1)</sup> Physikal. Zeitschr. 1924, **25**, 562.

<sup>2)</sup> Bull. Bur. of Standards 1918, **14**, 5.

## 2. Das Verhalten der allotropen Modifikationen des Eisens gegenüber dem Kohlenstoff und anderen Legierungselementen.

Bei der großen Bedeutung des kohlenstoffhaltigen Eisens für das Wirtschaftsleben sollte man erwarten, daß die Geschichte seiner Bildungsbedingungen bis ins Detail bekannt sein müßte. Dies ist jedoch nur teilweise der Fall, denn nur bis zu einem Kohlenstoffgehalt von etwa 6% ist die Entstehungsgeschichte des kohlenstoffhaltigen Eisens sicher bekannt. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Eisenindustrie kohlenstoffreiche Gußeisensorten mit mehr als 4,5% Kohlenstoffgehalt nicht oder kaum herstellt.

Im kohlenstoffhaltigen Eisen kommen folgende voneinander verschiedene Gefügebestandteile <sup>1)</sup> vor:

### Ferrit.

Vorkommen: In geglühtem Eisen und Stahl von 0—0,9% Kohlenstoffgehalt.

Chemische Zusammensetzung und physikalischer Zustand: Eisen ohne oder mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt, löst beträchtliche Mengen von Mangan, Silizium, Nickel, Chrom, Arsen und Phosphor.

### Zementit.

Vorkommen: In Stahl mit mehr als 0,9% Kohlenstoffgehalt und in Roheisen.

Chemische Zusammensetzung und physikalischer Zustand: Karbid  $\text{Fe}_3\text{C}$ , dem Graphit gegenüber metastabil, zersetzt sich bei längerem Glühen, schmilzt unter Zersetzung.

### Perlit.

Vorkommen: In geglühtem Stahl und Roheisen.

Chemische Zusammensetzung und physikalischer Zustand: Eutektoid aus Eisen und Karbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  mit 0,9% Kohlenstoffgehalt.

### Austenit.

Vorkommen: In aus Weißglut schroff abgeschrecktem, hochgeköhltem Stahl.

---

<sup>1)</sup> H. Hanemann, Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ing. 1927, 11, 245—253.

Chemische Zusammensetzung und physikalischer Zustand:  
 Unterkühlte feste Lösung von Kohlenstoff und  $\gamma$ -Eisen, instabil,  
 zersetzt sich beim Erhitzen auf  $235^{\circ}\text{C}$ .

#### Martensit.

Vorkommen: In abgeschrecktem Stahl. Ist ein kennzeichnender Bestandteil des gehärteten Stahls.

Chemische Zusammensetzung und physikalischer Zustand:  
 Feste Lösung von Kohlenstoff in  $\alpha$ -Eisen, instabil, Zersetzung beginnt bei  $100^{\circ}\text{C}$ .

#### Sorbit.

Vorkommen: In gehärtetem Stahl nach Anlassen auf eine Temperatur über  $400^{\circ}\text{C}$ .

Chemische Zusammensetzung und physikalischer Zustand:  
 Grundmasse aus  $\alpha$ -Eisen mit zahlreichen, sehr kleinen, eingelagerten Karbid- $\text{Fe}_3\text{C}$ -Kügelchen.

#### Ledeburit.

Vorkommen: In Roheisen und Gußeisen.

Chemische Zusammensetzung und physikalischer Zustand:  
 Eutektikum aus Karbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  und gesättigten (1,7 %) Mischkristallen mit 4,29 % Gesamtkohlenstoffgehalt.

#### Phosphid-Eutektikum.

Vorkommen: In phosphorreicherem Roheisen und Gußeisen.

Chemische Zusammensetzung und physikalischer Zustand:  
 Ternäres Eutektikum aus Karbid  $\text{Fe}_3\text{C}$ , Phosphid  $\text{Fe}_3\text{P}$  und gesättigten Eisen-Kohlenstoff-Phosphor-Mischkristallen. Gesamtzusammensetzung 1,96 % Kohlenstoff, 6,89 % Phosphor und 91,15 % Eisen.

#### Graphit.

Vorkommen: In grauem Roheisen und Gußeisen.

Chemische Zusammensetzung und physikalischer Zustand:  
 Kristallisierter Kohlenstoff ohne oder mit sehr geringem Eisengehalt in fester Lösung.

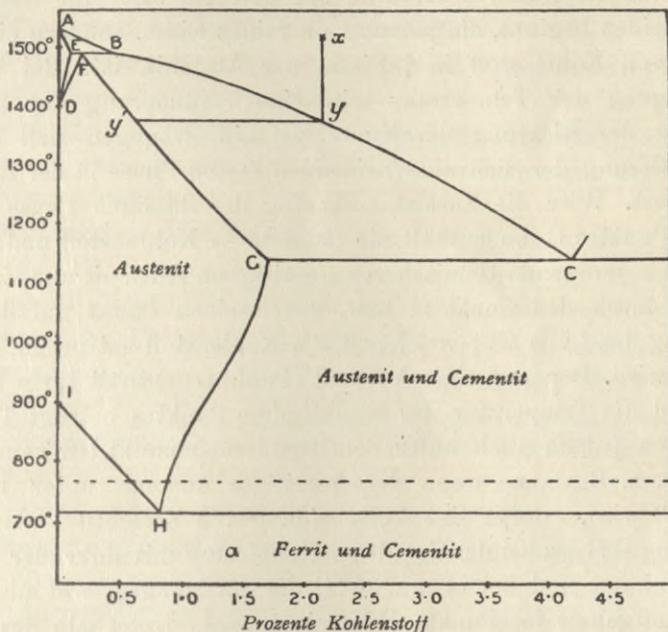
#### Temperkohle.

Vorkommen: In Temperstahl, Roheisen und Stahl.

Chemische Zusammensetzung und physikalischer Zustand:  
 Mikrokristalliner elementarer Kohlenstoff ohne oder mit sehr geringem Eisengehalt in fester Lösung.

Ein Diagramm der Gleichgewichtsverhältnisse im System Eisen—Kohlenstoff ist in Abb. 14 dargestellt. Osmond<sup>1)</sup> und Roberts-Austen<sup>2)</sup> haben die Haupttatsachen des Gleichgewichtes im System Eisen—Kohlenstoff festgestellt, während wir Le Chatelier<sup>3)</sup> die Deutung der Vorgänge verdanken. Roozeboom<sup>4)</sup> hat als erster ein

Abb. 14.



Gleichgewichtsdiagramm des Systems Eisen—Kohlenstoff.

Zustandsdiagramm entworfen, und die hierin noch enthaltenen Irrtümer wurden von Heyn<sup>5)</sup> und Charpy<sup>6)</sup> aufgeklärt.

In dem in Abb. 14 wiedergegebenen vollständigen Gleichgewichtsdiagramm<sup>7)</sup> bedeuten die Kurvenzüge AB und BC die Erstarrungs-

<sup>1)</sup> Contributions à l'étude des alliages. Paris 1901.

<sup>2)</sup> Proc. Inst. Mechan. Eng. 1897 u. 1898.

<sup>3)</sup> Revue générale des Sciences 1897, 11.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chemie 1904, **34**, 437.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, **10**, 437.

<sup>6)</sup> Bull. Soc. d'Encourag. de l'Industrie 1902, 399.

<sup>7)</sup> Findlay, A., Einf. in die Phasenlehre, Leipzig 1925, 2. Aufl. — Honda, Journ. Iron and Steel Inst. 1922, **105**, 331. — Ruer, Zeitschr. f. anorg. Chemie 1920, **113**, 98; 1921. **117**, 249. — Ruer und Goerens, Ferrum 1916, **14**, 161.

kurven für Lösungen von Kohlenstoff in dem sogenannten  $\delta$ -Eisen und  $\gamma$ -Eisen. Die Erstarrungskurven beginnen beim Schmelzpunkt des reinen  $\delta$ -Eisens. Der Punkt C in dem Diagramm ist ein eutektischer Punkt. Geht man z. B. von einem geschmolzenen Eisen-Kohlenstoffgemisch aus, welches durch den Punkt x charakterisiert ist und mehr als 0,4% Kohlenstoff enthält, so wird bei Erniedrigung der Temperatur der Punkt y erreicht, bei welchem sich eine feste Phase auszuschcheiden beginnt, die jedoch kein reines Eisen, sondern eine feste Lösung von Kohlenstoff in  $\gamma$ -Eisen, der Austenit, ist. Bei weiterer Erniedrigung der Temperatur tritt eine Veränderung der flüssigen Phase in der Richtung der Kurve yC ein, wogegen sich die Zusammensetzung der sich ausscheidenden festen Phase in der Richtung y'G ändert. Wird die Zusammensetzung der flüssigen Phase endlich die des Punktes C, so enthält sie dann 4,3% Kohlenstoff und erstarrt zu einem heterogenen Gemisch von gesättigtem Austenit und Zementit, welches durch den Punkt G bzw. durch einen Punkt auf der Verlängerung der Linie GC, welcher 6,7% Kohlenstoff entspricht, charakterisiert wird. Der gesättigte Austenit (Punkt G) enthält 1,8% Kohlenstoff, und die Temperatur des eutektischen Punktes beträgt  $1125^{\circ}\text{C}$ . Es können jedoch auch unter dem Erstarrungspunkt Umwandlungen auftreten, z. B. dann, wenn der gesättigte Austenit unter  $1125^{\circ}\text{C}$  abgekühlt wird, erfolgt eine Ausscheidung von Zementit entlang dem Kurvenzug GH, wobei der Gehalt an Kohlenstoff mit sinkender Temperatur abnimmt und bei etwa  $700^{\circ}\text{C}$  die Sättigungsgrenze mit 0,89% Kohlenstoffgehalt im Punkte H erreicht wird. Unterhalb des eutektischen Punktes H tritt die Trennung in  $\alpha$ -Eisen und Zementit ein, und das entstehende Gemisch wird Perlit genannt.

Besitzt das geschmolzene Gemisch von Eisen und Kohlenstoff jedoch einen Kohlenstoffgehalt von 1,8—4,3%, so bilden sich bei Erniedrigung der Temperatur zunächst feste Lösungen, deren Zusammensetzung durch Punkte auf dem Kurvenzug FG charakterisiert ist. Wenn die Masse bei  $1125^{\circ}$  vollständig fest geworden ist, tritt durch weitere Erniedrigung der Temperatur eine Ausscheidung von Zementit und eine Veränderung der Zusammensetzung des Austenits ein, indem der Kohlenstoffgehalt von 1,8 auf 0,89% Kohlenstoff sinkt, bis unterhalb von  $700^{\circ}\text{C}$  der Austenit heterogen wird, indem Perlit und Zementit entstehen. Der  $\gamma$ -Ferrit — das  $\gamma$ -Eisen — geht, wie bereits behandelt wurde, unterhalb von  $906^{\circ}\text{C}$  in  $\alpha$ -Eisen über, und dieser Umwandlungspunkt ist im Diagramm der Abb. 14 mit J bezeichnet. Die Lage des Punktes J hängt von der Menge des vorhandenen

Kohlenstoffs ab, da  $\gamma$ -Eisen Kohlenstoff auflöst, und wird bei erhöhtem Kohlenstoffgehalt nach der Kurve JH erniedrigt. Ein Austenit, der weniger als 0,89% Kohlenstoff enthält und langsam von 906° C abkühlen gelassen wird, scheidet beim Absinken der Temperatur  $\alpha$ -Eisen aus, und bei weiterem Abfall der Temperatur tritt die Veränderung der Zusammensetzung der festen Lösung nach der Kurve JH ein. Erreicht die Temperatur den durch den Punkt H dargestellten Wert, so zerfällt die feste Lösung in  $\alpha$ -Eisen und Zementit. Beim langsamen Abkühlen des Austenits entstehen also je nach dem Gehalt an Kohlenstoff verschiedene Gefügebestandteile.

Die in Abb. 14 sichtbare punktierte, horizontale Linie stellt die magnetische Umwandlung des  $\alpha$ -Eisens dar, welche ganz unabhängig vom Kohlenstoffgehalt ist.

Die Gleichgewichtsbeziehungen für das  $\delta$ -Eisen — dessen Struktur nach den Röntgenuntersuchungen identisch mit der des  $\alpha$ -Eisens ist — sind im linken oberen Teil des Diagramms dargestellt. Der Punkt D ist der Umwandlungspunkt des  $\gamma$ -Eisens, welcher schon durch geringe Gehalte an Kohlenstoff stark erhöht wird, wie die Kurve DE deutlich zeigt. Die Umwandlungstemperatur<sup>1)</sup> steigt bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,1% auf 1487° C (Punkt E), und die Umwandlungskurve endet in der Kurve für vollkommene Erstarrung AE, welche die Zusammensetzung der festen Lösungen von  $\delta$ -Eisen und Kohlenstoff im Gleichgewicht mit dem geschmolzenen Gemisch AB darstellt. Das geschmolzene Gemisch ist bei der Temperatur von 1487° C (Linie EFB) im Gleichgewicht mit den beiden festen Phasen, den  $\delta$ -Eisenmischkristallen (E) und den  $\gamma$ -Eisenmischkristallen (F). Die Zusammensetzung der  $\gamma$ -Eisenmischkristalle ist nicht genau bekannt.

Enthält eine Schmelze weniger als 0,1% Kohlenstoff, so scheiden sich zuerst die  $\delta$ -Eisenmischkristalle aus, welche sich hierauf beim Erniedrigen der Temperatur in  $\gamma$ -Eisenmischkristalle umwandeln. Wenn eine Schmelze einen Kohlenstoffgehalt zwischen 0,1—0,4% hat, scheiden sich beim Sinken der Temperatur ebenfalls zuerst  $\delta$ -Eisenmischkristalle ab, welche sich beim Abkühlen auf 1487° C durch Reaktion der Schmelze in  $\delta$ - und  $\gamma$ -Mischkristalle umwandeln. Enthält eine Schmelze mehr als 0,4% Kohlenstoff, so bilden sich nur  $\gamma$ -Eisenmischkristalle (Kurvenzug BC). Das Stabilitätsgebiet des  $\delta$ -Eisens wird durch das Feld ADE gekennzeichnet. Im Feld DEF sind feste  $\delta$ - und  $\gamma$ -Eisenlösungen im Gleichgewicht, und das Feld

<sup>1)</sup> Findlay, A., Einf. in die Phasenlehre, Leipzig 1925, 2. Aufl.

AEB ist das Gebiet des Gleichgewichts für feste  $\delta$ -Eisenlösungen und geschmolzene Gemische.

Die Kenntnis des Aufbaus der festen Lösung  $\gamma$ -Eisen—Kohlenstoff ist von grundlegender Bedeutung für die Erforschung der Vorgänge beim Härtungsprozeß. Über die Struktur dieses Systems liegen sehr viele Untersuchungen von Z. Jeffries und E. C. Bain, A. Westgren, F. Wever u. a. vor. Wir können hier jedoch nur die allerwichtigsten Arbeiten eingehend besprechen. So hat F. Wever (1) genaue Untersuchungen über die Atomanordnung in austenitischen Stählen angestellt. Die Wärmebehandlung der verwendeten Probestähle ist in der Tabelle 7 angegeben. Der Probestahl MnC ist von

Tabelle 7.

Wärmebehandlung der austenitischen Stähle.

Bezeichnung der Stähle	Behandlung
MnC	Erwärmt auf 1100°, abgeschreckt in Eiswasser,
NiMn	„ „ 1000° „ „ Öl,
Mn	„ „ 1100° „ „ Wasser,
NiCr	„ „ 1000° „ „ Öl,
CrNi	„ „ 1180° „ „ Öl,
Ni	„ „ 850°, langsam erkaltet.

besonderer Bedeutung für die Bestimmung der Dimensionen des  $\gamma$ -Eisenkristallgitters gewesen, da er nur geringe Zusätze enthielt. Er wurde durch Erwärmen auf 1100° C und schroffes Abschrecken in Eiswasser in homogenen Austenit übergeführt. Von den zahlreichen Ergebnissen seien nur die Zahlenwerte der Debye-Scherrer-Aufnahmen der beiden Stähle MnC und Mn in den Tabellen 8 und 9 wiedergegeben, während sich die Röntgenaufnahme des  $\gamma$ -Eisens bereits in Abb. 11 dargestellt findet. Diese Stähle zeigten sämtlich das kubisch-flächen-

Tabelle 8.

Aufnahme 19, Probe MnC, Durchmesser 1,07 mm.

Intensität beob.	$\frac{\theta}{2}$	$\sin \frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\Sigma h^2$	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\sqrt{\Sigma h^2}}$	Zahl der Interferenz- ebenen
m.st.	27,75	0.4656	0,2168	3	1 1 1	0,2688	8
schw.	32,43	0.5363	0,2876	4	0 0 2	0,2681	6
m.st.	49,39	0,7591	0,5762	8	0 2 2	0,2685	12
s.st.	62,71	0,8888	0,8000	11	1 1 3	0,2680	24
m.	68,17	0,9283	0,8617	12	2 2 2	0,2681	8

$$a = 3,60_1 \text{ \AA. E.}$$

Tabelle 9.

Aufnahme 20, Probe Mn. Durchmesser 1,2 mm.

Intensität beob.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\Sigma h^2$	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\sqrt{\Sigma h^2}}$	Zahl der Interferenz- ebenen
m.st.	27,71	0,4651	0,2163	3	1 1 1	0,2685	8
schw.	32,44	0,5363	0,2876	4	0 0 2	0,2681	6
m.st.	49,40	0,7593	0,5765	8	0 2 2	0,2684	12
s.st.	62,80	0,8890	0,8001	11	1 1 3	0,2681	24
m.	68,28	0,9286	0,8525	12	2 2 2	0,2680	8

$$a = 3,60_2 \text{ \AA.E.}$$

zentrische Gitter des  $\gamma$ -Eisens und keine Spur von  $\alpha$ -Eisen. F. Wever<sup>1)</sup> hat auch eine eventuelle Änderung der Atomanordnung des Eisens in austenitischen Stählen bei einer Abkühlung in flüssiger Luft, dann

Abb. 15.



NiMn, 1000° (Öl) flüssige Luft.



Mn, 1100° (Wasser) flüssige Luft.

durch Kaltbearbeitung und durch Anlassen untersucht. Die Stähle mit großem Mangan Gehalt NiMn, Mn und der Chromstahl CrNi zeigten auch nach einer fünfstündigen Behandlung mit flüssiger Luft keine merkliche Magnetisierbarkeit, nur der Stahl MnC erwies sich als schwach magnetisch. Die beiden Nickelstähle NiCr und Ni hingegen, waren sehr stark magnetisch geworden. Die Gefügebilder (Abb. 15

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 1920, 113, 98.

bis 17) zeigen deutlich die der Magnetisierbarkeit parallel gehende Entstehung von Martensit. Die Röntgenogramme der Stähle NiMn,

Abb. 16.



CrNi, 1180° (Öl) flüssige Luft.

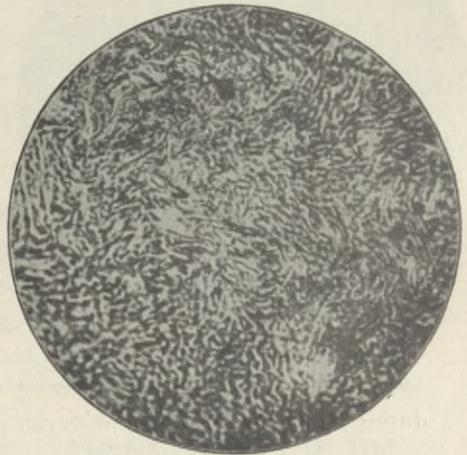


MnC, 1100° (Wasser) flüssige Luft.

Abb. 17.



NiCr, 1000° (Öl) flüssige Luft.

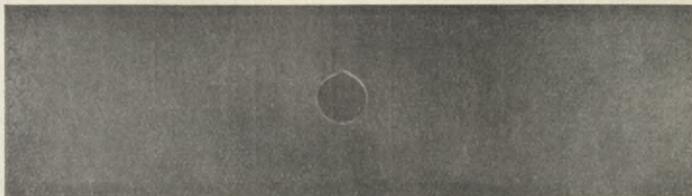


Ni, 850° (langsam erkaltet) flüssige Luft.

Mn und auch MnC ergeben gegenüber den unbehandelten Versuchsstählen keine merkbaren Unterschiede. Es macht sich also bei dem Stahl MnC der in geringer Menge entstandene Martensit im Röntgenogramm noch nicht bemerkbar. Nur von den Nickelstählen NiCr und

Cr, bei welchen die Umwandlung in Martensit nach den Gefügebildern (Abb. 17) vollständig ist, zeigen sich in dem Röntgenogramm (Abb. 18) die diffusen Linien des  $\alpha$ -Eisens neben den schwachen Interferenzstreifen des  $\gamma$ -Eisens deutlich. Das Röntgenogramm des hochlegierten Chromstahles CrNi ergibt bloß einen starken Zerfallgrad des Kornes,

Abb. 18.

Röntgenogramm des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Eisens.

ohne daß dabei eine Umwandlung des  $\gamma$ -Eisens in  $\alpha$ -Eisen eingetreten wäre.

Da es bekannt ist, daß unmagnetische Stähle durch Kaltbearbeitung magnetisch werden und diese Erscheinung ihre Ursache in einer teilweisen Umwandlung in  $\alpha$ -Eisen haben soll, wurden zur Aufklärung dieser Frage die Stähle CrNi und Ni der Kaltbearbeitung unterzogen. Die Röntgenogramme zeigten, wie aus den Tabellen 10 und 11 hervorgeht, neben deutlich sichtbaren Interferenzlinien des  $\alpha$ -Eisens, schwache und verbreiterte Linien des  $\gamma$ -Eisens. Durch Anlassen des Stahls MnC auf  $500^{\circ}$  C wandelt sich dieser unter Ände-

Tabelle 10.

Aufnahme 35, Probe CrNi, Durchmesser 1,4 mm.

Intensität beob.	$\frac{\theta}{2}$	$\sin \frac{\theta}{2}$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\Sigma h^2$	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\sqrt{\Sigma h^2}}$	Zahl der Interferenz- ebenen	Form
m.	28,12	0,4713	0,2221	3	1 1 1	0,2720	8	$\gamma$ -Eisen
m.	28,80	0,4818	0,2321	2	0 1 1	0,3406	12	$\alpha$ -Eisen
schw.	32,94	0,5436	0,2955	4	0 0 2	0,2718	6	$\gamma$ -Eisen
?	—	—	—	—	—	—	—	—
schw.	50,16	0,7679	0,5897	8	0 2 2	0,2715	12	$\gamma$ -Eisen
schw.	56,35	0,8325	0,6931	6	1 1 2	0,3398	24	$\alpha$ -Eisen
m.	64,18	0,9002	0,8104	11	1 1 3	0,2714	24	$\gamma$ -Eisen
s.schw.	69,94	0,9393	0,8823	12	2 2 2	0,2711	8	$\gamma$ -Eisen
?	—	—	—	—	—	—	—	—

$$a_{\gamma} = 3,55_{7} \text{ \AA. E.}$$

$$a_{\alpha} = 2,83_{9} \text{ \AA. E.}$$

Tabelle 11.  
Aufnahme 38, Probe Ni, Durchmesser 1,3 mm.

Intensität beob.	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	$\Sigma h^2$	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin \frac{\vartheta}{2}}{\sqrt{\Sigma h^2}}$	Zahl der Interferenz- ebenen	Form
m.	28,16	0,4720	0,2228	3	1 1 1	0,2725	8	$\gamma$ -Eisen
m.	28,80	0,4818	0,2321	2	0 1 1	0,3406	12	$\alpha$ -Eisen
schw.	32,97	0,5441	0,2960	4	0 0 2	0,2720	6	$\gamma$ -Eisen
?	—	—	—	—	—	—	—	—
schw.	50,18	0,7681	0,5900	8	0 2 2	0,2716	12	$\gamma$ -Eisen
schw.	56,09	0,8299	0,6887	6	1 1 2	0,3390	24	$\alpha$ -Eisen
m. st.	64,14	0,9001	0,8102	11	1 1 3	0,2713	24	$\gamma$ -Eisen
schw.	70,11	0,9406	0,8847	12	2 2 2	0,2715	8	$\gamma$ -Eisen
?	—	—	—	—	—	—	—	—

$$a_\gamma = 3,55_5 \text{ \AA.E.}$$

$$a_\alpha = 2,84_4 \text{ \AA.E.}$$

zung der Atomanordnung in Troostit um, dessen Röntgenogramm nur  $\alpha$ -Eisenlinien erkennen läßt. Die geringe Schärfe der Interferenzlinien kann nach F. Wever (1) neben der Verminderung der Korngröße auch in eventuellen Störungen der Gitterstruktur ihren Grund haben. Alle beiden Ursachen rufen nach der von P. Ludwik geäußerten Ansicht eine Verfestigung durch Blockierung der Gleitflächen hervor. Derselbe Gedanke ist erst in jüngster Zeit wieder von Z. Jeffries und R. S. Archer vertreten worden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an austenitischen Stählen sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Aus der Tabelle ersieht man, daß der Einfluß der Legierungsbestandteile auf den Gitterparameter des  $\gamma$ -Eisens nur gering ist. Nickel, dessen Gitterkonstante etwa  $a = 3,52 \text{ \AA.E.}$  beträgt (P. P. Ewald, M. C. Neuburger), wirkt im Sinne einer Verkleinerung der Kantenlänge des Elementarwürfels von  $\gamma$ -Eisen ein, während der Einfluß von Mangan in dieser Richtung nur ganz unbedeutend ist. Die Frage nach dem Einfluß des Kohlenstoffs auf den Gitterparameter des Eisens wurde jedoch nicht systematisch untersucht. Theoretische Betrachtungen über die Struktur des Eisen-Kohlenstoff-Mischkristalls bei einem Manganstahl haben A. Westgren und A. E. Lindh angestellt. Sie berechneten aus der Gitterkonstanten und dem spezifischen Gewicht die Zahl der Atome im Elementarwürfel unter der Voraussetzung, daß entweder sämtliche Atome in das flächenzentrierte Gitter eintreten oder daß nur die Metallatome dieses Gitter besetzen, während der Kohlenstoff ein eigenes Gitter bildet, das in die Lücken des flächenzentrierten Gitters hinein-

Tabelle 12.

Gitterparameter einiger Austenitstähle (Wever-Rütten).

Bezeichnung	Analyse					a in Å.E.	Beobachter
	C	Mn	Ni	Cr	Si		
Nickelstahl	0,24	0,50	25,2	—	0,10	3,58	Westgren (2), Westgren und Lindh
Manganstahl	1,34	12,1	—	—	0,52	3,61	
"	—	12	—	—	—	3,627	Westgren (4)
"	1,34	12,1	—	—	0,52	3,624	Westgren (3)
"	—	13	—	—	—	—	Jeffries und Bain
MnC	1,93	2,11	—	—	1,09	3,60	Wever (1)
NiMn	0,73	6,69	15,09	—	—	3,58	
Mn	1,48	12,10	—	—	—	3,60	
NiCr	0,31	—	20,04	2,82	—	3,56	
CrNi	0,46	—	7,61	20,65	—	3,57	
Ni	0,26	0,51	26,17	—	—	3,56	
C-Stahl	1,98	davon 1,7% in fester Lösung				3,629	Westgren (3)
"	1,98	"	0,9%	"	"	3,606	

gestellt ist. Nur die letztere Anordnung führte nahezu auf die richtige Anzahl — nämlich vier — der Atome im Elementarkörper. Das bedeutet, daß also die Kohlenstoffatome nicht in das Raumgitter des Eisens bzw. der Metalle eintreten. Diese Annahme wird noch durch die folgende Überlegung gestützt. Jeder Atomart kommt nach W. L. Bragg<sup>1)</sup> eine bestimmte Raumbeanspruchung zu, mit welcher sie in das Kristallgitter eintritt: Das von Vegard für die Mischkristalle der Alkalihalogenide abgeleitete Additivitätsgesetz ist hiermit in guter Übereinstimmung. Da nun das Kohlenstoffatom nach St. Meyer<sup>2)</sup> eine Raumbeanspruchung von 1,54 Å. hat und diejenige für das Eisenatom im  $\gamma$ -Eisengitter 2,53 Å. ist, so müßte bei normaler Bildung von Mischkristallen nach dem Vegardschen Gesetze eine Verkleinerung des  $\gamma$ -Eisengitters eintreten. Da aber im Gegenteil eine Vergrößerung des Kristallgitters nach den experimentellen Ergebnissen erfolgt, so ist dies eine Stütze für die Meinung Westgrens, daß die Kohlenstoffatome im  $\gamma$ -Eisen-Kohlenstoff-Mischkristall nicht teilweise die Plätze der Metallatome einnehmen, sondern sich in den Lücken der Metallatome befinden. Eine neuere Präzisionsmessung der Gitterkonstante des oben genannten Manganstahls (siehe Tabelle 12) ergab den Wert  $a = 3,624$  Å.E.

Mit dem erhaltenen Wert für den Gitterparameter kann man die Dichte des Austenits berechnen. Nimmt man an, daß die Kohlen-

<sup>1)</sup> Phil. Mag. 1920, 40, 169.

<sup>2)</sup> Elster u. Geitel-Festschrift. S. 152, Braunschweig 1915.

stoffatome in den Hohlräumen zwischen den Eisenatomen eingelagert sind, so folgt für die Dichte der Wert

$$\frac{4 \cdot 56,48 \cdot 1,650 \cdot 10^{-24}}{(3,624)^3 \cdot 10^{-24}} = 7,85.$$

Die Zahl  $1,650 \cdot 10^{-24}$  ist das Gewicht eines Atoms vom Atomgewicht 1 und 56,48 das „mittlere Atomgewicht“. Macht man hingegen die Annahme, daß die Kohlenstoffatome als Substituenten in das Kristallgitter selbst eintreten, also die Plätze der Eisenatome teilweise einnehmen, so erhält man für die Dichte den Wert

$$\frac{4 \cdot 53,13 \cdot 1,650 \cdot 10^{-24}}{(3,624)^3 \cdot 10^{-24}} = 7,36.$$

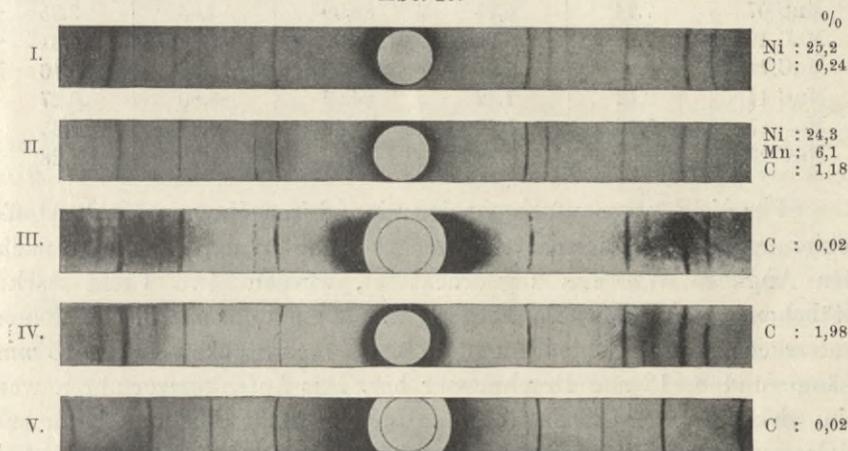
Da nur der Wert von 7,85 mit der nach anderen Untersuchungsmethoden gefundenen Dichte in bester Übereinstimmung ist, folgt, daß der Kohlenstoff nicht in das Kristallgitter selbst eingelagert ist. (Über gegenteilige Auffassung der Lagerung der Kohlenstoffatome im  $\gamma$ -Eisengitter vgl. D. J. Adam, Z. Jeffries und R. S. Archer, sowie E. C. Bain [2].)

Systematische Untersuchungen über den Einfluß des Kohlenstoffs auf die Struktur des Eisens wurden von F. Wever (4) sowie F. Wever und P. Rütten angestellt. Zwar hatten bereits A. Westgren und G. Phragmén (4, 6) aus den Ergebnissen der Untersuchung zweier Nickelstähle mit 0,24 und 1,18% Kohlenstoff, für welche sie Kantenlängen von 3,58 Å.E. und 3,64 Å.E. gefunden hatten, auf eine beträchtliche Dehnung des Kristallgitters von  $\gamma$ -Eisen durch den Kohlenstoff geschlossen; es hat sich jedoch später ergeben, daß dieses Ergebnis auf einen unglücklichen Zufall zurückzuführen war (Westgren [3]). Erst spätere Untersuchungen von Westgren und Phragmén (2) ergaben zuverlässigen Aufschluß. Der in Tabelle 12 angeführte C-Stahl mit 1,98% Kohlenstoff, welcher von 1100°C und von 750°C mit Wasser abgeschreckt wurde, zeigte im ersten Falle den Aufbau der homogenen festen Lösung, welche 1,7% Kohlenstoff enthielt. Im letzteren Fall ergab sich das Vorhandensein überwiegender Mengen von Martensit neben Austenit, dessen Gehalt an Kohlenstoff 0,9% betrug. Die Werte der Gitterkonstanten lassen deutlich eine Zunahme mit steigendem Gehalt an Kohlenstoff ersehen.

Während Westgren, Jeffries und Archer sowie Bain zu ihren Untersuchungen austenitische Stähle von zufällig gegebener Zusammensetzung verwendet hatten, benützten F. Wever (4) und F. Wever und P. Rütten definierte reine Eisen-Mangan-Kohlenstoff-

legierungen, welche sie teilweise in einem Kruppschen Laboratorium-Ofen selbst erschmolzen. Die Gründe, warum F. Wever und sein Mitarbeiter sich eigens solche Stähle selbst herstellten, waren die folgenden. Es wurden Stähle mit planmäßig gesteigertem Kohlenstoffgehalt verwendet, um den unvermeidlichen Einfluß des anderen Legierungselementes neben dem Kohlenstoff zahlenmäßig zu erfassen, und gleichzeitig gewannen die erhaltenen Ergebnisse dadurch an Sicherheit. Die Verwendung abgeschreckter austenitischer Stähle nach dem Vorgange Westgrens unterblieb, weil sich durch Abschrecken kein

Abb. 19.



I., II. und IV. = von 1000° C in Wasser abgeschreckt.

III. =  $\gamma$ -Eisen bei 1100° C.

V. =  $\alpha$ -Eisen bei 16° C.

homogenes austenitisches Gefüge erhalten läßt und es an einem zuverlässigen Bestimmungsverfahren für den gelösten Kohlenstoff neben der Karbidkohle mangelt. Da auch die röntgenogrammetrische Messung an reinen Kohlenstoffstählen im Temperaturgebiet der stabilen festen Phase ausscheidet, so bleibt nur die Verwendung solcher austenitischer Stähle übrig, bei welchen durch geeignete Legierungszusätze das Existenzgebiet des  $\gamma$ -Mischkristalls bis zu gewöhnlichen Temperaturen ausgedehnt ist. Für diesen Fall kommen nur die Manganstähle in Betracht, da der Einfluß des Manganzusatzes auf den Gitterparameter und auf die Löslichkeit des Kohlenstoffs nur sehr gering d. h. praktisch nicht bemerkbar ist. Die andere Möglichkeit der Ausdehnung des Existenzgebietes des  $\gamma$ -Mischkristalls durch Zusatz von Nickel als Legierungsbestandteil kann wegen der dadurch eintretenden starken

Verkleinerung der Gitterkonstante und der Verringerung der Löslichkeit des Kohlenstoffs nicht zur Anwendung kommen.

Tabelle 13.

Chemische Zusammensetzung der Mangan-Austenitstähle.

Bezeichnung des Stahles	Analyse				
	Gewichtsprocente		Atomprocente		
	Mn	C	Fe	Mn	C
MnC 03	19,08	0,30	79,49	19,13	1,38
MnC 05	16,20	0,50	81,58	16,14	2,28
MnC 07	7,74	0,74	89,00	7,65	3,35
MnC 10	7,77	0,96	88,07	7,62	4,31
MnC 12	13,26	1,23	81,68	12,86	5,46
MnC 14	9,12	1,42	84,93	8,80	6,27
MnC 17	9,65	1,68	83,42	9,23	7,35
MnC 19	2,06	1,90	89,79	1,95	8,26

Für die Röntgenaufnahmen der reinen Eisen-Mangan-Kohlenstofflegierung, deren chemische Zusammensetzung in der Tabelle 13 nach den Angaben Wevers abgedruckt ist, wurden etwa 1 mm starke Stäbchen aus dem Material hergestellt. Da auch das spezifische Volum untersucht wurde, stellte man zu diesem Zweck Stücke von 10–15 mm Länge und 8–12 mm Durchmesser her. Das Aufnahmeverfahren war ein wirkliches Präzisionsverfahren. Um eine hohe Genauigkeit zu erzielen, wurden gleichzeitig die Vergleichsinterferenzlinien von Nickel mit aufgenommen, indem jedes der zu untersuchenden Stäbchen auf elektrolytischem Wege mit einer etwa 0,001 mm dicken Schicht von Nickel überzogen wurde. Durch diesen einfachen, aber genialen Kunstgriff wurde eine hohe Genauigkeit erreicht, da dadurch das Aufnahmeverfahren frei von systematischen Fehlern war, weil die Vergleichslinien und die Interferenzlinien des Eisens unter gleichen Bedingungen zur Abbildung und Vermessung kamen. Es gelangte dabei nur eine gewöhnliche Debye-Scherrer-Kamera zur Anwendung.

Da die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Gitterkonstante des Nickels — siehe P. P. Ewald, M. C. Neuburger — nicht übereinstimmen, mußte eine Neubestimmung an reinem Nickel nach dem gleichen Präzisionsverfahren ausgeführt werden. Es wurde Steinsalz als Vergleichssubstanz verwendet und der durch frühere Präzisionsbestimmungen festgestellte Siegbahn'sche Wert der Gitterkonstante zugrunde gelegt. Der so erhaltene genaue Wert der Gitterkonstante des Nickels ist  $a = 3,518 \text{ \AA.E.}$

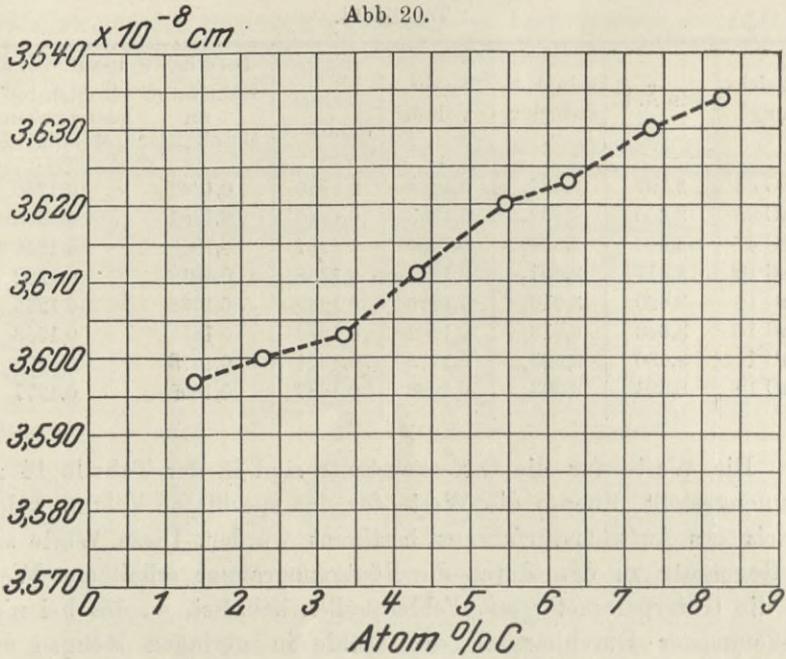
Tabelle 14.

Bezeichnung	a in Å. E.	a in Å. E. reduziert	Spezif. Volum	Spezif. Volum reduziert	Berechnete spezif. Volum	
					Kohlenstoff im Metallgitter	Kohlenstoff in den Lücken des Metallgitters
MnC 03	3,597	3,587 <sub>5</sub>	0,1262	0,1253	0,1267	0,1249
MnC 05	3,600	3,592 <sub>0</sub>	0,1255	0,1248	0,1281	0,1252
MnC 07	3,603	3,599 <sub>2</sub>	0,1260	0,1257	0,1300	0,1256
MnC 10	3,611	3,607 <sub>2</sub>	0,1271	0,1268	0,1319	0,1262
MnC 12	3,620	3,613 <sub>0</sub>	0,1275	0,1269	0,1338	0,1265
MnC 14	3,623	3,618 <sub>0</sub>	0,1282	0,1278	0,1353	0,1268
MnC 17	3,630	3,625 <sub>4</sub>	0,1275	0,1271	0,1373	0,1272
MnC 19	3,634	3,633 <sub>0</sub>	0,1288	0,1287	0,1392	0,1277

Die Werte für die Gitterkonstante sind in der Tabelle 14 zusammengestellt. Ebenso die Werte für das spezifische Volum, welche mittels des Auftriebsverfahrens bestimmt wurden. Diese Werte sind im Gegensatz zu den durch die Röntgenogramme erhaltenen Werte für die Gitterparameter mit Fehlerquellen behaftet, da das bei nicht vollkommener Durchhärtung der Stähle in geringen Mengen entstehende  $\alpha$ -Eisen und auch die manchmal auftretenden Härtungsrisse starken Einfluß auf die Dichte des Untersuchungsmaterials haben.

Da es nach L. Vegard als sichergestellt angesehen werden kann, daß bei den verwendeten geringen Konzentrationen des gelösten Mangans die Gitterkonstante und das spezifische Volum sich fast linear mit der Zusammensetzung ändern, wurde der geringe Einfluß des Mangangehaltes rechnerisch ausgeschaltet. Die „reduzierten“ Gitterparameter und die „reduzierten“ spezifischen Volume sind ebenfalls in Tabelle 14 wiedergegeben. Die Abbildungen 20, 21 und 22 stellen den Einfluß des Kohlenstoffs auf den Gitterparameter und das spezifische Volum des Eisens graphisch dar. Die rechnerisch vom Einfluß des Mangans befreiten Werte liegen sämtlich auf geraden Linien.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Kohlenstoffatome im Metallgitter selbst oder in seinen Lücken eingelagert sind, wurden für beide Möglichkeiten aus den reduzierten Gitterparametern die spezifischen Volume berechnet. Wird das mit Hilfe der Atomprozente aus der Tabelle 13 zu errechnende mittlere Atomgewicht sämtlicher Atome mit  $m$  und dasjenige der Metallatome allein mit  $n$  bezeichnet, so erhält man für das mittlere Gewicht  $G_1$  eines Elementarwürfels in dem Fall, daß der Kohlenstoff sich im Metallgitter selbst befindet:



Gitterparameter von Mangan-Austenit-Stählen.

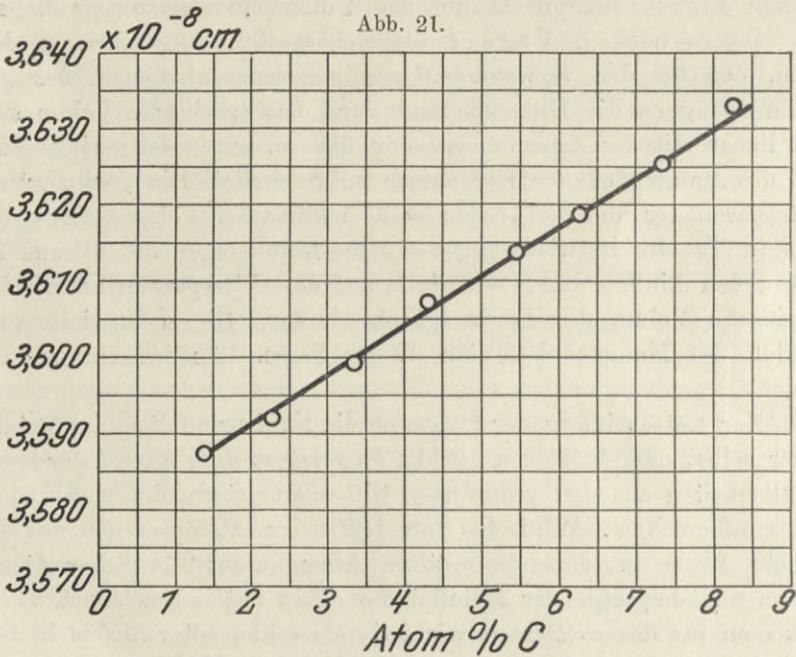
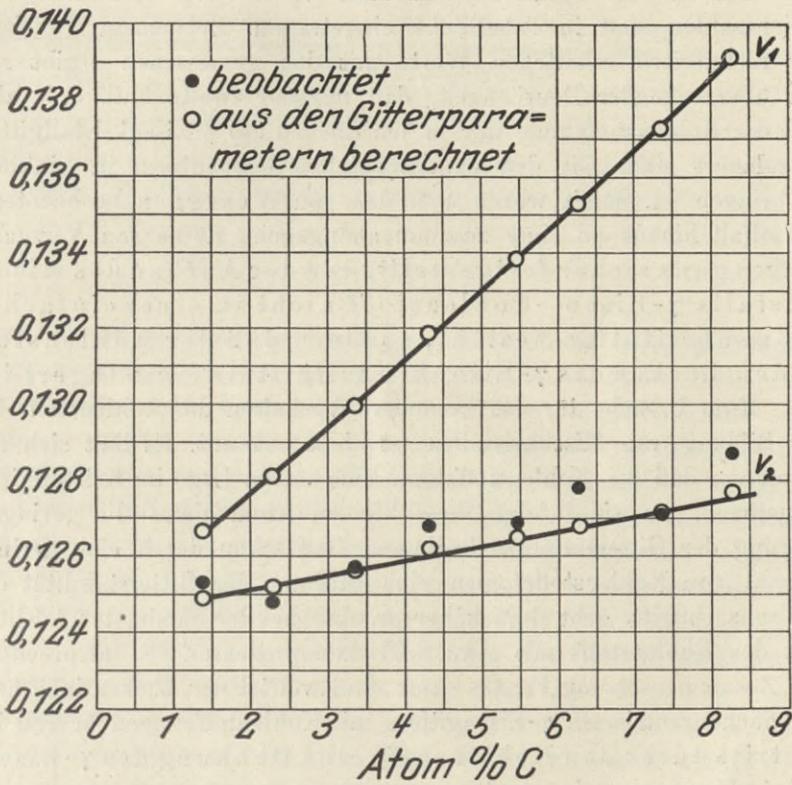
Gitterparameter des Mischkristalls  $\gamma$ -Eisen-Kohlenstoff.

Abb. 22.



Spezifisches Volum des Mischkristalls  $\gamma$ -Eisen-Kohlenstoff.

$$G_1 = \frac{4m}{L}$$

und wenn der Kohlenstoff in den Lücken eingepackt ist:

$$G_2 = \frac{4n}{L} + C,$$

wobei C der Anteil des Kohlenstoffs und L die Loschmidtsche Zahl  $L = 6,062 \cdot 10^{23}$

bedeuten. Das Volum des Elementarwürfels ist in jedem der beiden Fälle durch den bestimmten Gitterparameter a gegeben:

$$V_1 = V_2 = a^3.$$

Für das zu vergleichende spezifische Volum erhält man daher die Beziehung:

$$v_1 = \frac{V_1}{G_1}$$

$$v_2 = \frac{V_2}{G_2}.$$

Die für die spezifischen Volume  $v_1$  und  $v_2$  erhaltenen Vergleichszahlen sind in Tabelle 14 eingetragen. Bei einem Vergleich der rechnerisch erhaltenen Werte mit den gemessenen ergibt sich mit überzeugender Deutlichkeit, daß nur der zweite Fall, d. h. also, daß die Kohlenstoffatome nur in den Lücken des  $\gamma$ -Eisenkristallgitters eingelagert sind, mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen ist. Somit wurde über den von Westgren beobachteten Einzelfall hinaus an einer zusammenhängenden Reihe von Versuchsstücken ganz sicher festgestellt, daß der Aufbau des Mischkristalls  $\gamma$ -Eisen—Kohlenstoff nicht in einer einfachen Atomsubstitution besteht, sondern daß der Kohlenstoff in den Lücken des  $\gamma$ -Eisenkristallgitters eingelagert ist.

Eine Ursache für das besondere Verhalten des Kohlenstoffs bei der Bildung von Mischkristallen ist nicht bekannt. Es läßt sich nur vermuten, daß die Kohlenstoffatome eine solche Lage im Kristallgitter einnehmen, wo sie infolge ihres kleinen Atomvolums die geringste Störung der Gitterstabilität bedingen. Daß schon durch eine geringe Anzahl von Kohlenstoffatomen eine Störung der Gitterstabilität des  $\gamma$ -Eisens eintritt, geht daraus hervor, daß bei der maximalen Löslichkeit des Kohlenstoffs mit etwa 8,25 Atomprozenten — entsprechend der Zusammensetzung  $\text{Fe}_{12}\text{C}$  — nur ein Zwölftel der Lücken innerhalb des flächenzentrierten  $\gamma$ -Eisengitters mit Kohlenstoffatomen besetzt ist. Es tritt durch den Kohlenstoff eine Dehnung des  $\gamma$ -Eisenkristallgitters ein.

Nach der allgemeinen Meinung der Metallographen besitzt das  $\alpha$ -Eisen kein Lösungsvermögen für den Kohlenstoff, so daß bereits sehr kleine Beimengungen zur Entstehung von Eisenkarbid Anlaß geben müssen. Jedoch ist zu bedenken, daß eine gewisse, allerdings sehr geringe Löslichkeit des  $\alpha$ -Eisens für den Kohlenstoff bestehen muß, da sonst z. B. die Möglichkeit der Umwandlung des Eisenkarbids aus der Form des lamellaren Perlits in die des kugeligen Zementits ganz unverständlich wäre, weil dieser Vorgang ohne Diffusion d. h. also Löslichkeit des Kohlenstoffs in  $\alpha$ -Eisen nicht vor sich gehen kann. Die Frage nach der Löslichkeit von Kohlenstoff in  $\alpha$ -Eisen wird auch vom chemischen Standpunkt aus ganz offen gelassen. Eine Lösung dieser Frage wurde ebenfalls von F. Wever (4) versucht, und zwar mit Hilfe der röntgenogrammetrischen Untersuchung geglühter Kohlenstoffstähle, deren Zusammensetzung aus Tabelle 15 ersichtlich ist. Es wurde früher hervorgehoben, daß der Kohlenstoff wahrscheinlich wegen seines kleinen Atomvolums nicht die Plätze der Metall-

Tabelle 15.

Chemische Zusammensetzung und Gitterparameter der Kohlenstoffstähle.

Bezeichnung	Analyse: Gewichtsprocente					a in Å.E.
	C	Mn	Si	P	S	
Elektrolyteisen	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0013	2,863
KW	0,7	0,30	0,06	0,07	0,04	2,863
PD <sub>5</sub>	0,56					2,861
PD <sub>9</sub>	0,86					2,862

atome in  $\gamma$ -Eisengitter besetzen kann, so daß es demgemäß auch wenig wahrscheinlich ist, daß der Kohlenstoff in das  $\alpha$ -Eisengitter eintritt. Würde der Kohlenstoff in das Gitter der Metallatome eintreten, so müßte sich dies durch eine bedeutende Veränderung des Gitterparameters sowie des spezifischen Volums bemerkbar machen. Ein Einfluß auf das spezifische Volum konnte durch viele Untersuchungen nicht festgestellt werden. Die Röntgenogramme ergaben, wie Tabelle 15 zeigt, für die Gitterparameter Werte, welche innerhalb der Versuchsgenauigkeit als gleich zu werten sind. Das Untersuchungsverfahren war das früher beschriebene. Als Vergleichslinien wurden die Interferenzlinien von Steinsalz verwendet. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist also, daß das  $\alpha$ -Eisen ein Lösungsvermögen für den Kohlenstoff im Gleichgewichtszustand nicht besitzt, da in geglühten Stählen ein Einfluß des Kohlenstoffs auf den Gitterparameter des  $\alpha$ -Eisens nicht nachzuweisen ist. Da die Gitterstruktur des  $\delta$ -Eisens identisch mit derjenigen des  $\alpha$ -Eisens ist, so muß auch dieser Form kein Lösungsvermögen zukommen, was auch in Übereinstimmung mit der von H. Hanemann<sup>1)</sup> im Gegensatz zu R. Ruer und R. Klesper<sup>2)</sup> vertretenen Anschauung steht, daß die Löslichkeit von Kohlenstoff im sog.  $\delta$ -Eisen, wenn sie überhaupt besteht, bedeutend geringer als 0,08% ist, wie Ruer und Klesper annehmen.

Für das technisch wichtige Problem der Stahlhärtung wäre es sehr bedeutungsvoll, wenn die Ansichten über die Beziehungen zwischen Eisen und Kohlenstoff im gehärteten Stahl einheitlich sein würden. Nach der Auffassung von E. Maurer<sup>3)</sup> ist der Kohlenstoff im Härtinggefüge Martensit atomdispers in das  $\alpha$ -Eisen eingebettet, und

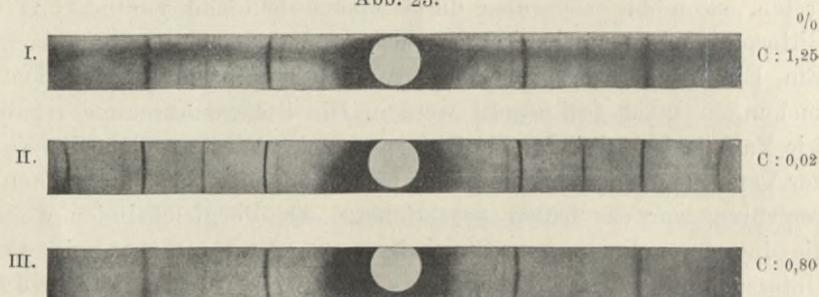
<sup>1)</sup> Ferrum 1914, 11, 257.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1914, 90, 67.

<sup>3)</sup> Mitt. aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Eisenforschung 1920, 1, 39.

durch die dabei entstehende Gitterstörung wird ein Spannungszustand geschaffen, welcher die Ursache für die große Härte des Stahls sein soll. Röntgenuntersuchungen des Martensits sind besonders von Westgren und Phragmén (4) (6) und von F. Wever (1) angestellt worden. Die von Wever untersuchten Stähle sind bereits bei der Besprechung der austenitischen Stähle behandelt worden. Die in Tabelle 5 angeführten Stähle NiCr und Ni zeigten nach dem Eintauchen in flüssige Luft eine fast vollständige Umwandlung ihres austenitischen Gefüges in Martensit (Abb. 17), und das Röntgenogramm (Abb. 18) zeigt neben den  $\alpha$ -Eisenlinien noch die schwachen  $\gamma$ -Eisenlinien. Der Martensit enthält das Eisen in der  $\alpha$ -Modifikation, welches Ergebnis mit den Beobachtungen über die Magnetisierbarkeit überein-

Abb. 23.



I. und III. = von  $760^{\circ}\text{C}$  in Wasser abgeschreckt.  
II. =  $\alpha$ -Eisen bei  $16^{\circ}\text{C}$ .

stimmt. Die Unschärfe der Interferenzlinien läßt nach Wever auf eine Korngröße von etwa  $10^{-6}$  cm schließen. Der Einfluß des Kohlenstoffs auf das Gitter des  $\alpha$ -Eisens im Martensit besteht nach Wever in einer Vergrößerung des Gitterparameters. So fand dieser Forscher z. B. bei gehärteten Kohlenstoffstählen eine Dehnung des Gitters, welche in einer Vergrößerung des Gitterparameters auf 2,87 bis 2,88 Å.E. zum Ausdruck kommt.

A. Westgren und G. Phragmén (4) haben zur Aufklärung der Struktur des Martensits zwei Kohlenstoffstähle mit 0,80 und 1,25% Kohlenstoffgehalt untersucht, deren Röntgenogramme in Abb. 23 wiedergegeben sind. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Debye-Scherrer-Diagramme ist aber, wie Tabelle 16 zeigt, nicht gut, was seinen Grund in der Bestimmung der  $r$ -Werte haben dürfte, welche bei dem Aufnahmeverfahren der beiden Forscher mit Schwierigkeiten verbunden ist. A. Westgren und A. E. Lindh,

Tabelle 16.

Kohlenstoffstähle bei 760° C mit Wasser abgeschreckt. Expositionszeit: 2—3 Stunden.

$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$					Intensität	$\Sigma h^2$	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung
D = 50,0 mm		D = 60,0 mm		D = 55,0 mm				
C = 0,80%	C = 1,25%	C = 0,80%	C = 1,25%	C = 0,80%				
0,0925	0,0915	0,0880	0,0920	0,0895	s.	2	1 1 0	$K\beta$
0,1140	0,1115	0,1080	0,1120	0,1095	st.	2	1 1 0	$K\alpha$
0,1142	0,1115	0,1115	0,1125	0,1125	m.	4	2 0 0	$K\alpha$
—	0,0922	—	—	—	s.	6	2 1 1	$K\beta$
0,1137	0,1132	0,1107	0,1132	0,1129	st.	6	2 1 1	$K\alpha$
—	0,1133	—	0,1130	—	st.	8	2 2 0	$K\alpha$
a = 2,87 Å.E.	a = 2,88 Å.E.	a = 2,91 Å.E.	a = 2,88 Å.E.	a = 2,89 Å.E.				

sowie E. C. Bain und Z. Jeffries haben auch die sog. Spezialstähle untersucht und neben Martensit Linien für das Eisenkarbid aufgefunden. Bain und Jeffries prüften einen Schnelldrehstahl, welcher etwa 18% Wolfram, 4% Chrom und 0,7% Kohlenstoff enthielt. Geglühter Schnelldrehstahl liefert die Interferenzlinien des  $\alpha$ -Eisens und schwache Linien des Eisenkarbids. Durch Abschrecken bei 800° C nehmen letztere an Intensität ab, und beim Abschrecken bei 1290° C sind sie kaum noch zu erkennen. Mit wachsender Härtungstemperatur nimmt die Intensität der Interferenzlinien des Austenits zu und die des Martensits ab. Der Austenit geht beim Anlassen auf 515° C in Martensit über, jedoch treten im Röntgenogramm keine Linien des Eisenkarbids auf. Diese entstehen erst nach dem Anlassen auf 650° C.

Aus den Arbeiten über die Struktur des Martensits ist auf eine atomdisperse Einsprengung des Kohlenstoffs in das  $\alpha$ -Eisengitter zu schließen. Eventuell kämen noch zwei andere Möglichkeiten in Betracht, nämlich, daß der Kohlenstoff im Martensit molekulardispers als Eisenkarbid  $Fe_3C$  gelöst oder in der Form von kolloidem fein verteilten Eisenkarbid vorhanden ist. Nach Westgren ist es aber nicht angebracht, eine Vorstellung wie die Molekulardispersität, die der Chemie der flüssigen und gasförmigen Systeme entnommen ist, ganz einfach auf die festen Lösungen zu übertragen. Die Entscheidung darüber, was in einem festen System unter Molekül eigentlich aufgefaßt werden soll, ist schon nicht leicht.

Enthält aber der Martensit das Eisenkarbid in kolloider Form, so müßten die Interferenzlinien des  $\alpha$ -Eisens in den Röntgenogram-

men die gleiche Lage haben wie in den Photogrammen von reinem  $\alpha$ -Eisen. Die Röntgenogramme stützen aber bedeutend mehr die Annahme der atomdispersen Einstreuung des Kohlenstoffs in das  $\alpha$ -Eisengitter.

Hingegen schließt K. Heindlhofer durch Vergleich der Dichten des Martensits, des  $\alpha$ -Eisens und des Zementits, daß Martensit eine feste Lösung von Kohlenstoff in  $\alpha$ -Eisen ist, wobei die Kohlenstoffatome die Eisenatome im Raumgitter ersetzen. Diese feste Lösung ist mit äußerst fein verteiltem Zementit vermennt, und der eine Bestandteil dieses Gemisches — die feste Lösung — soll bei gewöhnlicher Temperatur instabil sein. Beide Anteile liefern einen Beitrag zur Härte des Stahls, und zwar die feste Lösung durch die Störung des Gitters und der Zementit durch die sehr feine Verteilung. Daß die Kohlenstoffatome die Eisenatome im Kristallgitter ersetzen, steht im Widerspruch mit den Ergebnissen und Anschauungen aller anderen Forscher.

#### Eisenkarbid.

Für die Probleme der Stahlhärtung ist die Kenntnis der Struktur der Verbindung zwischen Eisen und Kohlenstoff, des Eisenkarbids  $\text{Fe}_3\text{C}$ , von großer Bedeutung. Da die Atomanordnung des Eisens in seinen allotropen Modifikationen bereits eingehend behandelt wurde, sei noch kurz auf die Ergebnisse der röntgenogrammetrischen Untersuchungen der beiden Modifikationen des Kohlenstoffs, des Diamanten und des Graphits eingegangen. Der Diamant (Abb. 24) besitzt ein Kristallgitter, welches aus zwei um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschobenen kubisch-flächenzentrierten Teilgittern besteht. Dieses Kristallgitter bildet einen sog. eigenen Gittertypus — den Diamanttypus — welchem z. B. auch das Siliziumgitter angehört. Die Länge der Würfelkante des Elementarkörpers des Diamantgitters beträgt — wie die Untersuchungen von W. H. und W. L. Bragg (1) (2), A. W. Hull (2), E. Keller, sowie von W. Ehrenberg ergeben haben —

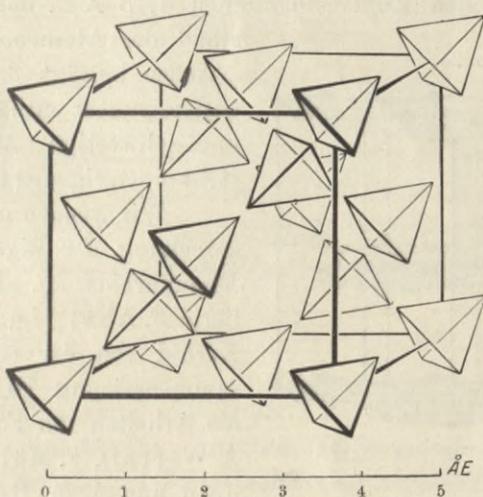
$$a = 3,559, \text{ \AA.E.}$$

Jedes Atom hat vier Nachbarn im Abstände von  $1,54 \text{ \AA.E.}$  in Tetraedergruppierung um sich. In der Basis sind 2 Atome enthalten:

$$\text{Basis: } 2 \text{ C } \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix}.$$

Die erste Angabe über die andere allotrope Modifikation des Kohlenstoffs, den Graphit, wurde von P. P. Ewald (3) gemacht, welcher aus einem Lauephotogramm auf einen hexagonalen Elementarkörper schloß. P. Debye und P. Scherrer (1) (2) kamen auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß Graphit trigonal kristallisiert und im rhomboedrischen Elementarparallelepiped 12 Atome enthalten soll. Später fanden sie ein anderes rhomboedrisches Elementarparallelepiped mit 8 Atomen in der Basis. Aus mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens hergestellten Photogrammen schloß A. W. Hull (2) (4) auf eine hexagonale Kristallgitterstruktur.

Abb. 24.



Kristallgitter von Diamant.

Klarheit über diese widersprechenden Angaben brachte erst eine von O. Hassel und H. Mark ausgeführte, sehr eingehende und genaue Untersuchung. Das zur Untersuchung verwendete Material war natürlicher und künstlicher Graphit, der teilweise in Einkristallen und teilweise als polykristallines Präparat vorlag. Es wurde besonderer Wert darauf gelegt, bei der Vorbereitung des Materials für die Röntgenaufnahmen das äußerst weiche Material möglichst wenig zu berühren, um Gitterdeformationen zu vermeiden. Die Aufnahmen wurden nicht mit gepreßten Stäbchen durchgeführt, sondern das Material wurde mittels Kollodium an einem dünnen Wollfaden befestigt. Von den Präparaten wurden Drehdiagramme, Laue-Diagramme, Debye-Scherrer-Diagramme hergestellt und auch die Bragg'sche Auf-

nahmemethode angewendet. Nach den Ergebnissen von O. Hassel und H. Mark besitzt Graphit eine hexagonale Kristallgitterstruktur — siehe Abb. 25 — mit 4 Atomen in der Basis

$$\text{Basis: } (2+2)C \left( \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{array} , \begin{array}{ccc} \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & u \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & u + \frac{1}{2} \end{array} \right) \quad u < \frac{1}{40}.$$

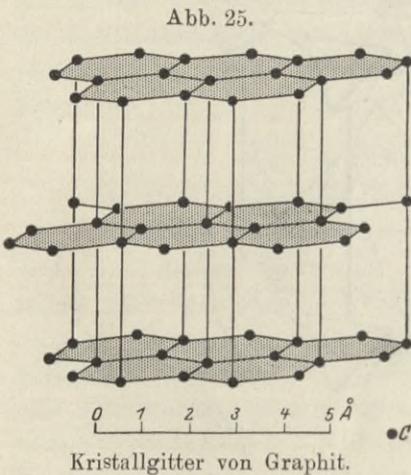
den Kantenlängen

$$\begin{aligned} a &= 2,47 \text{ \AA.E.} \\ c &= 6,70 \text{ \AA.E.} \\ c/a &= 2,717 \end{aligned}$$

und fast ebener Anordnung von Sechsecken, wobei der kürzeste Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen 1,43 \AA.E. beträgt. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen

längs der c-Achse beträgt 3,35 \AA.E. Diese Gitterstruktur enthält 2 strukturell ungleichwertige Atomarten und stellt einen eigenen Gittertypus dar.

Wir wenden uns nun der Besprechung der Eigenschaften des Eisenkarbids zu. Als erster isolierte F. Abel<sup>1)</sup> im Jahre 1883 ein Karbid von der chemischen Zusammensetzung Fe<sub>3</sub>C, und durch die Arbeiten von F. Osmond und A. Werth<sup>2)</sup>, F. Müller<sup>3)</sup>, J. O. Arnold und A. A. Read<sup>4)</sup>, F. Mylius, F. Förster und G. Schoene<sup>5)</sup>



wurde das Vorkommen dieses Karbids — Zementit genannt — in geglühten Eisenkohlenstofflegierungen bestätigt und die empirische Formel Fe<sub>3</sub>C sichergestellt. Die erste Arbeit über die Frage nach der chemischen Konstitution des Eisenkarbids stammt von E. D. Campbell<sup>6)</sup>, welcher auf Grund einer analytischen Untersuchung der bei der Zersetzung des Karbids durch Säuren entstehenden Kohlenwasserstoffverbindungen die Hypothese aufstellte, daß das Eisenkarbid ein

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. (London) 1883, **43**, 303.

<sup>2)</sup> Ann. des Mines 1885, **8**, 3.

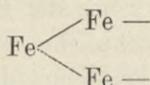
<sup>3)</sup> Stahl und Eisen 1888, **8**, 291.

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. 1894, **65**, 788.

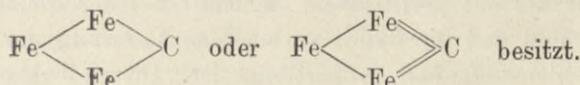
<sup>5)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1896, **13**, 38.

<sup>6)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 1896, **18**, 836.

Gemenge verschiedener polymerer Verbindungen von der empirischen Formel  $(\text{Fe}_3\text{C})_n$  sei, deren Konstitution den erhaltenen Olefinen entspreche, wenn man den Wasserstoff  $\text{H}_2$  durch die zweiwertige Gruppe



ersetzt. Auf synthetischem Wege stellte O. Werkmeister<sup>1)</sup> das Eisenkarbid her, indem er die durch Zusammenschmelzen von reinem Eisen und Zuckerkohle und darauf folgende entsprechende Behandlung erhaltenen Rohprodukte mit Normal-Essigsäure oder 2%iger Salzsäure bei Luftabschluß extrahierte, mit Alkohol und Äther auswusch und trocknete. Die Präparate erreichten sehr genau die Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{C}$ ; zwecks Feststellung der Konstitution wurden sie mit heißer Salz- oder Schwefelsäure zersetzt, die entstandenen Kohlenwasserstoffe wurden gesammelt und analysiert. Obwohl neben freiem Wasserstoff eine Anzahl verschiedener Kohlenwasserstoffe der Olefin- und Paraffinreihe gefunden wurden, gelangte Werkmeister im Gegensatz zu Campbell zu der Anschauung, daß dem Eisenkarbid nur ein einfaches Molekül  $\text{Fe}_3\text{C}$  zuzuschreiben ist, welches die Strukturformel



Das Eisenkarbid kann sowohl als freier Zementit wie auch als Gefügebestandteil des Perlits auftreten. Legierungen von Eisen mit Kohlenstoff von mehr als 1,7% Gehalt sind unmittelbar nach dem Unterschreiten der Soliduslinie AGC (siehe das Diagramm in Abb. 14) aus einem Gemenge von gesättigten Mischkristallen von Kohlenstoff in  $\gamma$ -Eisen (Austenit) und aus Zementit zusammengesetzt. An der Linie GH tritt bei Kohlenstoffstählen mit 0,9—1,7% Kohlenstoff freier aus dem Mischkristall abgeschiedener Zementit auf. In Form von Lamellen als Bestandteil des Perlits ist der Zementit in allen Eisenkohlenstofflegierungen bei langsamer Abkühlung enthalten (unterhalb der Linie H). Da unter- und übereutektoide Stähle voneinander verschiedene Eigenschaften zeigen, hat man den Schluß gezogen (Tammann<sup>2)</sup>), daß der perlitische Zementit und der freie Zementit verschieden sind. Die Kurve für den Wärmeinhalt von Eisenkohlenstofflegierungen mit bis 6,6% Kohlenstoff verläuft zwischen 660°

<sup>1)</sup> Dissertation Karlsruhe 1910.

<sup>2)</sup> Lehrbuch der Metallographie, 3. Aufl., S. 277.

und 700 ° C nicht als Gerade, sondern weist, wie M. Levin und A. Meuthen<sup>1)</sup> festgestellt haben, bei einem Gehalt von 0,95 % Kohlenstoff einen Knick auf. Der Perlit-Zementit hat also einen etwas größeren Wärmehalt als der aus der Schmelze gebildete Zementit. E. Gumlich<sup>2)</sup> hat ein ganz ähnliches Verhalten für die Abhängigkeit der elektrischen Koerzitivkraft und des elektrischen Widerstandes vom Kohlenstoffgehalt aufgefunden, und C. Benedicks<sup>3)</sup> glaubte festgestellt zu haben, daß das spezifische Volum von Eisenkohlenstofflegierungen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt ebenfalls durch eine bei 1,26 % Kohlenstoff geknickte Gerade dargestellt wird. Nach Untersuchungen von M. Levin und K. Dornhecker<sup>4)</sup> ergibt sich jedoch ein geradliniges Ansteigen dieser Kurve, so daß also ein Knick gar nicht vorhanden ist. Die Frage nach der Identität von perlitischem Zementit und freiem Zementit hat ihre Lösung durch magnetische Untersuchungen gefunden. Da das Eisenkarbid bei 210 ° C einen magnetischen Umwandlungspunkt, ähnlich wie Nickel, besitzt, so wurde diese Erscheinung auf Veranlassung von G. Tamman von K. Ewig<sup>5)</sup> untersucht und die Feststellung gemacht, daß diese magnetische Umwandlung sowohl in Legierungen mit freiem Zementit als mit perlitischem Zementit bei der gleichen Temperatur eintritt, und daß die damit verbundene Änderung der Magnetisierung dem Kohlenstoffgehalt proportional ist. Diesen beiden Zementitarten kommt somit dasselbe Raumgitter zu, und die Differenzen im Wärmehalt und bei den elektrischen Eigenschaften sind nur Folgen ihrer Korngröße.

Die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Kristallform des Eisenkarbids sind wegen der Seltenheit gut ausgebildeter Kristalle außerordentlich dürftig und sehr unsicher. In einer Zusammenstellung der kristallographischen Daten des Eisenkarbids teilt P. v. Groth<sup>6)</sup> mit, daß Eisenkarbid und isomorphe Mischungen desselben mit Mangankarbid, welche im Spiegeleisen oder im Ferromangan vorkommen, in rhombischen Prismen kristallisieren. Rammelsberg<sup>7)</sup> beobachtete bei einem Spiegeleisen rhombische Prismen

<sup>1)</sup> Ferrum 1912, 10, 1.

<sup>2)</sup> Ferrum 1912, 10, 33.

<sup>3)</sup> Recherches Physiques et Physico-Chimiques sur l'Acier au Carbone. Uppsala 1904, S. 45.

<sup>4)</sup> Ferrum 1913, 11, 321.

<sup>5)</sup> Stahl und Eisen 1922, 42, 772.

<sup>6)</sup> Chem. Kristallographie Bd. 1, S. 53, 56—58, Leipzig 1906.

<sup>7)</sup> Berl. Akad. Ber. 1864, S. 188.

von  $67^{\circ}36'$ , Spencer<sup>1)</sup> fand solche von  $67^{\circ}32'$  und Mallard<sup>2)</sup> von  $67^{\circ}27'$ . Isomorphe Mischungen von Eisen-Mangankarbid und -siliziden sollen in pseudohexagonalen Prismen auftreten, die nach Mallard<sup>3)</sup> wahrscheinlich triklone oder nach Spencer<sup>4)</sup> rhombisch-pyramidale Kristalle sind. Da so große und tadellos ausgebildete Kristalle, wie sie für die goniometrischen Untersuchungen notwendig sind, vom Zementit nur mit sehr großen Schwierigkeiten erhalten werden, ist es noch nicht möglich gewesen festzustellen, ob die Zementitkristalle und die erwähnten Kristalle aus Ferromangan oder Spiegeleisen dieselbe Kristallform besitzen. Die Lösung dieser Frage vermochte nur die röntgenogrammetrische Untersuchung zu liefern.

In seiner ersten Arbeit über das Eisenkarbid glaubte A. Westgren (8) nachgewiesen zu haben, daß sich das Kristallgitter des Zementits aus demjenigen des  $\gamma$ -Eisens ableiten läßt, indem ein Eisenatom der Basisgruppe durch ein Kohlenstoffatom ersetzt wird. Dies wäre eine sehr einfache Erklärung für die Löslichkeit des Eisenkarbids in  $\gamma$ -Eisen. Die Aufnahmen von E. C. Bain (1) konnten wegen unüberwindlich erscheinenden Schwierigkeiten nicht ausgewertet werden. In späteren Arbeiten haben A. Westgren und G. Phragmén (3, 4, 6), um ein für die Röntgenuntersuchung geeignetes Zementitpulver zu erhalten, zwei Proben eines hypereutektoiden Stahls mit 1,25 % Kohlenstoffgehalt und eine Probe von weißem Tempergußeisen in Normal-Essigsäure anodisch aufgelöst. Das Zementitpulver wurde erst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und hernach bei  $100^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Eine der Stahlproben war vorher fünf Stunden bei  $900^{\circ}\text{C}$  geglüht und langsam abgekühlt worden; das davon erhaltene Zementitpulver wies eine Zusammensetzung auf, welche sehr nahe der aus der Formel  $\text{Fe}_3\text{C}$  theoretisch berechneten kam. Der nichtgeglühte Stahl und das Tempergußeisen lieferten Zementitpulver mit viel größerem Gehalt an Kohlenstoff (siehe Tabelle 17), was seinen Grund in der teilweisen Zersetzung durch die Essigsäure haben dürfte. Sämtliche Zementitpräparate lieferten mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens ganz gleiche Röntgenogramme (Abb. 26, I und II), so daß also der Zementit in allen drei Proben aus derselben chemischen Verbindung bestanden hatte. Die zahlreichen Interferenzlinien in den Debye-

<sup>1)</sup> Min. Mag. 1903, 13, 296.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Min. 1878, 2, 47.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Min. 1889, 12, 241.

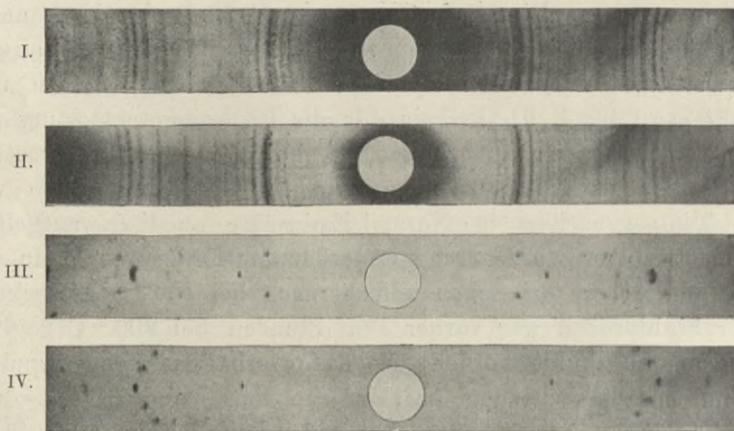
<sup>4)</sup> Journ. Iron and Steel. Inst. 1901, Nr. I, 79.

Tabelle 17.  
Ergebnisse der Analysen des Zementits.

Zementitsorte	Gewichtsprocente		
	Eisen	Kohlenstoff	Mangan
Zementit aus geglühtem Stahl (Korngrenzenzementit) . . . . .	92,3	6,85	0,76
Zementit aus nichtgeglühtem Stahl (Perlit) . . . . .	—	8,90	—
Zementit aus weißem Tempergußeisen . . . . .	—	11,65	—

Scherrer-Aufnahmen deuten auf eine komplizierte Gitterstruktur des Zementits hin und die Auswertung der Aufnahmen konnte wegen ihrer besonderen Schwierigkeit nicht durchgeführt werden. Daher wurden von einem Stück Spiegeleisen mit großen voll ausgebildeten

Abb. 26.



I. = Zementit. II. = Spiegeleisen.

Zementitkristallen (siehe Abb. 28) stammende Kristalle für Aufnahmen nach dem Laue-Verfahren verwendet, wobei die Richtung des einfallenden Röntgenstrahlenbündels senkrecht zu den natürlichen Flächen des Kristalls war. Aus dem Laue-Photogramm (Abb. 27) ergab sich ein rhombisches Parallelepiped mit dem Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 0,673 : 0,758 : 1$$

und weiter, daß Linien gewisser einfachster Indizeskombinationen im Debye-Scherrer-Röntgenogramm nicht auftreten. Zur genauen Untersuchung wurde deshalb zur Kontrolle ein Kristallblättchen,

welches bereits zu der Laue-Aufnahme gedient hatte, in der Debye-Scherrer-Kamera unter langsamer Rotation um eine mit der (001)-Ebene parallele Achse durchstrahlt. Auf diese Weise erhielten Westgren und Phragmén die in Abb. 26 wiedergegebenen Röntgenogramme III und IV, mit deren Hilfe die Dimensionen des Elementarparallelepipeds bestimmt wurden:

Zementit nach Westgren und Phragmén:

$$a = 4,53 \text{ \AA.E.}$$

$$b = 5,11 \text{ \AA.E.}$$

$$c = 6,77 \text{ \AA.E.}$$

Diese Werte entsprechen der quadratischen Formel:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,0454 h_1^2 + 0,0357 h_2^2 + 0,0204 h_3^2$$

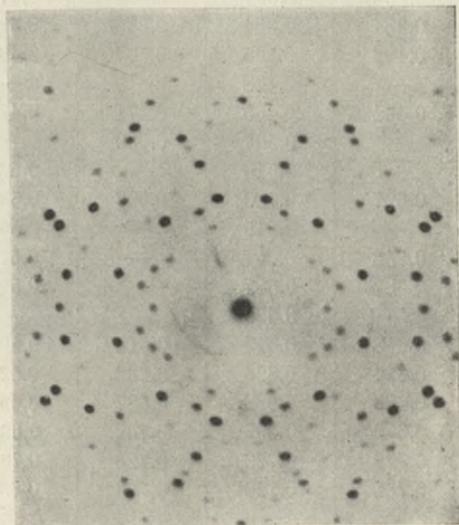
und die nach dieser Formel berechneten Werte von  $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$  sind in Tabelle 18 zum Vergleich mit den experimentell gefundenen zusammengestellt. Man sieht aus Tabelle 18, daß das Debye-Scherrer-Röntgenogramm durch die angegebene quadratische Formel ohne jede Schwierigkeit erklärt werden kann.

Nimmt man an, daß in dem Elementarvolum vier Molekeln  $\text{Fe}_3\text{C}$  vorhanden sind, so folgt für das spezifische Gewicht der Wert von 7,62 gegenüber dem experimentell ermittelten Wert von 7,59. Die Anordnung der Atome im Kristallgitter des Eisenkarbids konnten Westgren und Phragmén nicht feststellen.

Eine eingehende Untersuchung des Eisenkarbids hat

F. Wever (2) durchgeführt, um auf röntgenogrammetrischem Wege eine Aufklärung über die Identität der verschiedenen Arten von Zementit des Systems Eisen—Kohlenstoff zu bekommen, dann um womöglich die Atomanordnung zu bestimmen und die magnetische Umwandlung des

Abb. 27.



Laue-Photogramm eines Zementitkristalls.

Tabelle 18.

Zementit (C: 6,85%; Fe: 92,3%) und Spiegeleisenkristalle.

$\sin^2 \frac{\theta}{2}$				Berechnet	Inten- sität	$h_1 h_2 h_3$	Strah- lung
Zementit			Spiegel- eisen				
D: 50,0 mm	D: 55,0 mm	D: 60,0 mm	D: 55,0 mm				
0,130	0,132	0,132	0,132	0,135	s.s.	1 1 2	$k\beta$
0,159	0,157	0,162	0,162	0,163	m.	1 1 2	$k\alpha$
0,178	0,177	0,181	0,180	0,182	s.	2 0 0	$k\alpha$
0,185	0,184	0,188	0,188	0,184	s.	0 2 2	$k\beta$
0,203	0,202	0,209	0,207	0,208	m.	1 2 1	$k\alpha$
0,212	0,211	0,217	0,216	0,217	m.	2 1 0	$k\alpha$
0,225	0,221	0,226	0,226	0,224	st.	0 2 2	$k\alpha$
0,234	0,232	0,235	0,238	0,238	m.	2 1 1	$k\alpha$
0,264	0,262	0,267	0,267	0,265	st.	1 1 3	$k\alpha$
0,294	0,292	0,297	0,299	0,299	s.	2 1 2	$k\alpha$
0,322	0,320	0,326	0,327	0,326	s.	0 0 4	$k\alpha$
0,341	0,339	0,345	0,345	0,344	s.s.	2 2 1	$k\alpha$
0,365	0,361	0,368	0,371	0,367	s.	1 3 0	$k\alpha$
0,384	0,384	0,388	0,392	0,388	s.s.	1 3 1	$k\alpha$
0,403	0,406	0,407	0,407	0,407	s.	1 1 4	$k\alpha$
—	0,428	—	—	0,430	s.s.	2 3 1	$k\beta$
0,464	0,465	0,471	0,473	0,465	s.	3 1 1	$k\alpha$
—	0,507	0,500	—	0,508	s.s.	1 4 0	$k\beta$
—	0,516	—	0,520	0,516	s.s.	3 1 3	$k\beta$
0,527	0,520	0,523	0,530	0,523	m.	2 3 1	$k\alpha$
—	0,545	—	0,552	0,546	s.s.	0 1 5	$k\alpha$
0,558	0,557	—	0,575	0,564	s.s.	2 3 3	$k\beta$
0,582	0,587	—	0,596	0,585	s.s.	2 3 2	$k\alpha$
—	0,593	—	—	0,598	s.s.	4 0 0	$k\beta$
0,618	0,612	0,618	0,623	0,617	m.	1 4 0	$k\alpha$
0,624	0,624	0,632	0,629	0,628	m.	3 1 3	$k\alpha$
0,686	0,682	0,687	0,691	0,687	st.	2 3 3	$k\alpha$
0,699	0,695	0,702	0,699	0,698	st.	1 4 2	$k\alpha$
0,726	0,723	0,726	0,731	0,726	st.	4 0 0	$k\alpha$
0,731	0,729	0,734	0,738	0,733	st.	0 0 6	$k\alpha$
0,753	0,750	0,755	0,762	0,750	st.	3 3 1	$k\alpha$
—	—	—	—	0,753	—	2 4 0	$k\alpha$
0,767	0,765	—	—	0,770	s.	3 1 4	$k\alpha$
0,780	0,778	0,780	—	0,782	s.	4 1 1	$k\alpha$
0,837	0,832	0,835	0,837	0,834	m.	2 4 2	$k\alpha$
—	0,834	—	0,854	0,843	s.s.	4 1 2	$k\alpha$
0,942	0,941	0,941	0,949	0,946	m.	3 1 3	$k\alpha$
0,956	0,956	0,956	0,960	0,958	st.	1 5 1	$k\alpha$

Zementits in struktureller Hinsicht aufzuklären. Die zur Isolierung von reinem Eisenkarbid verwendeten Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Der Stahl PD<sub>9</sub> wurde zur Herstellung eines perlitischen Karbids längere Zeit auf 750° C unter Schutz gegen Entkohlung erhitzt und dann sehr langsam in Kieselgur abkühlen gelassen. Der Stahl PD<sub>18</sub> wurde als Ausgangsstoff für die Erzielung eines zum größten Teile aus dem  $\gamma$ -Mischkristall abgeschiedenen Karbids benützt und zu diesem Zweck längere Zeit bei 1100° C geglüht

Abb. 28.



Zementitkristalle. Etwa zweifache Größe.

und hernach ebenfalls in Kieselgur langsam erkalten gelassen. Die Gefüge der beiden so behandelten Stähle PD<sub>9</sub> (Abb. 29) und PD<sub>18</sub> (Abb. 30) sind hier wiedergegeben. Um ein primäres, aus der Schmelze abgeschiedenes Karbid zu erhalten, wurde ein schwedisches Holzkohlen-Roheisen verwendet. Das Gefüge bestand aus primärem Zementit und Ledeburit (Abb. 31). Aus Elektrolyteisen und Zuckerkohle stellte Wever durch Zusammenschmelzen einen sehr reinen Zementit (Abb. 32) her, welcher nur ganz geringe Mengen Ledeburit enthielt. Die Abtrennung der reinen Eisenkarbide wurde nach den

Tabelle 19.

Ausgangsmaterial			Behandlung		Reine Karbide	
Bezeichnung	Gefüge	Analyse, Gewichtsprozent	Säure	Dauer in Tagen	Analyse, Gewichtsprozent	Probenform
PD <sub>9</sub>	Perlit	C : 0,86	$\frac{n}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13	C : 6,70	Stäbchen in Papierhülle
PD <sub>18</sub>	Zementit aus dem $\gamma$ -Mischkristall und Perlit	C : 1,78	$\frac{n}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9	C : 7,05	Stäbchen in Papierhülle
Schwedisches Roheisen	Primärer Zementit und Ledeburit	C : 3,30	2n HCl	28	C : 6,68	Stäbchen in Papierhülle
Zementit	Primärer Zementit	C : 6,50	—	—	C : 6,50	Gegossenes Stäbchen. Durchmesser 1 mm
Ferromangan	Eisen-Mangan-Doppelkarbid	C : 6,84 Si : 0,63 Fe : 46,76 Mn : 45,83	—	—	C : 6,84	Einzelkristall 0,3 × 1 × 4 mm

Angaben von Mylius, Förster und Schoene<sup>1)</sup> vorgenommen. Die Konzentrationen der Säuren und die benötigte Anzahl von Tagen sind in Tabelle 19 angeführt. Die gewonnenen Karbidpräparate sind als genügend rein zu erklären, da ihr Kohlenstoffgehalt dem theoretischen Wert mit ausreichender Genauigkeit entsprach.

Die Röntgenogramme liefern den Beweis, daß sich die im System Eisen—Kohlenstoff bildenden Formen des Zementits in ihrem Kristallgitteraufbau nicht voneinander unterscheiden. Da das von Runge<sup>2)</sup> ausgearbeitete rechnerische Verfahren zur Ermittlung der quadratischen Formel nicht ohne weiteres anwendbar war, hat F. Wever es auch auf solche Fälle erweitert, in denen es in seiner ursprünglichen Form wegen des Fehlens von Reflexionen erster Art nicht zum Ziel führt. Das Eisenkarbid besitzt ein rhombisches Gitter, dessen quadratische Formel die folgende ist:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,0464x^2 + 0,0367y^2 + 0,0208z^2.$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1896, **13**, 38.

<sup>2)</sup> Physikal. Zeitschr. 1917, **18**, 509.

Für die Kantenlängen des Elementarparallelepipeds fand F. Wever die Werte:

$$a = 4,48_1 \text{ A.E.}$$

$$b = 5,03_9 \text{ A.E.}$$

$$c = 6,70_8 \text{ A.E.}$$

Der Elementarkörper enthält vier Molekeln, und das spezifische Gewicht errechnet sich daraus zu 7,82. Zur Prüfung der angeführten quadratischen Formel wurden Drehaufnahmen gemacht. Die Drehaufnahmen haben gegenüber dem gewöhnlichen Debye-

Abb. 29.

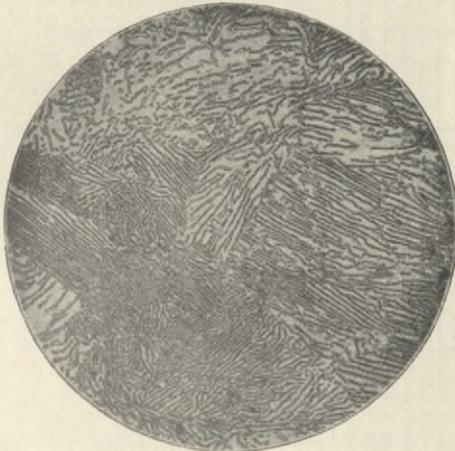
Gefüge des Stahls PD<sub>0</sub>.

Abb. 30.

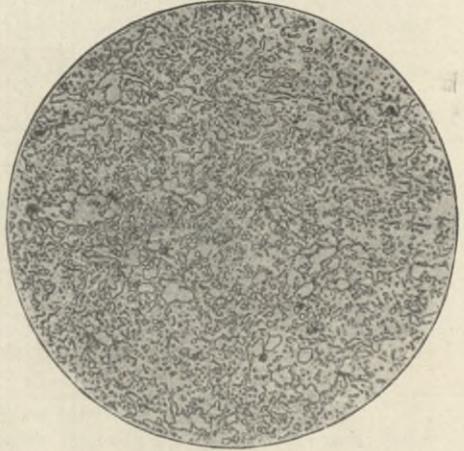
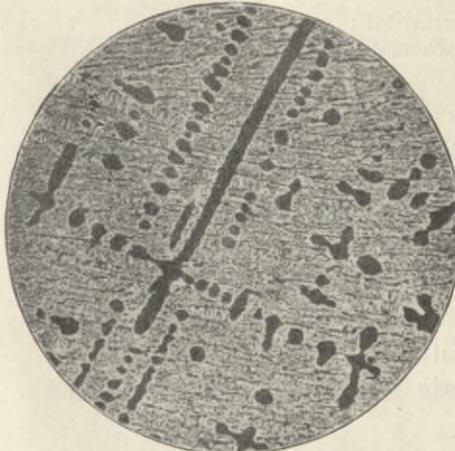
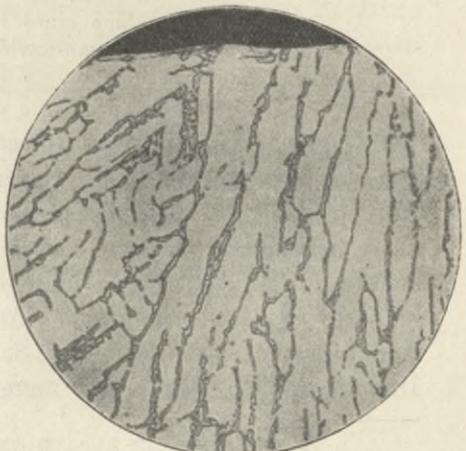
Gefüge des Stahls PD<sub>18</sub>.

Abb. 31.



Gefüge des schwedischen Holzkohlenroheisens.

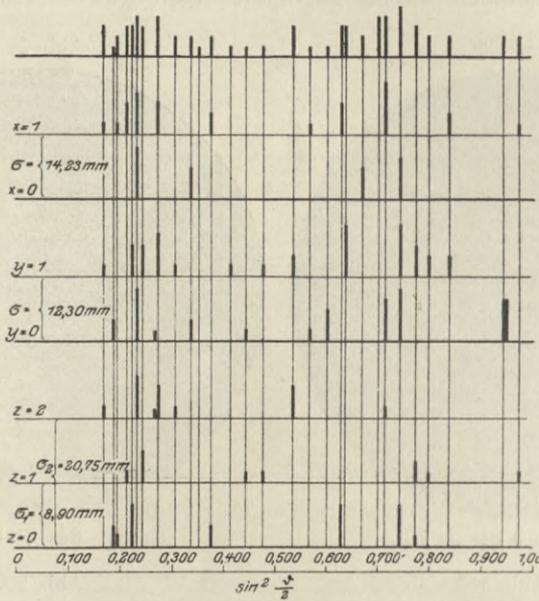
Abb. 32.



Gefüge des Zementits.

Scherrer-Aufnahmen große Vorzüge, worauf besonders E. Schiebold<sup>1)</sup>, sowie M. Polanyi und K. Weißenberg<sup>2)</sup> hingewiesen haben. Für diese Drehaufnahmen wurde ein von einem Stück Ferromangan stammender Einzelkristall verwendet, welches nach den in Tabelle 19 angeführten Analysenwerten ein ziemlich reines Eisen-Mangan-Doppelkarbid war. Vor der Drehaufnahme wurde zuerst von einer fein gepulverten Probe des Ferromangans eine gewöhnliche

Abb. 33.



Drehaufnahme eines Einzelkristalls von Eisen-Mangan-Karbid (schematisch).

Debye-Scherrer-Aufnahme angefertigt und nachgewiesen, daß das Doppelkarbid dieselben Interferenzlinien auf dem Film erzeugte, wie das Eisenkarbid d. h. also mit diesem isomorph ist. Hernach wurden mit dem Einzelkristall des Doppelkarbids drei Aufnahmen unter beständiger Drehung um die drei zueinander senkrechten Hauptachsen ausgeführt. Die erhaltenen Drehaufnahmen (Abb. 33, schematisch) ergaben neben einer Anzahl von Interferenzflecken in der Äquatorebene zwei oder vier Schichtlinien. Durch Auswertung der Drehdiagramme wurde die angeführte quadratische Formel restlos

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Physik 1922, 9, 180.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Physik 1921, 7, 149; 1922, 9, 123; 1922, 10, 44.

bestätigt. Die Atomanordnung des Eisenkarbids konnte nicht bestimmt werden, da einerseits die Debye-Scherrer-Diagramme keine Schlüsse auf die Flächenbelegung der einzelnen Netzebenen gestatten, indem sich die stärksten Interferenzlinien als nicht aufgelöste Doppellinien erweisen, und andererseits die Drehdiagramme ebenfalls nur wenige Anhaltspunkte ergaben. Die von P. v. Groth<sup>1)</sup> beschriebene pseudo-hexagonale Modifikation des Eisenkarbids konnte nicht aufgefunden werden. Die röntgenogrammetrische Untersuchung der magnetischen Umwandlung des Eisenkarbids ergab, daß diese ohne Änderung der Gitterstruktur verläuft, wie es auch bei der magnetischen Umwandlung des reinen Eisens und Nickels der Fall ist. Da diese Umwandlung bei 210° C eintritt, wurden die quadratische Formel und die Kantenlängen des Elementarparallelepipeds bei dieser Temperatur bestimmt. F. Wever ermittelte die quadratische Formel zu:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,0456 x^2 + 0,0362 y^2 + 0,0203 z^2$$

Für die Kantenlängen folgen die Werte:

$$\text{bei } 210^\circ \text{ C} \dots \begin{cases} a = 4,52 \text{ \AA.E.} \\ b = 5,08 \text{ \AA.E.} \\ c = 6,77 \text{ \AA.E.} \end{cases}$$

#### System Eisen—Silizium.

Neben dem Kohlenstoff ist das Silizium ein weiteres sehr wichtiges Legierungselement des technischen Eisens. Große Mengen von Eisensiliziumlegierungen werden von der Stahlindustrie für Desoxydationszwecke verbraucht. Das im elektrischen Ofen erschmolzene Ferrosilizium wird mit Gehalten von 25, 50, 75 und 95 % Silizium hergestellt. Es dient, da es von Säuren nur schwer angegriffen wird, auch zur Herstellung von säurefesten Schalen und Pfannen. Die Erzeugung siliziumhaltiger Eisenlegierungen hat seit der Erkenntnis der Bedeutung des Siliziumgehaltes für Guß- und Stahlsorten einen immer größer werdenden Umfang angenommen. Dadurch wurde auch die Erforschung des Systems Eisen—Silizium angeregt, welche eigentlich schon mit einer Arbeit von H. Hahn<sup>2)</sup> (1864) einsetzt, der drei Eisensiliziumverbindungen hergestellt und näher untersucht hat.

In der Literatur finden sich Angaben über die Existenz der folgenden Eisensiliziumverbindungen:

<sup>1)</sup> Chem. Kristallographie Bd. 1, S. 53, 56—58, Leipzig 1906.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. d. Chemie 1864, 129, 57.

$\text{FeSi}_2$  . . . . [Hahn<sup>1)</sup>, Osmond<sup>2)</sup>, Moissau<sup>3)</sup>, Lebeau<sup>4)</sup>, Carnot und Goutal<sup>5)</sup>].

$\text{FeSi}$  . . . . [Lebeau<sup>6)</sup>, Hahn<sup>1)</sup>, Carnot und Goutal<sup>5)</sup>, Lebeau<sup>7)</sup> und Vanzetti<sup>8)</sup>].

$\text{Fe}_3\text{Si}_2$  . . . . [De Chalmot<sup>9)</sup>].

$\text{Fe}_2\text{Si}$  . . . . [Hahn<sup>1)</sup>, Moissau<sup>3)</sup> und Vigouroux<sup>10)</sup>].

Diese Silizide wurden fast durchwegs auf dem Wege der Isolierung in Säuren unlöslicher Rückstände — Rückstandsanalyse — gewonnen. Neben den angeführten Eisensiliziden sind noch andere —  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_2$  und  $\text{FeSi}_3$  — von einzelnen Forschern angegeben worden<sup>11)</sup>. Da die Rückstandsanalyse bei den von allen Forschern verwendeten Mehrstoffsystemen infolge ihrer Unzuverlässigkeit zur Konstitutionsermittlung versagte, konnte nur eine planmäßige Erforschung des Gleichgewichtsdiagramms zum Ziele führen. Die wichtigsten Arbeiten<sup>12)</sup> über das System Eisen—Silizium stammen von W. Guertler und G. Tammann<sup>13)</sup>, W. Gontermann<sup>14)</sup>, R. Ruer und H. Klesper<sup>15)</sup>, M. A. Sanfourche<sup>16)</sup>, T. Murakami<sup>17)</sup>, N. Kurnakow und G. Urasow<sup>18)</sup>, P. Oberhoffer und A. Heger<sup>19)</sup>, A. T. Lowzow<sup>20)</sup> und von F. Wever und P. Giani<sup>21)</sup>. Alle diese

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. d. Chemie 1864, **129**, 57.

<sup>2)</sup> Comptes rendus 1891, **113**, 474.

<sup>3)</sup> Ann. de chimie et de physique 1896, **9**, 289; Comptes rendus 1895, **121**, 621.

<sup>4)</sup> Comptes rendus 1900, **131**, 583.

<sup>5)</sup> Ann. des Min. 1898, **18**, 268; Comptes rendus 1898, **126**, 1240.

<sup>6)</sup> Comptes rendus 1899, **128**, 933.

<sup>7)</sup> Comptes rendus 1901, **133**, 1008.

<sup>8)</sup> Gazz. chim. ital. 1906, **36**, I, 498.

<sup>9)</sup> Americ. Chem. Journ. **18**, 118.

<sup>10)</sup> Comptes rendus 1905, **141**, 328.

<sup>11)</sup> Pick, W., Über Ferrosilizium. Diss. Karlsruhe 1906. Königschmid, O., Karbide und Silizide, S. 208. Guertler, W., Metallographie, Bd. 1, Teil 2, Heft 2, S. 658.

<sup>12)</sup> F. Körber, Zeitschr. f. Elektrochemie 1926, **32**, 371—378.

<sup>13)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1905, **47**, 163.

<sup>14)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1908, **59**, 373.

<sup>15)</sup> Ferrum 1913, **11**, 257.

<sup>16)</sup> Rev. Métall. 1919, **16**, 217.

<sup>17)</sup> Sc. Rep. Tokoku Imp. Univ. 1921, **10**, 79.

<sup>18)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1922, **123**, 89.

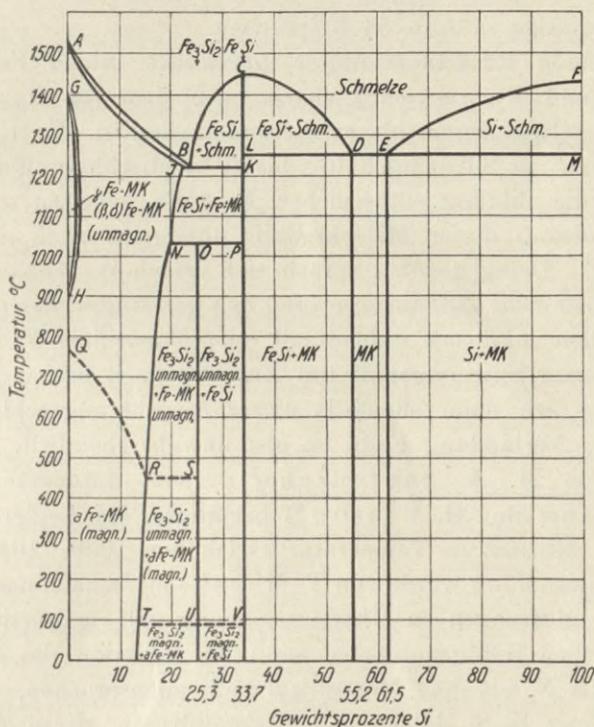
<sup>19)</sup> Stahl u. Eisen 1923, **43**, 1474.

<sup>20)</sup> Chem. Met. Engg. 1921, **24**, 481.

<sup>21)</sup> Mitt. aus d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung 1925, **7**, 59.

Untersuchungen sind durch die planmäßigen Strukturanalysen mittels Röntgenstrahlen von G. Phragmén (1, 2, 3) überprüft bzw. wesentlich ergänzt worden. Ein von F. Körber (2) entworfenes Zustandsdiagramm ist in Abb. 34 wiedergegeben, in welchem die Ergebnisse

Abb. 34.



Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Silizium ohne Berücksichtigung der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen.

der thermischen und magnetischen sowie der mikroskopischen Gefügeanalyse vereint sind.

Mehrfach wurde festgestellt, daß die Legierung des Eisens mit 33,7 % Silizium — das entspricht 50 Atomprozenten — bei einer bestimmten Temperatur als homogene Verbindung FeSi erstarrt. Diese Verbindung, welche oft in Form tetraedrischer Kristalle isoliert worden ist, hat G. Phragmén eingehend untersucht und gefunden, daß sie zur tetraedrischen Klasse des regulären Systems gehört und eine Kantenlänge  $a$  des Elementarwürfels 4,48 Å.E. besitzt. Wir kommen auf diese Ergebnisse noch bei der Besprechung der Arbeiten Phrag-

méns zurück. Die Existenz der Verbindung FeSi ist somit sicher-  
gestellt. Das Monosilizid des Eisens ist eine sehr beständige Verbin-  
dung, bei welcher auch irgendwelche Anzeichen für eine eventuelle  
Umwandlung fehlen<sup>1)</sup>.

Bezüglich der Existenz der anderen angeführten Eisensilizium-  
verbindungen müssen wir kurz die betreffenden Arbeiten und das  
Zustandsdiagramm in Abb. 34 besprechen.

Das durch Rückstandsanalyse gefundene Silizid Fe<sub>2</sub>Si haben  
Guertler und Tammann<sup>2)</sup> zuerst nach dem von ihnen festge-  
stellten Schmelzdiagramm als existierend angesehen. Es tritt nämlich  
bei Schmelzen mit Siliziumgehalten bis 20 % Mischkristallbildung ein,  
welche für die Bildung einheitlicher Kristalle gehalten wurde. Die  
Zusammensetzung dieser Mischkristalle entspricht auch nahezu der  
Formel Fe<sub>2</sub>Si. Demgegenüber sprach sich jedoch W. Gontermann<sup>3)</sup>  
dafür aus, daß diese Zusammensetzung den gesättigten Eisen-Silizium-  
mischkristallen zukommt, welche mit dem Monosilizid FeSi bei nur  
wenig größerem Siliziumgehalt das Eutektikum B bilden. G. Tam-  
mann<sup>4)</sup> hat sich dann ebenfalls dieser Ansicht angeschlossen; die  
Existenz der Verbindung Fe<sub>2</sub>Si ist also unwahrscheinlich.

Die von M. A. Sanfourche<sup>5)</sup> zuerst entdeckte und von  
N. Kurnakow und G. Urasow<sup>6)</sup> bestätigte, bei Legierungen mit  
20—33,7 % Silizium im Temperaturbereich von 1020—1040 ° C ein-  
tretende Umwandlung wurde von T. Murakami<sup>7)</sup> nach ausführlichen  
thermischen Messungen in Übereinstimmung mit magnetischen und  
mikroskopischen Gefügeuntersuchungen als Reaktion des gesättigten  
Mischkristalls N mit dem Monosilizid FeSi angesprochen, wobei sich  
die Verbindung Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> bilden soll. Kristalldrüsen, deren Zusammen-  
setzung der Formel Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> entspricht, haben Chalmot<sup>8)</sup> und  
W. Pick<sup>9)</sup> in teilweise gut ausgebildetem Zustand aus langsam ab-  
gekühlten Schmelzen mit einem Siliziumgehalt von 25—28 % er-  
halten. Das Existenzgebiet der Verbindung Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, welches von 20 bis  
37,7 % Silizium bei etwa 1030 ° C bis zu 15 % Silizium bei etwa  
450 ° C reicht, dürfte sich bei gewöhnlicher Temperatur bis zu noch  
kleineren Gehalten an Silizium erweitern, da die Löslichkeit des

<sup>1)</sup> M. L. Baraduc-Müller, Rev. Métall. 1910, 7, 779.

<sup>2)</sup> l. c.    <sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> Lehrb. d. Metallographie. 1914, 1. Aufl., S. 264.

<sup>5)</sup> l. c.    <sup>6)</sup> l. c.    <sup>7)</sup> l. c.

<sup>8)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 1896, 3, 85; 1896, 5, 11.

<sup>9)</sup> l. c.

Siliziums im Eisen nach der Kurve NRT abnimmt. Bei 40° C tritt eine magnetische Umwandlung ein, indem das bei höherer Temperatur unmagnetische  $\text{Fe}_2\text{Si}_2$  magnetisch wird, was sich am deutlichsten bei der Konzentration U zeigt. Das röntgenogrammetrische Ergebnis steht mit der Existenz der Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$  in Übereinstimmung. Dagegen haben alle diese Untersuchungen keine Bestätigung für die Existenz der Silizide  $\text{Fe}_2\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Si}_2$  und  $\text{FeSi}_3$  erbringen können.

Die Arbeiten von Guertler und Tammann<sup>1)</sup>, Kurnakow und Urasow<sup>2)</sup>, sowie Lowzow<sup>3)</sup> haben auch denjenigen Teil des Zustandsdiagramms zum Gegenstand, welcher den Eisen-Siliziumlegierungen mit mehr als 33,7% Siliziumgehalt entspricht. Diese Forscher fanden übereinstimmend, daß zwischen zwei Legierungsreihen, einer siliziumärmeren und einer siliziumreicheren Reihe, unterschieden werden muß. Die Schmelze der siliziumärmeren Reihe scheidet primär Kristalle der Verbindung  $\text{FeSi}$  ab, während die siliziumreiche Reihe primär eine feste Siliziumeisenlösung oder reines Silizium liefert. Für die Legierungen mit mehr als 33,7% ist die Temperatur der Erstarrung konstant, und Guertler und Tammann<sup>1)</sup> nehmen daher an, daß hier ein Fall von vollständiger Nichtmischbarkeit im festen Zustand vorhanden ist. Bei diesen Eisen-Siliziumlegierungen findet die Erstarrung durch Kristallisation eines Eutektikums, des Monosilizides  $\text{FeSi}$  und reinen Siliziums, ihr Ende. Die Konstitution der Legierungen mit Gehalten zwischen 50 und 60% Silizium wurde eingehend von Kurnakow und Urasow<sup>2)</sup> untersucht, welche feststellten, daß das Gebiet der primär ausgeschiedenen Kristalle des Monosilizides bis zur Konzentration von 55,2% Silizium reicht und die Abscheidung des reinen Siliziums als primärer Gefügebestandteil erst bei Legierungen mit mehr als 61,5% Silizium eintritt. Die Erstarrung der Legierungen mit 33,7–55,2% Silizium geht demnach mit der Abscheidung des gesättigten Mischkristalls D (siehe Abb. 34) und die Kristallisation der Legierungen mit größerem Siliziumgehalt als 61,5% durch Abscheidung des gesättigten Mischkristalles E bei für das gesamte Gebiet unveränderter Temperatur von 1245° C vor sich. Eine Bestätigung für das Vorkommen eines Silizides mit höherem Gehalt an Silizium als das Monosilizid  $\text{FeSi}$  konnte also nicht erbracht werden. Nun sind aber wiederholt Rückstände und auch Kristalldrüsen von Hahn<sup>4)</sup>, Lebeau<sup>5)</sup>, Chalmot<sup>6)</sup>, Pick<sup>7)</sup> und

<sup>1)</sup> l. c.    <sup>2)</sup> l. c.    <sup>3)</sup> l. c.    <sup>4)</sup> l. c.    <sup>5)</sup> l. c.    <sup>6)</sup> l. c.    <sup>7)</sup> l. c.

Lowzow<sup>1)</sup> aufgefunden worden, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{FeSi}_2$  entsprochen hatte.

So fanden z. B. M. Bamberger, O. Einerl und J. Nußbaum<sup>2)</sup> bei der Untersuchung von technischem Ferrosilizium ebenfalls die Verbindung  $\text{FeSi}_2$  auf. Die beiden verwendeten Proben enthielten:

	Fe	Si	Al	Mn	Ca	P	Cu	Rest (C, O, usw.)
I.	26,15 %	73,1 %	0,31 %	0,15 %	0,17 %	0,011 %	Spuren	0,11 %
II.	50,73 %	48,3 %	0,38 %	0,28 %	0,15 %	0,006 %	Spuren	0,16 %

Die Legierungen wurden thermisch und metallographisch untersucht und dadurch die Existenz des Eisendisilizides  $\text{FeSi}_2$  festgestellt. Es kristallisiert blättrig und hat geringe mechanische Festigkeit. Anscheinend sind gewisse Verunreinigungen notwendig, um das Disilizid zur Abscheidung zu bringen.

Die Existenz des Eisendisilizides war also bisher nur durch Rückstandsanalysen, thermische und Gefügeuntersuchungen wahrscheinlich gemacht.

Erst die röntgenogrammetrischen Strukturuntersuchungen von G. Phragmén (1, 2, 3) haben den eindeutigen exakten Nachweis der Existenz der Verbindung  $\text{FeSi}_2$  geliefert.

Die Siliziumgehalte der von Phragmén untersuchten Legierungen sind in Tabelle 20 angegeben.

Die Untersuchungen wurden zum größten Teile nach dem Debye-Scherrer-Verfahren vorgenommen. Die in Tabelle 20 als im Vakuum erschmolzen angeführten Legierungen waren in einem Vakuumofen hergestellt, welcher im Prinzip eine Siegbahnsche Metallröntgenröhre ist, bei der an Stelle der Antikathode ein Magnesiatiegel mit den zu schmelzenden Substanzen eingesetzt wird. Der Ofen wird bis zum Röntgenvakuum evakuiert und mit einer Spannung bis 50 000 Volt betrieben, wobei durch die auftreffenden Kathodenstrahlen eine Temperatur bis 2500 ° C erzielt werden kann. Die Abbildungen 35 und 36 zeigen die erhaltenen Debye-Scherrer-Diagramme. Das erste Diagramm in der Abb. 35 stellt die Aufnahme von reinem Eisen, das zweite von einer Legierung mit 17 % Silizium dar. Mit wachsendem Siliziumgehalt treten die Interferenzlinien des Eisens mehr und mehr zurück, während eine neue Linienserie erscheint, welche bei der Legierung mit 21 % Silizium weiter an Intensität zu-

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Stahl und Eisen 1925, 45, 141.

Tabelle 20.

## Untersuchte Legierungen von Eisen und Silizium.

Silizium- gehalt in Gewichts- prozenten	Dichte	Herkunft	Phasen
0	7,86	Elektrolyteisen im Vakuum erschmolzen . . .	Fe
10	7,27	Im Vakuum erschmolzen . . . . .	Fe
14	—	Von der Norsk Hydroelektr. A.S. . . . .	Fe
15	—	Von Gullspangs El.-kem. A.-B. . . . .	Fe
17	6,89	Im Vakuum erschmolzen . . . . .	Fe + FeSi
21,4	6,85	Von R. Hadfield, Sheffield . . . . .	Fe + FeSi
25	—	Von A.-B. Bofors Gullspang . . . . .	Fe + FeSi
25—30	6,59	Tetraedrische Kristalle von A.-B. Ferrolegeringar	Fe + FeSi
33	6,10	Im Vakuum erschmolzen . . . . .	FeSi
40	5,55	Im Vakuum erschmolzen . . . . .	FeSi + FeSi <sub>2</sub>
50	—	Blattförmige Kristalle von Gullspangs El.-kem. A.-B. . . . .	FeSi <sub>2</sub>
50	—	Blattförmige Kristalle von A.-B. Ferrolegeringar	FeSi <sub>2</sub>
50	—	Von Wargöns A.-B., zerfallend . . . . .	FeSi <sub>2</sub>
50,3	4,74	Von Wargöns A. B., nicht zerfallend . . . .	FeSi <sub>2</sub>
75	3,10	Von Gullspangs El.-kem. A.-B. . . . .	FeSi <sub>2</sub> + Si
75	—	Siliziumkristalle von A.-B. Ferrolegeringar . .	FeSi <sub>2</sub> + Si
100	—	Silizium von Kahlbaum . . . . .	Si

nimmt, um bei der Aufnahme einer Legierung mit 33 % Silizium (FeSi) allein aufzutreten. Bei den Legierungen mit 40 und 50 % Silizium sieht man auf den Röntgenogrammen eine weitere neue Linienserie, welche bei der Legierung mit 50 % Silizium (FeSi<sub>2</sub>) allein verbleibt. Die Photogramme der Legierungen mit 75 % Silizium zeigen neben den zuletzt genannten Interferenzlinien noch die für das Silizium charakteristischen Linien.

Das Silizium hat nach den Untersuchungen von Debye und Scherrer (1,3), A. W. Hull (2), W. Gerlach (1,2) und H. Küstner und H. Remy ein Kristallgitter mit kubisch-flächenzentrierten Achsen, welches dem Gittertypus des Diamants (Abb. 24) angehört. Die Länge der Würfelkante des Elementarkörpers beträgt

$$a = 5,431 \text{ \AA.E.}$$

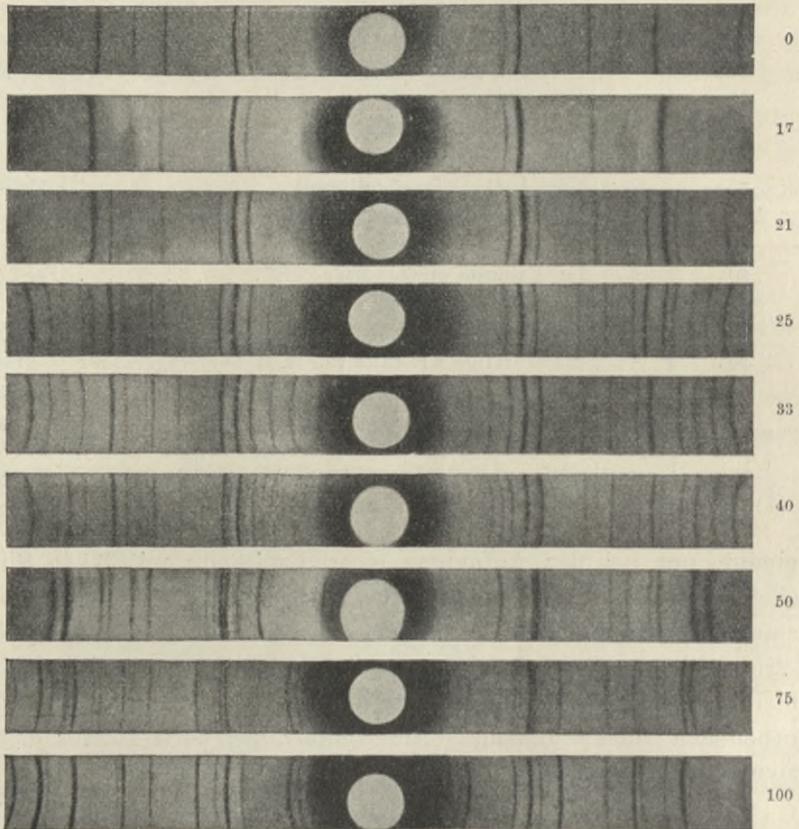
und der kürzeste Abstand zwischen zwei Siliziumatomen im Kristallgitter ist 2,35 Å.E. In der Basis sind 2 Atome enthalten.

$$\text{Basis: } 2 \text{ Si } \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix}.$$

In einer späteren Arbeit hat G. Phragmén (1) auch den Nachweis für die Existenz einer Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$  erbringen können. Wie die Aufnahmen der Abb. 36 zeigen, kommen in dem Diagramm der Legierung mit 14 % Silizium nur die Interferenzlinien des mit Silizium fast gesättigten Eisens vor, während bei der Legierung mit

Abb. 35.

% Si



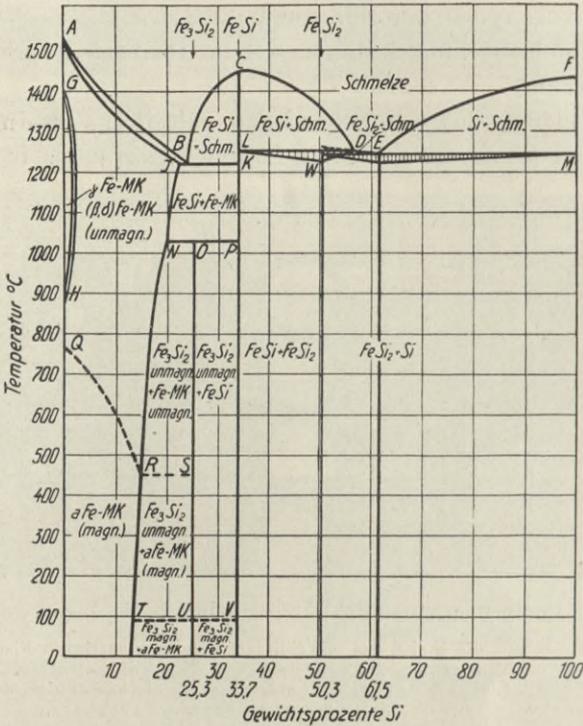
Röntgenogramme des Systems Eisen-Silizium.

20 % Silizium eine neue Linienserie neben den Eisenlinien zu sehen ist ( $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ ). Die Aufnahme der Legierung mit 24 % Silizium enthält Linien des Monosilizides  $\text{FeSi}$  neben den noch deutlich sichtbaren Eisenlinien und den schwachen Linien der Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ , und das Photogramm der Legierung mit 33 % Silizium zeigt die Linien des reinen Monosilizides. Für die Kantenlängen wurden folgende Werte bestimmt:



durch die Untersuchungen von Lowzow<sup>1)</sup> und Baraduc-Müller<sup>2)</sup> gestützt. Lowzow hat nur in den Legierungen mit Siliziumgehalten bis 60% die primär ausgeschiedenen Kristalldrüsen des Disilizides  $\text{FeSi}_2$  gefunden, da bei Legierungen mit mehr als 60% Silizium sich primär nicht mehr das Silizid, sondern reines Silizium abscheidet.

Abb. 37.



Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Silizium nach F. Körber mit Berücksichtigung der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen.

Durch mikroskopische Untersuchung des Gefüges einer Legierung mit 50% Silizium konnte Baraduc-Müller feststellen, daß das ursprünglich eutektische Gefüge nach Erhitzung auf 1025° C homogen wurde. Er beobachtete auch ein abnormales Verhalten der thermischen Ausdehnung oberhalb von 700° C und deutete sie als eine allotrope Umwandlung des Siliziums. Körber (2) sieht jedoch in dieser Erscheinung die Bildung des Disilizides  $\text{FeSi}_2$  aus dem primär aus

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Rev. Metall. 1910, 7, 777.

der Schmelze abgeschiedenen Monosilizid  $\text{FeSi}$  und dem vorhandenen elementaren Silizium. Mit dieser Abänderung des Zustandsdiagramms sind aber die Feststellungen von Kurnakow und Urasow<sup>1)</sup> nicht in Übereinstimmung, welche bei der Untersuchung von Legierungen mit Siliziumgehalten von 55,2 bis 61,5 % ein homogenes Gefüge fanden. Allerdings ist der Anteil des Disilizides  $\text{FeSi}_2$  an dem Eutektikum E so groß, daß das Gefüge dieser Legierungen fast homogen erscheinen wird, wenn man sich vorstellt, daß ein Zerfall des Eutektikums und eine Anlagerung seines Gehaltes an Disilizid an die primär entstandenen Kristalle dieser Verbindung eintritt.

Sämtliche Untersuchungen über die Existenz verschiedener Eisensiliziumverbindungen haben zu dem Ergebnis geführt, daß nur drei Silizide — die Verbindungen  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{FeSi}$  und  $\text{FeSi}_2$  — vorkommen und alle anderen Eisensilizide durch unrichtige Beobachtungen vorgetäuscht worden sind.

Der Einfluß des Siliziums auf das Eisen zeigt sich in einer Veränderung der thermischen Umwandlungspunkte des Eisens und in einer ständig bis zu einem Grenzwert abnehmenden Gitterkonstante. Die Arbeiten über die Verschiebung der Umwandlungspunkte haben auch zu wichtigen Ergebnissen über die Allotropie des Eisens geführt. F. Wever und P. Giani<sup>2)</sup> fassen die Ergebnisse der Arbeiten von Osmond<sup>3)</sup>, Arnold<sup>4)</sup>, Baker<sup>5)</sup>, Charpy und Cornu-Thé-  
nard<sup>6)</sup>, Sanfourche<sup>7)</sup>, Ruer und Klesper<sup>8)</sup>, Honda und Murakami<sup>9)</sup>, Ruder<sup>10)</sup>, Gumlich<sup>11)</sup> und Murakami<sup>12)</sup> folgendermaßen zusammen:

Erniedrigung der  $\delta$ — $\gamma$ -Umwandlung bei gleichzeitiger schneller Abnahme der Wärmetönung der Umwandlung.

Erhöhung der  $\gamma$ — $\alpha$ -Umwandlung unter gleichzeitig verlaufender Verminderung der Wärmetönung.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Mitt. aus dem Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung 1925, 7, 59.

<sup>3)</sup> Journ. Iron and Steel Inst. 1890, 37, 28.

<sup>4)</sup> Journ. Iron and Steel Inst. 1894, 45, 143.

<sup>5)</sup> Journ. Iron and Steel Inst. 1903, 64, 312.

<sup>6)</sup> Comptes rendus 1913, 156, 1240; 1913, 157, 319; Rev. Métall 1915, 12, 493.

<sup>7)</sup> Rev. Métall 1919, 16, 217.

<sup>8)</sup> Ferrum 1914, 11, 257.

<sup>9)</sup> Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. 1924, 12, 257.

<sup>10)</sup> Iron Trade Review 1917, 60, 1400.

<sup>11)</sup> Stahl und Eisen 1919, 39, 846.

<sup>12)</sup> Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. 1921, 10, 79.

Erniedrigung der magnetischen ( $\beta$ — $\alpha$ -)Umwandlung bis auf 450° C für den gesättigten Mischkristall.

P. Oberhoffer<sup>1)</sup> entwickelte aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial und unter besonderer Berücksichtigung der von Westgren auf röntgenogrammetrischem Wege festgestellten Identität der Kristallgitter von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -Eisen die Auffassung, daß die Kurvenzüge der  $\alpha$ — $\gamma$ - und der  $\gamma$ — $\delta$ -Umwandlung ineinander übergehen müßten. Danach würde das Zustandsgebiet der  $\gamma$ -Phase bei etwa 4% Silizium nicht mehr geschnitten werden und bei diesen Legierungen die  $\delta$ -Form des Eisens direkt in die  $\alpha$ -Form übergehen, wobei wegen der gleichen Kristallstruktur der beiden Eisenmodifikationen die Wärmetönung sehr klein sein müßte. Diese Hypothese von P. Oberhoffer<sup>1)</sup> wurde durch die eingehenden thermischen, magnetischen und metallographischen Untersuchungen von Wever und Giani und durch die röntgenogrammetrischen Arbeiten von G. Phragmén (1, 4) bestätigt. Während aber Oberhoffer in den  $\alpha$ - und  $\delta$ -Formen des Eisens trotz ihrer gleichen Kristallgitterstruktur noch immer zwei verschiedene, durch eine Gleichgewichtslinie gegen einander abgegrenzte Phasen erblickte, hat bereits im Jahre 1915 Gustav Tammann (2) den Fall behandelt, daß eine allotrope Umwandlung der einen Komponente durch die andere Komponente unterdrückt wird, wobei von dem Umwandlungspunkt zwei Gleichgewichtskurven ausgehen. Nach van der Waals-Kohnstamm<sup>2)</sup> gelten für diese Gleichgewichtskurven bei konstantem Druck die Beziehungen:

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_\alpha = \frac{(x_2 - x_1) \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} - (\eta_2 - \eta_1)}{(x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}\right)_T} \quad (1)$$

$$\left(\frac{dx_2}{dT}\right)_\beta = \frac{(x_2 - x_1) \frac{\partial \eta_2}{\partial x_2} - (\eta_2 - \eta_1)}{(x_2 - x_1) \left(\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2}\right)_T} \quad (2)$$

In diesen Gleichungen bedeuten  $x_1$  und  $x_2$  die Konzentrationen der koexistierenden Phasen,  $\zeta_1$  und  $\zeta_2$  ihre  $\zeta$ -Funktionen und  $\eta_1$  und  $\eta_2$  ihre Entropien. Für bestimmte Temperaturen können die Gleichgewichtslinien rückläufig werden, und die Umkehrpunkte sind durch die Gleichungen:

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1924, 44, 979; Das technische Eisen, 2. Aufl., 1925, S. 103.

<sup>2)</sup> Lehrbuch der Thermodynamik, Bd. 2, S. 79.

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_\alpha = 0 \quad (3)$$

$$\left(\frac{dx_2}{dT}\right)_\beta = 0 \quad (4)$$

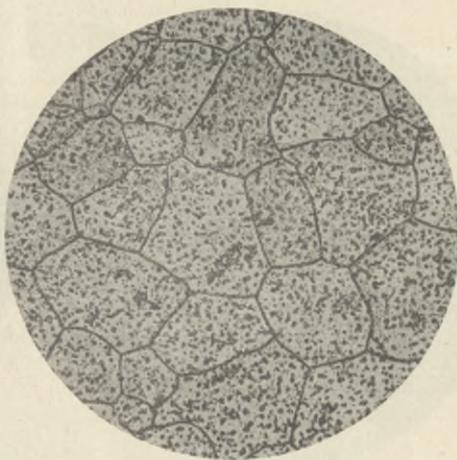
bestimmt. Weiterhin gilt für die Gleichung (1)

$$\eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1) \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} = \frac{Q}{T}, \quad (5)$$

worin  $Q$  die molekulare Lösungswärme des  $\alpha$ -Mischkristalls in einer bedeutend größeren Menge des  $\beta$ -Mischkristalls bezeichnet. Eine analoge Beziehung ist auch für die Gleichung (2) anzusetzen, und da die Nenner der Brüche (1) und (2) stets endliche Werte haben, so müssen die Lösungswärmen bei den Umkehrpunkten verschwinden. Im binären System Eisen—Silizium werden die  $\alpha$ - $\gamma$ - und  $\gamma$ - $\delta$ -Umwandlungen des Eisens durch zwei kontinuierliche Kurven miteinander verbunden sein, für welche die angeführten allgemeinen Gleichungen (1) und (2) für koexistierende Phasen gültig sind. Die Wärmetönung für die Umkehrpunkte wird Null, und Tripelpunkte sind in den Gleichgewichtskurven nicht enthalten (Abb. 37). Wever und Gianì<sup>1)</sup> konnten eine ausgezeichnete Bestätigung dieser theoretischen Ergebnisse erbringen, so daß also auch auf diese Weise die Identität des  $\alpha$ - und  $\delta$ -Eisens erwiesen wurde. In den Abb. 38, 39 und 40 sind die Gefügebilder einer Legierung mit 2,26%o Silizium bei 1390, 1265 und 800° C wiedergegeben, welche keinen Zweifel mehr darüber lassen, daß diese Legierung keiner allotropen Umwandlung mehr unterliegt, da sich die einzelnen Gefüge nur durch die Gestalt der Kornbegrenzung unterscheiden. Die  $\gamma$ -Phase des Eisens ist also vollständig unterdrückt.

Die röntgenogrammetrische Untersuchung von G. Phragmén (1) ergab bei zwei Proben das Vorhandensein von  $\alpha$ -Eisen, welches in

Abb. 38.



Gefüge einer Eisen-Silizium-Legierung mit 2,26%o Silizium bei 1390° C.

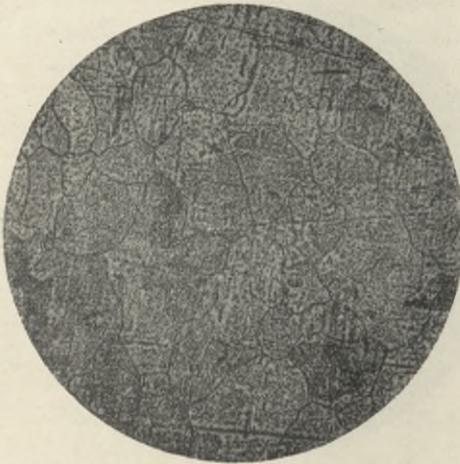
<sup>1)</sup> Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut f. Eisenforschung 1925, 7, 59.

Form von großen Körnern vorlag. Da eine  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung zu einem feinkörnigen Produkt führen müßte, ist diese ausgeschlossen. Er konnte die Hypothese Oberhoffers<sup>1)</sup> restlos bestätigen.

Die Kantenlänge des Elementarwürfels des Eisens nimmt bei Legierungen von 0—17% Silizium mit steigender Siliziummenge ab, nähert sich einem Grenzwert  $a=2,81$  A.E. und bleibt dann, wie Phragmén (2) festgestellt hat, konstant. Die Dichte sinkt dabei von 7,86 auf 6,89.

In Abb. 42 ist eine Serie von Röntgenogrammen des Systems Eisen—Silizium wiedergegeben, die einer neuen Arbeit von G. Phrag-

Abb. 39.



Gefüge einer Eisen-Silizium-Legierung mit 2,26% Silizium bei 1205° C.

Abb. 40.



Gefüge einer Eisen-Silizium-Legierung mit 2,26% Silizium bei 800° C.

mén (4) entnommen ist<sup>2)</sup>). Die Legierungen sind zwecks Erzielung scharfer Spektrallinien wiederholt umgeschmolzen worden. Die Untersuchung ergab die Existenz von drei intermediären Phasen, von welchen die  $\epsilon$ - und  $\zeta$ -Phase angenähert den Zusammensetzungen  $\text{FeSi}$  und  $\text{FeSi}_2$  entsprechen. Bezüglich der Bezeichnung der einzelnen Phasen gibt Abb. 42 den entsprechenden Aufschluß. Die Zusammensetzung der  $\vartheta$ -Phase kann nicht so sicher angegeben werden, weil sie immer in Gemeinschaft mit der  $\alpha$ -Phase vorkommt. Die Strukturen der  $\epsilon$ - und  $\zeta$ -Phase sind bereits oben angeführt worden, und Phragmén konnte ihre Richtigkeit erneut bestätigen. Auch die Struktur der  $\vartheta$ -Phase ist nicht

<sup>1)</sup> Stahl und Eisen 1924, 44, 979.

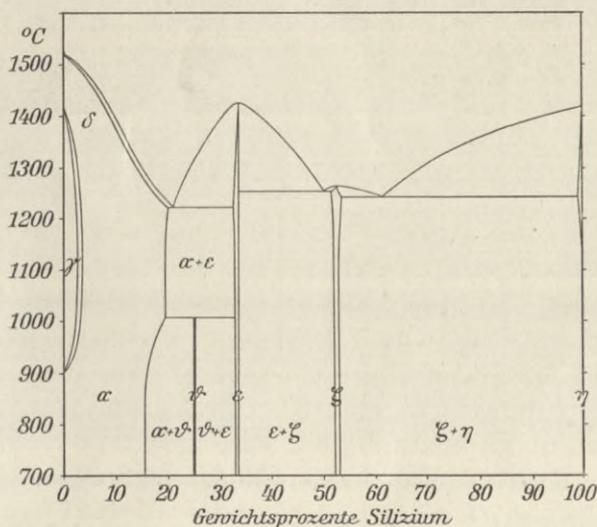
<sup>2)</sup> F. Wever, Stahl und Eisen 1927, 47, 193—195.

Tabelle 21.  
System Eisen—Silizium.

Siliziumgehalt		Phase	Kantenlänge in Å.E.	Dichte beob.	Anzahl der Atome im Elementarparallelepiped
Atomprozent	Gewichtsprozent				
0	0	$\alpha$	2,861	7,85	1,996
6,7	3,5	$\alpha$	2,857	7,67	2,009
13,1	7,1	$\alpha$	2,845	7,49	2,003
19,3	10,8	$\alpha$	2,834	7,33	2,007
23,5	13,5	$\alpha$	2,823	7,23	2,000
33,2	20,1	$\alpha$	2,815	—	—
36,3	22,4	$\alpha$	2,814	—	—
36,3	22,4	$\varepsilon$	4,479	—	—
39,7	25,0	$\alpha$	2,815	—	—
39,7	25,0	$\varepsilon$	4,480	—	—
49,96	33,6	$\varepsilon$	4,478	6,05	7,85
51,5	35,0	$\varepsilon$	4,469	—	—
58,8	42,0	$\varepsilon$	4,469	—	—
58,8	42,0	$\zeta$	2,637 5,127	—	—
66,81	50,5	$\zeta$	2,637 5,127	4,74(?)	2,84
78,6	65,0	$\zeta$	2,679 5,120	—	—
78,6	65,0	$\eta$	5,419	—	—
100	100	$\eta$	5,419	—	(8)

sichergestellt, und ebensowenig gelang es, Einkristalle herzustellen. Das Silizium tritt in den kubisch-raumzentrierten Kristallgittern der

Abb. 41.

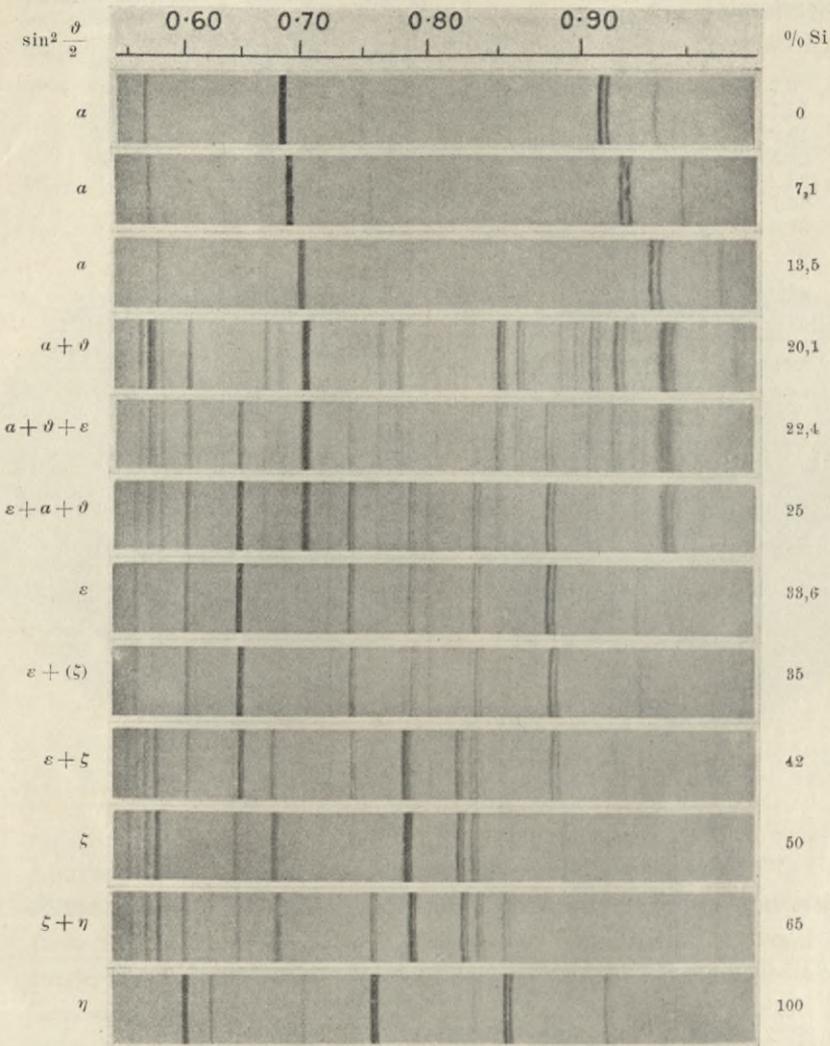


Zustandsdiagramm des Systems Eisen—Silizium.

$\alpha$ -Phase an Stelle von Eisenatomen ein. Die Einlagerung der Siliziumatome erfolgt anscheinend in regelmäßiger Weise in der Form, daß

die Siliziumatome für sich ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter mit einem doppelt so großen Parameter als dem des  $\alpha$ -Eisens bilden.

Abb. 42.



Pulverphotogramm der Eisen-Silizium-Legierungen.

Da sich die Gitterdimensionen der homogenen  $\varepsilon$ - und  $\zeta$ -Phase innerhalb des Gebietes der einzelnen Phasen merkbar ändern, kann ein beschränktes Lösungsvermögen dieser Phasen für ihre benachbarten Phasen angenommen werden. Obwohl die Verbindung  $\text{FeSi}_2$  sich nicht

in dem Bereich der  $\zeta$ -Phase befindet, meint G. Phragmén (4), daß der Begriff einer chemischen Verbindung nicht allzuweit ausgedehnt wird, wenn er die  $\zeta$ -Phase als aus der Verbindung  $\text{FeSi}_2$  bestehend betrachtet und dabei die Annahme macht, daß diese Verbindung nur dann stabil ist, wenn ein Teil der Eisenatome durch Siliziumatome vertreten ist. Eine Lösung der bestehenden Schwierigkeiten, die wirklich befriedigen würde, steht noch immer aus. Aus dem Ergebnis, daß sich der Gitterparameter der  $\eta$ -Phase innerhalb der Fehlergrenzen nicht ändert, darf man schließen, daß eine merkliche Löslichkeit von Eisen in Silizium nicht vorhanden ist. Bezüglich der  $\vartheta$ -Phase sei noch erwähnt, daß keine experimentelle Beobachtung der Annahme widerspricht, daß die  $\vartheta$ -Phase mit der Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$  identisch ist. Die Oberhoffersche Hypothese konnte erneut bestätigt werden.

#### System Eisen—Silizium—Kohlenstoff.

Das ternäre System Eisen—Silizium—Kohlenstoff ist von großer technischer Bedeutung und ist nach gewöhnlichen Verfahren von Gontermann<sup>1)</sup>, Wüst und Petersen<sup>2)</sup> und von Honda und Murakami<sup>3)</sup> untersucht worden. Die letztgenannten Forscher fassen die Ergebnisse der thermischen, magnetischen und mikrographischen Untersuchungen zusammen. Bei den Eisen—Silizium—Kohlenstofflegierungen, die weniger als 30% Silizium und 4% Kohlenstoff enthalten, tritt eine ziemlich unbeständige, sich unter Ausscheidung von Graphit zersetzende Doppelverbindung auf, die wahrscheinlich aus einem Eisensilizid und Zementit gebildet ist. Reiner Zementit wurde auch bei Siliziumgehalten unter 5,5% beobachtet. Zementit bildet mit der Doppelverbindung bei gewöhnlicher Temperatur keine feste Lösung. Die Löslichkeit des Zementits bzw. der Doppelverbindung nimmt mit steigendem Siliziumgehalt ab und beträgt beispielsweise in Legierungen mit mehr als 10% Silizium bei 1500° C etwa 0,3%. Beim Abkühlen der Schmelze bildet sich zuerst ein Silizium-Austenit oder Silizium-Karbid, das sich leicht unter Graphitabscheidung zersetzt. Diese beiden besitzen bei einer bestimmten Temperatur ein Eutektikum, wenn der Gehalt an Silizium und Kohlenstoff eine bestimmte Grenze überschreitet. Der eutektische Punkt steigt mit zunehmendem Gehalt an Silizium von 1130° auf 1200° C, wobei gleichzeitig der Kohlenstoffgehalt von

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1908. **59**, 373.

<sup>2)</sup> Metallurgie 1906, **3**, 811.

<sup>3)</sup> Sc. Rep. Tohoku Univ. 1924, **12**, 257—287.

4,3 auf 0% sinkt. Die beiden Umwandlungspunkte  $A_1$  und  $A_3$  verschieben sich mit zunehmenden Gehalten an Silizium zu höheren Temperaturen und die  $A_2$ -Umwandlung zu niedrigeren Temperaturen, so daß diese Umwandlung sich bei niedrigerer Temperatur vollziehen kann, falls der Gehalt an Silizium eine bestimmte Menge übersteigt. Der Graphit, der sich in diesem ternären System ausscheidet, wird nicht primär aus der Schmelze oder dem Austenit gebildet, sondern entsteht sekundär wahrscheinlich unter katalytischer Einwirkung von Gasen aus dem abgeschiedenen Karbid. Nur dadurch, daß das zuerst abgeschiedene Siliziumkarbid leicht zersetzlich ist, Silizium die Löslichkeit der Schmelze oder des Austenits für Kohlenstoff vermindert und die eutektoide Temperatur erhöht, ist die Leichtigkeit der Entstehung des Graphits bedingt. Mit wachsendem Gehalt an Silizium und abnehmender Geschwindigkeit der Abkühlung vermehrt sich die Graphitbildung. Eine feste Lösung, deren magnetische Umwandlung bei 550—450° C eintritt, welche Silizid und Karbid enthält und sich leicht in Siliziumferrit und Graphit zersetzt, entsteht bei rascher Abkühlung.

### Spezialstähle.

Die technisch sehr wichtigen Nickel-Stähle sind von W. Guertler und G. Tammann u. a. untersucht worden. Die röntgenographischen Untersuchungen dieser Stähle durch Westgren (2), Westgren und Lindh, Westgren und Phragmén (4, 6), sowie F. Wever (1) sind bereits behandelt worden (Tabelle 12).

Abgesehen von Schwefel und Phosphor, welche man möglichst zu entfernen trachtet, sind in den verschiedenen Stahlsorten neben den bereits erwähnten Zusatzstoffen, wie Silizium und Nickel, noch Mangan und bei den Spezialstählen Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadin zu nennen. Soweit diese Stahlsorten röntgenographisch untersucht worden sind, wurden die Ergebnisse oben behandelt. Die Manganstähle sind von Jeffries und Bain, Westgren (2, 3, 4), Westgren und Lindh, Wever (1) und von Wever und Rütten röntgenographischen Untersuchungen unterzogen worden (Tabellen 12 und 13). Die Struktur der Chrom-Nickel-Stähle (Tabelle 12) hat ebenfalls Wever (1) untersucht und die Röntgenographie der sog. Schnelldrehstähle haben Bain und Jeffries, sowie Westgren und Lindh ausgeführt.

Angaben über röntgenographische Untersuchungen von metallischem Chrom finden sich bei A. W. Hull (3), R. A. Patter-

son, A. J. Bradley und E. F. Ollard und bei A. Westgren und G. Phragmén (12). Die Röntgenogramme ergaben ein kubisch-raumzentriertes Kristallgitter, dessen Kantenlänge von Hull (3) zu 2,895 Å E., von Patterson zu 2,873 Å.E. ermittelt wurde. Bradley und Ollard fanden bei der röntgenographischen Untersuchung eines nach einer besonderen Methode hergestellten Chroms, daß es aus zwei allotropen Modifikationen bestehen soll. Neben einer kleinen Menge der normalen Modifikation mit kubisch-raumzentriertem Gitter stellten sie eine bisher nicht beschriebene Modifikation fest, deren Atome auf zwei hexagonalen Raumgittern lagen und fast die hexagonal dichtest gepackte Struktur bildeten. Für das Achsenverhältnis dieser Modifikation fanden sie 1,625 und der Abstand zweier benachbarter Atomzentren wurde zu 2,714 Å.E. und 2,705 Å.E. ermittelt.

Die Röntgenanalyse eines kohlenstofffreien Chroms ergab nach A. Westgren und G. Phragmén (12) für die Kantenlänge den Wert von 2,881 Å.E. Dieselben Autoren fanden bei einem von Kahlbaum bezogenen, ganz reinen, kristallisierten Chrom eine Kantenlänge von

$$a = 2,878 \pm 0,003 \text{ Å.E.}$$

Die röntgenographisch ermittelte Dichte beträgt 7,20 und der aus anderen Untersuchungsmethoden folgende Wert ist 7,17. Da Chrom ein kubisch-raumzentriertes Kristallgitter besitzt, sind die Atomlagen:

$$\text{Basis: } 2 \text{ Cr} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Jedes Atom hat acht Nachbaratome im Abstände von 2,49 Å.E. in Würfelanordnung um sich.

Die Kristallstruktur und die Gitterdimensionen von Wolfram haben W. P. Davey (1, 2, 3, 4), A. E. van Arkel (2), sowie A. Westgren und G. Phragmén (7) mittels der Röntgenanalyse ermittelt.

Eine Präzisionsbestimmung von W. P. Davey (1) ergab, daß Wolfram ein kubisch-raumzentriertes Kristallgitter besitzt, dessen Kantenlänge

$$a = 3,157 \text{ Å.E.}$$

beträgt. Denselben Wert fanden auch A. Westgren und G. Phragmén (7), sowie A. E. van Arkel (2).

Die Röntgenanalyse von Vanadin, die durch A. W. Hull (4) vorgenommen wurde, ergab, daß es ebenfalls ein kubisch-raum-

zentriertes Kristallgitter besitzt. Die Kantenlänge des Elementarwürfels wurde zu

$$a = 3,04 \text{ \AA.E.}$$

ermittelt.

Diese Zusätze von Chrom, Nickel, Vanadin, Wolfram und Molybdän bewirken, daß ihr Eintreten in den Martensit einen ähnlichen Einfluß ausübt, wie eine Vergrößerung der Karbidkonzentration, oder mit anderen Worten, sie erhöhen die Härte des Materials. Das Wertvolle dabei ist jedoch, daß die entstandenen Spezialstähle nicht spröde sind, und gerade hierdurch und durch noch andere mechanische Eigenschaften sind sie den reinen Eisenkohlenstofflegierungen weit überlegen. Von besonderer Bedeutung bei diesen ternären und quaternären Stählen ist die sehr große Langsamkeit, mit welcher in ihnen Gleichgewichtsumwandlungen bei Veränderung der äußeren Bedingungen vor sich gehen. Die Schnelldrehstähle sind deshalb als Werkzeugstähle von so großem Vorteil, weil sie trotz der bei ihrer Verwendung eintretenden Erhitzung ihre Härte nicht verlieren. Dies hat seinen Grund darin, daß durch den Zusatz von Wolfram und Chrom die Abscheidung des Zementits aus der festen Lösung so außerordentlich erschwert ist, daß die Umwandlung beim Temperaturabfall in die perlitische Form praktisch überhaupt nicht eintreten kann.

Die binären Systeme von Eisen mit Kobalt, Nickel, Mangan oder Molybdän sind teilweise auch röntgenographisch erforscht worden.

#### System Eisen—Kobalt.

Das reine Kobalt zeigt nach den Untersuchungen von M. R. Andrews (1, 2), A. W. Hull (3), H. Kahler sowie H. Masumoto zwei verschiedene Kristallgitterstrukturen. Durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, der Wärmeausdehnung sowie durch thermische und magnetische Untersuchungen konnte Masumoto feststellen, daß Kobalt außer seinem magnetischen noch einen anderen Umwandlungspunkt besitzt, der beim Erhitzen bei  $477^{\circ}\text{C}$  und beim Abkühlen bei  $403^{\circ}\text{C}$  liegen soll. Dieser Umwandlungspunkt wird durch einen Zusatz von Nickel oder von Eisen erniedrigt und sinkt bei einem Eisen-gehalt von etwa 5% bereits bis auf  $0^{\circ}\text{C}$ .

$\alpha$ -Kobalt besitzt ein hexagonales Kristallgitter mit den Kantenlängen

$$a = 2,514 \text{ \AA.E.}$$

$$c = 4,098 \text{ \AA.E.}$$

$$c/a = 1,63$$

und 2 Atomen im Elementarkörper. Die Atomlagen sind (000) und  $\left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}\right)$ .

$\beta$ -Kobalt hat ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter mit der Würfelkantenlänge

$$a = 3,55 \text{ \AA.E.}$$

und 4 Atomen im Elementarwürfel. Die  $\beta$ -Form tritt oberhalb des Umwandlungspunktes auf.

Das Zustandsdiagramm der Eisen-Kobalt-Legierungen wurde von W. Guertler und G. Tammann<sup>1)</sup>, R. Ruer und K. Klaneko<sup>2)</sup>, sowie R. Ruer und R. Klesper ausgearbeitet. Kobalt und Eisen bilden danach eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen.

Die Kristallstruktur des Systems Kobalt—Eisen wurde röntgenographisch von M. R. Andrews (1, 2) untersucht. Die von ihm aufgenommenen Röntgenogramme zeigen bei einem Gehalt von

- 0—80 % Kobalt: Kubisch-raumzentrierte Gitterstruktur,
- 80—85 % Kobalt: Kubisch-raumzentrierte und flächenzentrierte Gitterstruktur,
- 85 % Kobalt: Kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur,
- 98 % Kobalt: Größtenteils kubisch-flächenzentrierte und Spuren von hexagonaler Gitterstruktur,
- 100 % Kobalt: Beide Formen von 98 % nebeneinander ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Kobalt).

Eine genaue, eingehende Untersuchung steht noch aus. Daß die Verhältnisse nicht so einfach bei diesem System sind, darauf weisen die Ergebnisse einer von A. Schulze (1, 2, 5) vorgenommenen Messungsreihe über die elektrische Leitfähigkeit und thermische Ausdehnung hin. Aus seinen Beobachtungen folgt, daß die drei Verbindungen  $\text{Fe}_2\text{Co}$ ,  $\text{FeCo}$  und  $\text{FeCo}_2$  bestehen dürften, die untereinander und mit den reinen Legierungskomponenten vollständige Mischkristallreihen bilden.

#### System Eisen—Nickel.

Die magnetischen Untersuchungen des Nickels haben ergeben, daß das Nickel bei etwa 350° C eine magnetische Umwandlung erleidet, die sich durch einen nahezu vollständigen Verlust der magnetischen Permeabilität kennzeichnet und mit einer Änderung seiner

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 1905, 45, 205.

<sup>2)</sup> Ferrum 1911, 2, 33.

physikalischen Eigenschaften verknüpft ist<sup>1)</sup>. So zeigt die Kurve des elektrischen Widerstandes einen stark ausgeprägten Knick im Bereiche des Umwandlungspunktes; die Kurve der thermischen Leitfähigkeit fällt unterhalb des Umwandlungspunktes mit steigender Temperatur steil ab und steigt oberhalb des Umwandlungspunktes wieder an.

Die Frage, ob die magnetische Umwandlung des Nickels mit einer Änderung der Raumgitterstruktur verbunden ist, wurde mittels röntgenographischer Untersuchungen zu beantworten gesucht. Röntgenanalysen von Nickel wurden von A. W. Hull (3), H. Bohlin, L. W. Mc Keehan (1, 2), W. P. Davey (2, 3, 4), A. Osawa (2, 3), S. Holgersson, H. Lange, A. Sacklowski, F. Wever (12) und von F. Wever und P. Rütten ausgeführt.

Von A. W. Hull (2) wurden Feilspäne von besonders gereinigtem Nickel, das im Vakuum umgeschmolzen worden war, untersucht. Er fand ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit einer Kantenlänge von 2,76 Å.E. Weitere Proben waren ein dicker elektrolytischer Niederschlag und ein Nickel unbekanntes Ursprungs. Die Probe von Elektrolytnickel ergab ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit der Kantenlänge von 3,52 Å.E., und die Nickelprobe von unbekanntem Ursprung wies beide Gitter nebeneinander auf. Nach diesen Ergebnissen müßte Nickel somit schon bei gewöhnlicher Temperatur aus zwei verschiedenen Modifikationen bestehen. Dafür fehlt aber jede Erklärung, und man könnte höchstens vermuten, daß eventuell eine unterkühlte  $\beta$ -Form in der einen Probe vorhanden gewesen wäre. Von Hull (2) wurde aber selbst darauf verwiesen, daß die Beziehungen der magnetischen und mechanischen Eigenschaften zu den beobachteten zwei Formen des Nickels unbekannt seien und daß seine Versuchsergebnisse nur vorläufige Resultate sind.

Die Lösung der Frage nach der Existenz zweier verschiedener Modifikationen von Nickel wurde von F. Wever (12) erbracht. Zur Untersuchung wurden reinstes Nickelpulver „Kahlbaum“ und technische Nickelsorten verwendet. Die Proben wurden bei gewöhnlicher Temperatur und ein Nickeldraht bei 400° und 650° C durchstrahlt. Die Untersuchungen ergaben, daß Nickel ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter besitzt, dessen Kantenlänge

$$a = 3,519 \text{ Å.E.}$$

beträgt und welches 4 Atome in der Basis enthält. Eine allotrope

<sup>1)</sup> M. Werner, Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1913, 83, 275.

Modifikation des Nickels —  $\beta$ -Nickel — existiert nicht, sondern es ist auch bei höheren Temperaturen ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter vorhanden, dessen vergrößerte Gitterparameter der thermischen Ausdehnung entsprechen. Denselben Wert der Gitterdimensionen fanden auch H. Lange sowie S. Holgersson. Es liegt also bei der magnetischen Umwandlung des Nickels eine weitgehende Ähnlichkeit mit Eisen vor. Das sogenannte  $\beta$ -Nickel kann ebenso wenig wie das sogenannte  $\beta$ -Eisen als allotrope Modifikation betrachtet werden.

Die Untersuchungen der Nickel-Eisen-Legierungen von Guertler und Tammann<sup>1)</sup> sowie von Ruer und Schütz<sup>2)</sup> ergaben, daß Nickel und Eisen bei der Kristallisation aus dem Schmelzfluß eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden sollen. In den festen Lösungen treten Umwandlungen auf. Die magnetische Untersuchung zeigte, daß, je nachdem das Verschwinden des Magnetismus beim Erhitzen und sein Wiederauftreten beim Erkalten bei etwa derselben oder bei sehr verschiedener Temperatur eintritt, man zwischen reversiblen und irreversiblen Legierungen unterscheiden kann. Aus dem Minimum der Schmelzkurve und aus dem Maximum der reversiblen magnetischen Umwandlung bei der gleichen Konzentration könnte man vermuten, daß die Verbindung  $\text{Fe}_2\text{Ni}$  existiert. Die Leitfähigkeitsmessungen und von A. Schulze (5) vorgenommene Messungen der thermischen Ausdehnung lieferten ebenfalls Anzeichen, die für die Existenz dieser Verbindung sprechen.

Röntgenographisch sind die Nickel-Eisen-Legierungen von R. M. Andrews (1, 2), F. Kirchner, L. W. Mc Keehan (1, 2), H. S. Rawdon und F. Sillers, A. Osawa (1, 2, 3), R. Forster und F. C. Blake, J. Lord und A. E. Foeke untersucht worden. M. R. Andrews fand, daß Legierungen bis 25 % kubisch-raumzentrierte, von 25—30 % raumzentrierte neben flächenzentrierten Kristallgitter und Legierungen mit mehr als 30 % Nickel nur flächenzentrierte Kristallgitter aufweisen. Ein Wechsel in der Gitterstruktur zwischen 34 und 35 % Nickel, was einer eventuell existierenden Verbindung  $\text{Fe}_2\text{Ni}$  mit 34,45 % Nickel entsprechen würde, konnte nicht aufgefunden werden. Ein Vergleich dieser röntgenographischen Ergebnisse mit dem Zustandsdiagramm zeigt eine gute Übereinstimmung. Mc Keehan (1, 2) hat 14 verschiedene Legierungen untersucht und die Angaben von Andrews bestätigt. Der Gitterparameter der Legierungen bis 25 % Nickel-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1905, 45, 205.

<sup>2)</sup> Metallurgie 1910, 7, 415.

gehalt nimmt von 2,872 Å.E. bis 2,89 Å.E. zu, während für die Legierungen mit mehr als 30 % Nickel dieser Wert von 3,60 bis 3,51 Å.E. abfällt. Durch Kaltbearbeitung wird der Gitterparameter vergrößert.

Die Untersuchungen von Osawa, dessen Zahlenwerte in Tabelle 22 wiedergegeben sind, ergaben, daß Legierungen im geglühten Zustand bis zu einem Gehalt von 25 % Nickel und nach Behandlung mit flüssiger Luft bis zu 28 % Nickel das kubisch-raumzentrierte Kristallgitter des  $\alpha$ -Eisens aufweisen. Bei Nickelgehalten von 25—33 bzw. 28—34 % tritt neben dem Gitter des  $\alpha$ -Eisens das kubisch-flächenzentrierte Raumgitter des  $\gamma$ -Eisens und des Nickels auf. Dieses Raumgitter ist bei Nickelgehalten von mehr als 33 bzw. 34 % nur noch allein vorhanden. Die Gitterparameter steigen für beide Raumgitter nahezu linear mit der Konzentration an.

Eine elektrolytisch hergestellte Nickel-Eisen-Legierung mit einem Nickelgehalt von 78 %, die sich durch hohe Anfangspermeabilität auszeichnet und als „Permalloy“ bekannt ist, wurde von R. Forster durchstrahlt, der ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter mit einer Kantenlänge von 3,56 Å.E. feststellte. Von F. C. Blake, J. Lord und A. E. Focke wurde durch röntgenographische Untersuchung ebenfalls festgestellt, daß das Eisen das Nickelgitter bis zu einem Gehalt von 74 Gewichtsprozenten Eisen verzerrt. Das flächenzentrierte Eisen —  $\gamma$ -Eisen — ist aber nur bei hohen Temperaturen stabil, so daß bei gewöhnlicher Temperatur das meiste Eisen aus der festen Lösung ausfällt. Es besteht wohl eine vollständige Mischbarkeit, aber eine Überlappung zwischen den Gebieten des verzerrten flächenzentrierten Nickel-Eisens und des raumzentrierten Nickel-Eisens.

Die röntgenographischen Ergebnisse haben die nach anderen Untersuchungsmethoden vermutete einfache Substitution der Nickel- und Eisenatome bestätigt. Da das Raumgitter des  $\alpha$ -Eisens und das an ihm reichen Eisen-Nickel-Mischkristalls raumzentriert ist und das Raumgitter des Nickels und des nickelreichen Mischkristalls flächenzentriert ist, so ist die Existenz einer lückenlosen Mischkristallreihe zwischen  $\alpha$ -Eisen und Nickel nicht zu erwarten, womit auch die Bestimmungen der Umwandlungskurven, die den Verlust des Ferromagnetismus beschreiben, in Einklang stehen. Wie bereits erwähnt wurde, hat man hier zwischen reversiblen und irreversiblen Legierungen zu unterscheiden, wobei die eisenreichen Legierungen die irreversiblen und die nickelreichen die reversiblen sind. Es steht in vollständiger Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm, daß  $\gamma$ -Eisen und Nickel eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden.

Tabelle 22.  
System Nickel-Eisen.

Analyse			Bei 1150° C gegläht		In flüssiger Luft abgekühlt	
Nickel %	Kohlenstoff %	Eisen %	a in Å.E.		a in Å.E.	
			kubisch- raum- zentriert	kubisch- flächen- zentriert	kubisch- raum- zentriert	kubisch- flächen- zentriert
0	—	—	2,865	—	2,865	—
5,21	Spuren	94,72	2,866	—	2,865	—
6,70	0,057	93,23	2,870	—	2,870	—
14,41	Spuren	85,51	2,871	—	2,872	—
22,13	0,023	77,80	2,873	—	2,874	—
27,07	Spuren	72,86	2,876	schwach	2,874	—
25,79	—	74,14	2,873	"	2,875	—
29,00	0,021	70,93	2,877	3,600	2,879	—
27,66	—	72,27	2,875	3,590	2,878	schwach
29,98	0,008	70,00	2,879	3,600	1,878	"
30,39	—	69,54	2,877	3,606	2,876	"
34,42	0,067	65,51	2,877	3,596	2,875	"
31,55	—	68,33	2,875	3,596	k,872	3,598
32,64	0,051	67,29	schwach	3,597	2,874	3,599
35,27	—	64,66	"	3,597	schwach	3,598
35,25	—	64,68	"	3,596	"	3,595
41,21	Spuren	58,72	"	3,595	"	3,596
41,33	—	58,60	"	3,592	"	3,593
52,96	0,019	46,97	"	3,589	"	3,587
57,46	—	42,47	"	3,584	"	3,584
63,94	—	35,99	"	3,582	"	3,584
65,75	—	34,18	"	3,576	"	3,578
73,48	Spuren	26,45	"	3,568	"	3,568
78,12	—	21,81	"	3,561	"	3,560
82,25	—	17,68	"	3,551	"	3,550
85,58	—	14,35	"	3,549	"	3,548
91,00	Spuren	8,93	"	3,543	"	3,544
96,16	—	3,74	"	3,540	"	3,540
100	—	—	"	3,538	"	3,538

Eine eindeutige Beziehung zwischen Gitterstruktur und Magnetismus der Legierungen ist bisher nicht festzustellen gewesen.

Der Zusatz von Nickel zu Eisen verursacht eine Erniedrigung des magnetischen Umwandlungspunktes von Eisen, und zwar wird die Temperatur, bei welcher während der Abkühlung der Magnetismus wieder auftritt, stärker heruntergedrückt als die Temperatur, bei der während der Erhitzung der Verlust des Magnetismus erfolgt.

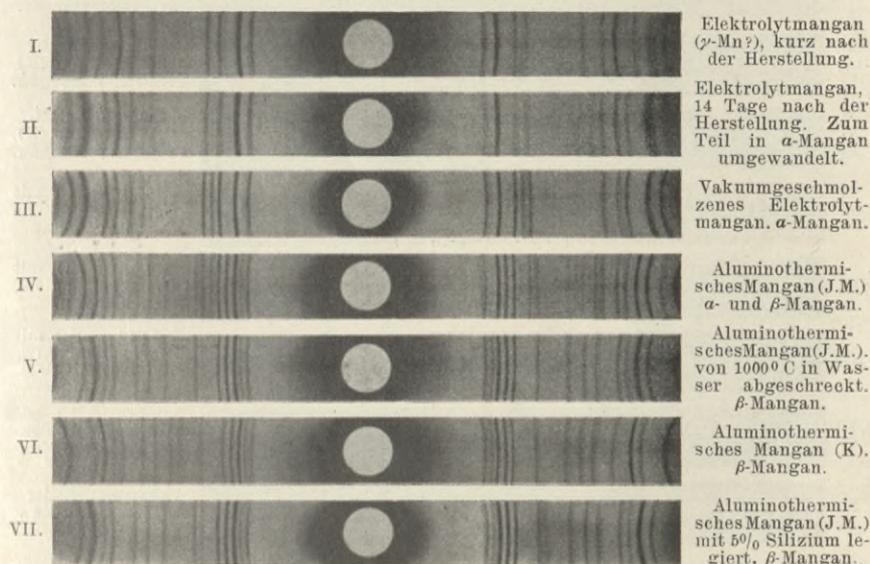
## System Eisen—Mangan.

Die Versuche zur Bestimmung der Kristallstruktur des Mangans blieben einige Zeit erfolglos. Es konnte nur der Schluß gezogen werden, daß das Mangan eine komplizierte Kristallstruktur besitzen muß. Später wurde auch festgestellt, daß das Mangan in verschiedenen allotropen Modifikationen vorkommt. In seinen Strukturuntersuchungen verschiedener Substanzen mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens hatte S. v. Olshausen auch von Mangan röntgenogrammetrische Aufnahmen hergestellt und festgestellt, daß es kubische Kristallstruktur mit einer Würfelkante  $a = 6,290 \text{ \AA.E.}$  aufweist und 20 Atome im Elementarparallelepiped besitzt. Diese Feststellung stand jedoch nicht in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungsergebnissen. Die Allotropie des Mangans hat A. J. Bradley untersucht und gefunden, daß drei Modifikationen des Mangans existieren. Es wurden nach mehrmaligem je 24stündigem Erhitzen in Temperaturintervallen von je 100 bis zu  $1000^\circ \text{C}$  von der abgeschreckten Probe Röntgenogramme aufgenommen. Als Umwandlungspunkte wurden die Temperaturen von  $650^\circ \text{C}$  und  $850^\circ \text{C}$  festgestellt. Für elektrolytisch hergestelltes Mangan ergab sich ein flächenzentriertes tetragonales Kristallgitter mit den Kantenlängen  $a = 3,764 \text{ \AA.E.}$ ,  $c = 3,556 \text{ \AA.E.}$  und dem Verhältnis  $c/a = 0,9445$ . Mit vier Atomen im Elementarparallelepiped erhält man für die Dichte den Wert von 7,21.

Eine eingehende Untersuchung der Kristallstruktur des Mangans und von Manganlegierungen haben A. Westgren und G. Phragmén (5) ausgeführt. Aus den in Abbildung 43 wiedergegebenen Debye-Scherrer-Diagrammen ersieht man, daß drei verschiedene Modifikationen vorkommen, welche in einigen Proben rein, in anderen gemischt vorhanden sind. Das frisch abgeschiedene, auf elektrolytischem Wege hergestellte Mangan wurde zur Untersuchung in Form von dünnen Blechen verwendet. Es erwies sich als ein verhältnismäßig duktiles Metall. Das erhaltene Röntgenogramm zeigt einen ganz einfachen Aufbau. Das Aussehen dieser Bleche änderte sich aber nach einiger Zeit und sie waren dann sehr spröde und leicht zerbrechlich geworden. Es hatte dies seine Ursache in einer teilweisen Modifikationsänderung der Kristalle, die durch das Auftreten von neuen Linien im Debye-Scherrer-Photogramm nachgewiesen werden konnte. Wenn das Elektrolytmangan im Vakuum umgeschmolzen wurde, verwandelte es sich in ein sehr sprödes, leicht pulverisierbares Metall, dessen Röntgenogramm mit demjenigen der „gealterten“

Bleche übereinstimmte. Das Elektrolytmangan —  $\gamma$ -Mangan — ist also bei gewöhnlicher Temperatur nicht stabil. Das Röntgenogramm (Abb. 43) des  $\gamma$ -Mangans hat ein flächenzentriertes tetragonales Raumbgitter ergeben. Die Daten des Röntgenogramms sind in Tabelle 23 zusammengestellt. Als Strahlung wurde

Abb. 43.



Pulverphotogramme verschiedener Manganpräparate.  
Länge der Originalfilme: 15,3 cm.

Cr-K-Strahlung verwendet. Die quadratische Form für das flächenzentrierte tetragonale Kristallgitter des  $\gamma$ -Mangans ist für  $K_{\alpha}$ -Strahlung

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,0919 (h_1^2 + h_2^2) + 0,1045 h_3^2$$

und für  $K_{\beta}$ -Strahlung

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,0759 (h_1^2 + h_2^2) + 0,0869 h_3^2.$$

Die Kantenlängen des tetragonalen Elementarparallelepipeds sind nach Westgren und Phragmén (5)

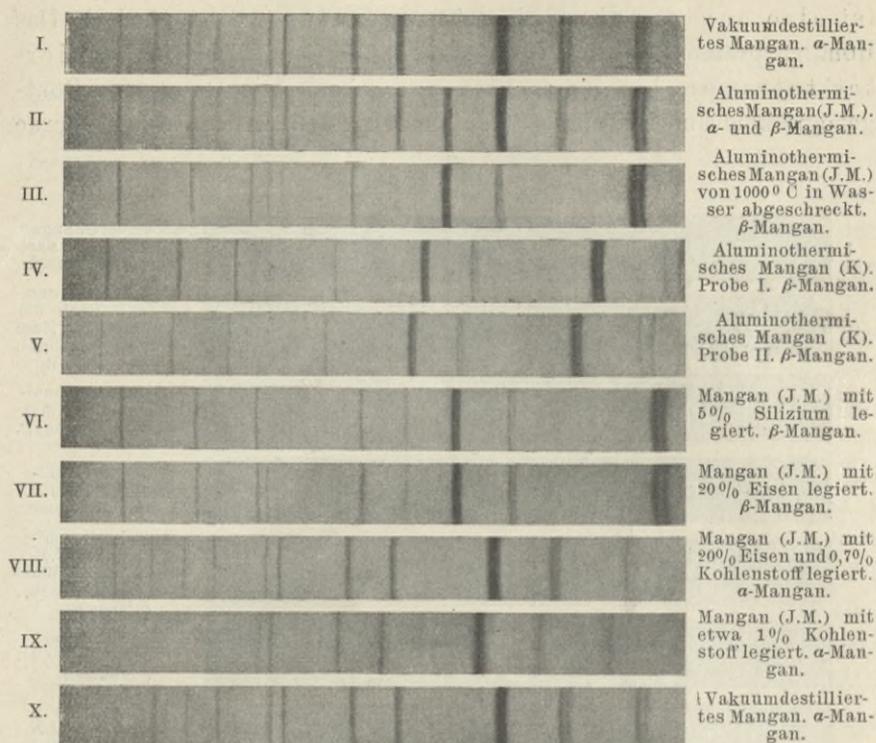
$\gamma$ -Mangan

$$a = 3,774 \pm 0,003 \text{ \AA. E.}$$

$$c = 3,533 \pm 0,003 \text{ \AA. E.}$$

$$c/a = 0,937.$$

Abb. 44.



Pulverphotogramme verschiedener Manganpräparate.

Tabelle 23.

Photogramm des Elektrolytmangans ( $\gamma$ -Mangan).

Intensität beobachtet	$h_1 h_2 h_3$	Strahlung	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ beobachtet	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berechnet
m.	1 1 1	$\beta$	0,2395	0,239
st.	1 1 1	$\alpha$	0,289	0,288
s.	2 0 0	$\beta$	0,302	0,304
s.	0 0 2	$\beta$	0,3475	0,348
m.	2 0 0	$\alpha$	0,3675	0,368
m.	0 0 2	$\alpha$	0,418	0,418
s.s.	2 2 0	$\beta$	0,609	0,607
s.	2 0 2	$\beta$	0,651	0,651
m.	2 2 0	$\alpha$	0,735	0,735
st.	2 0 2	$\alpha$	0,786	0,786
s.	1 3 1	$\beta$	0,848	0,846
s.	1 1 3	$\beta$	0,933	0,934
s.	2 2 2	$\beta$	0,957	0,954

$$\text{Basis: 4 Mn} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Jedes Atom hat 8 Nachbaratome im Abstand von 2,66 Å.E. und 4 weitere Nachbaratome in der Basisebene im Abstand von 2,52 Å.E. Die aus dieser Struktur errechnete Dichte ist 7,21. Man könnte nun den Einwand erheben, daß das Elektrolytmangan ein Hydrid wäre. Da aber der aus der Struktur folgende Wert für die Dichte derselbe ist, wie derjenige von  $\alpha$ -Mangan, so spricht dies dafür, daß das Elektrolytmangan kein Hydrid ist. Eine weitere Stütze für die aus dem Röntgenogramm erschlossene Gitterstruktur des  $\gamma$ -Mangans ist auch die Ähnlichkeit mit der Kristallstruktur des  $\gamma$ -Eisens.

Das  $\alpha$ -Mangan scheint die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation des Mangans zu sein. Vakuumgeschmolzenes Elektrolytmangan und aluminothermisches Mangan mit 99,5 % Mangangehalt lieferten übereinstimmende Röntgenogramme einer zweiten Modifikation des Mangans, die als  $\alpha$ -Mangan bezeichnet wird. Die Röntgenogramme des  $\alpha$ -Mangans sind in den Abbildungen 43 und 44 wiedergegeben. Die Photogramme der letzteren Abbildung sind nach dem Seemann-Bohlin'schen Fokussierungsprinzip aufgenommen. In Tabelle 24 sind die durch Auswertung des Röntgenogramms der Abbildung 44 erhaltenen Werte zusammengestellt. Es bedeuten  $\Sigma h^2$  die Indizesquadratsummen,  $\vartheta$  der Abbeugungswinkel, und die Wellenlängen der verwendeten Cr-K-Strahlung waren

$$K_{\alpha_1} = 2285 \text{ X.E.}$$

$$K_{\alpha_2} = 2289 \text{ X.E.}$$

$$K_{\beta} = 2080 \text{ X.E.}$$

wobei das Zeichen X.E. die X-Einheit der Röntgenwellenlängen bezeichnet:

$$1 \text{ X.E.} = 10^{-11} \text{ cm.}$$

Bei der Untersuchung von technischem Mangan, welches mit geringen Mengen anderer Metalle legiert war, wurde eine dritte Modifikation des Mangans — das  $\beta$ -Mangan — aufgefunden. Das Röntgenogramm dieses technischen Mangans — als Mangan (J.M.) in Abbildung 43 bezeichnet — zeigte neben den Linien des  $\alpha$ -Mangans auch die des  $\beta$ -Mangans. Die Aufnahme einer solchen auf 1000° C erhitzten und dann in Wasser abgeschreckten Probe ergab nur mehr

Tabelle 24.  
Röntgenogramm von vakuumdestilliertem ( $\alpha$ -) Mangan.

Intensität	$\Sigma h^2$	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$
s.	6	$\alpha$	0,099	0,01650
s.	8	$\alpha$	0,1315	0,01644
s. s.	10	$\alpha$	0,1645	0,01645
s.	12	$\alpha$	0,1985	0,01654
s.	13	$\alpha$	0,214	0,01646
s.	16	$\beta$	0,219	0,01369
s.	14	$\alpha$	0,231	0,01650
m.	18	$\beta$	0,2465	0,01370
s.	16	$\alpha$	0,264	0,01650
st.	18	$\alpha$	0,297	0,01650
s. s.	22	$\beta$	0,3015	0,01370
s. s.	24	$\beta$	0,329	0,01371
s.	26	$\beta$	0,356	0,01369
st.	22	$\alpha$	0,362	0,01645
m.	24	$\alpha$	0,396	0,01650
st.	26	$\alpha$	0,430	0,01654
s.	30	$\alpha$	0,496	0,01653
s.	34	$\alpha$	0,5615	0,01651
s.	36	$\alpha_1$	0,5935	0,01649
s.	36	$\alpha_2$	0,5945	0,01651
s.	38	$\alpha_1$	0,6255	0,01646
s. s.	38	$\alpha_2$	0,6275	0,01651
s.	48	$\beta$	0,6565	0,01367
s.	50	$\beta$	0,6845	0,01369
m.	44	$\alpha_1$	0,727	0,01652
s.	44	$\alpha_2$	0,7295	0,01658
st.	54	$\beta$	0,7395	0,01369
s.	46	$\alpha_1$	0,760	0,01652
s. s.	46	$\alpha_2$	0,763	0,01659
s.	56	$\beta$	0,767	0,01369
st.	48	$\alpha_1$	0,792	0,01650
m.	48	$\alpha_2$	0,795	0,01656
st.	50	$\alpha_1$	0,825	0,01650
m.	50	$\alpha_2$	0,828	0,01656
s.	62	$\beta$	0,8485	0,01368
s. st.	54	$\alpha_1$	0,891	0,01650
st.	54	$\alpha_2$	0,894	0,01656
st.	56	$\alpha_1$	0,924	0,01650
m.	56	$\alpha_2$	0,9275	0,01656
m.	58	$\alpha_1$	0,958	0,01652
s.	58	$\alpha_2$	0,961	0,01657

Cr-K-Strahlung:  $\alpha = 2287$  X.E.

$\alpha_1 = 2285$  X.E.

$\alpha_2 = 2289$  X.E.

$\beta = 2080$  X.E.

die Interferenzlinien des  $\beta$ -Mangans, während diejenigen des  $\alpha$ -Mangans verschwunden waren. Das  $\beta$ -Mangan ist daher wahrscheinlich eine bei höherer Temperatur beständige Modifikation des Mangans, welche bei geringen Gehalten an anderen Metallen bis zu gewöhnlicher Temperatur leicht unterkühlt werden kann. Die Auswertung der Röntgenaufnahme des nicht abgeschreckten Mangans (J.M.) ergab die in Tabelle 25 angeführten Werte. Aus den Röntgenogrammen der Abbildung 44 und aus der Tabelle 25 geht hervor, daß einige Interferenzlinien der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form dieser Manganprobe zusammenfallen bzw. in Dublette aufgelöst sind und die Parameter in einem einfachen Verhältnis zueinander stehen, da die Konstante der quadratischen Form des  $\alpha$ -Mangans genau halb so groß ist wie diejenige des  $\beta$ -Mangans. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen des Mangans erwiesen sich beide als hart und spröde. Einen ausgesprochenen Unterschied zeigen sie in ihrem Bruch. Während  $\alpha$ -Mangan eine feinkörnige, matte Bruchfläche zeigt, ist diejenige des  $\beta$ -Mangans glatt und unregelmäßig gewölbt. Die beiden Modifikationen haben ein kubisches Kristallgitter. Die Kantenlängen des Elementarwürfels sind für

$\alpha$ -Mangan

$$a = 8,894 \pm 0,005 \text{ \AA.E.}$$

$$\text{Anzahl der Atome} = 56$$

$$\text{Dichte} = 7,21$$

$\beta$ -Mangan

$$a = 6,289 \pm 0,004 \text{ \AA.E.}$$

$$(\text{eventuell } 12,578 \pm 0,008 \text{ \AA.E.})$$

$$\text{Anzahl der Atome} = 20 \text{ (oder } 160)$$

$$\text{Dichte} = 7,29.$$

Für die Kantenlänge des Elementarwürfels von  $\beta$ -Mangan wurde hier noch ein zweiter, doppelt so großer Wert angeführt, da sich in den Röntgenogrammen einige schwache, wenig abgelenkte Interferenzlinien zeigen. Diese Interferenzlinien sind in der Tabelle 26 durch ein Fragezeichen gekennzeichnet worden. Es läßt sich nämlich nicht entscheiden, ob diese Interferenzlinien von  $\beta$ -Mangan allein oder von irgend einer Verunreinigung — z. B. von einem Oxyd — stammen. Sie könnten sehr wohl von  $\beta$ -Mangan herrühren, da sie einer quadratischen Form zugeordnet werden können, deren Konstante einen viermal so kleinen Wert hat, wie die in den Tabellen 25 und 26 angegebene. Der Gitterparameter müßte dann doppelt so groß sein,

Tabelle 25.  
Photogramm der Manganprobe (J.M.).

Intensität	$\alpha$ -Mangan				$\beta$ -Mangan			
	$\Sigma h^2$	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$	$\Sigma h^2$	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$
s.	6	$\alpha$	0,099	0,01650	3	$\alpha$	0,099	0,03300
s.	8	$\alpha$	0,132	0,01650	—	—	—	—
s.	10	$\alpha$	0,164	0,01640	5	$\alpha$	0,164	0,03280
s.	12	$\alpha$	0,1985	0,01654	—	—	—	—
s.	13?	$\alpha$	0,2125	0,01635	—	—	—	—
s.	16?	$\beta$	0,218	0,01363	—	—	—	—
s.s.	14	$\alpha$	0,2305	0,01643	—	—	—	—
m.	18	$\beta$	0,246	0,01367	9	$\beta$	0,246	0,02733
s.	16	$\alpha$	0,2635	0,01647	—	—	—	—
s.	—	—	—	—	10	$\beta$	0,2735	0,02735
st.	18	$\alpha$	0,297	0,01650	9	$\alpha$	0,297	0,03300
m.	24	$\beta$	0,330	0,01375	10	$\alpha$	0,330	0,03300
m.	22	$\alpha$	0,362	0,01646	11	$\alpha$	0,362	0,03291
s.	24	$\alpha$	0,396	0,01650	—	—	—	—
s.	—	—	—	—	14	$\alpha$	0,462	0,03304
s.	34	$\alpha$	0,5605	0,01650	17	$\alpha$	0,5605	0,03297
s.	36	$\alpha$	0,593	0,01648	18	$\alpha$	0,593	0,03299
s.s.	44	$\beta$	0,600	0,01363	22	$\beta$	0,600	0,02727
s.	38	$\alpha_1$	0,625	0,01645	—	—	—	—
s.	38	$\alpha_2$	0,628	0,01653	—	—	—	—
m.	—	—	—	—	20	$\alpha$	0,6595	0,03298
s.s.	50	$\beta$	0,685	0,01370	25	$\beta$	0,685	0,02740
s.	—	—	—	—	26	$\beta$	0,712	0,02739
m.	44	$\alpha_1$	0,725	0,01648	22	$\alpha_1$	0,725	0,03295
s.	44	$\alpha_2$	0,7285	0,01656	22	$\alpha_2$	0,7285	0,03311
m.	54	$\beta$	0,739	0,01368	27	$\beta$	0,739	0,02737
st.	48	$\alpha$	0,793	0,01652	29	$\beta$	0,793	0,02735
st.	50	$\alpha_1$	0,824	0,01648	25	$\alpha_1$	0,824	0,03296
st.	50	$\alpha_2$	0,827	0,01654	25	$\alpha_2$	0,827	0,03308
st.	—	—	—	—	26	$\alpha_1$	0,857	0,03296
m.	—	—	—	—	26	$\alpha_2$	0,860	0,03308
s.st.	54	$\alpha_1$	0,890	0,01648	27	$\alpha_1$	0,890	0,03296
st.	54	$\alpha_2$	0,8935	0,01655	27	$\alpha_2$	0,8935	0,03310
st.	56	$\alpha_1$	0,9225	0,01647	—	—	—	—
m.	56	$\alpha_2$	0,926	0,01654	—	—	—	—
s.st.	58	$\alpha_1$	0,956	0,01648	29	$\alpha_1$	0,956	0,03297
st.	58	$\alpha_2$	0,9595	0,01654	29	$\alpha_2$	0,9595	0,03309

Tabelle 26.

Röntgenogramm einer eisenhaltigen Manganlegierung.

Intensität	$\Sigma h^2$	Strahlung	Mangan (J.M.) mit 20% Eisen	
			$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$
s. s.	3	$\alpha$	0,099	0,03300
s.	5	$\beta$	0,137	0,02740
m.	5	$\alpha$	0,166	0,03300
s. s.	?	—	0,1995	—
s.	?	—	0,214	—
s.	?	—	0,2375	—
st.	9	$\beta$	0,2495	0,02761
m.	10	$\beta$	0,278	0,02780
st.	9	$\alpha$	0,301	0,03344
s.	11	$\beta$	0,3055	0,02777
st.	10	$\alpha$	0,3345	0,03345
st.	11	$\alpha$	0,368	0,03345
s.	14	$\beta$	0,387	0,02765
s.	13	$\alpha$	0,434	0,03338
st.	14	$\alpha$	0,468	0,03343
s.	18	$\beta$	0,499	0,02772
s.	20	$\beta$	0,553	0,02765
s.	17	$\alpha_1$	0,565	0,03324
s. s.	17	$\alpha_2$	0,5665	0,03332
m.	18	$\alpha_1$	0,5985	0,03325
s.	18	$\alpha_2$	0,5995	0,03331
m.	20	$\alpha_1$	0,665	0,03325
s.	20	$\alpha_2$	0,667	0,03325
m.	26	$\beta$	0,718	0,02762
s.	22	$\alpha_1$	0,7325	0,03329
s. s.	22	$\alpha_2$	0,735	0,03341
s.	27	$\beta$	0,7455	0,02761
m.	29	$\beta$	0,800	0,02759
s.	30	$\beta$	0,8275	0,02758
s.	25	$\alpha_1$	0,8315	0,03326
s. s.	25	$\alpha_2$	0,835	0,03340
s. st.	26	$\alpha_1$	0,8645	0,03325
st.	26	$\alpha_2$	0,868	0,03338
m.	27	$\alpha_1$	0,8975	0,03324
s.	27	$\alpha_2$	0,901	0,03337
s. st.	29	$\alpha_1$	0,965	0,03328
st.	29	$\alpha_2$	0,968	0,03339
s.	36	$\beta$	—	—
m.	30	$\alpha_1$	—	—

also 12,578 Å.E. betragen, und die Anzahl der Atome im Elementarkubus müßte achtmal so groß sein. Eine Entscheidung dieser Frage kann nur durch eine Untersuchung von Einzelkristallen erreicht werden. Leider gelang es Westgren und Phragmén (5) nicht, diese zu erhalten.

Die drei Modifikationen des Mangans kommen nach den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen in zwei verschiedenen kubischen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Mangan) und in einem flächenzentrierten tetragonalen Kristallgitter ( $\gamma$ -Mangan) vor.

Im Gegensatz zu dem System Eisen—Kohlenstoff ist das Zustandsdiagramm des Systems Mangan—Kohlenstoff bedeutend weniger erforscht. Hingegen ist speziell das Mangankarbid viel eingehender untersucht<sup>1)</sup> worden als das Eisenkarbid. Das Verhalten<sup>2)</sup> der Mangan-Kohlenstoff-Legierungen bis zu einer Temperatur von etwa 1300° C ist von A. Stadeler untersucht worden. Ein technisches Mangan (J.M.), welches einen Kohlenstoffgehalt von 1% hatte, wurde von A. Westgren und G. Phragmén (5) untersucht. Das erhaltene Röntgenogramm ist in Abbildung 44 — Photogramm IX — wiedergegeben, und die experimentellen Daten sind in Tabelle 27 zusammengestellt. Der Kohlenstoff vergrößert trotz der geringen Größe seiner Atome bei der Auflösung in Mangan das Kristallgitter des Mangans unter gleichzeitiger Erhöhung der Dichte. Es ist daher der Schluß berechtigt, daß sich der Kohlenstoff im Mangan in ganz derselben Art und Weise auflöst, wie im  $\gamma$ -Eisen, also nicht durch Eintreten in das Gitter der Manganatome, sondern durch Einlagerung in die von den Manganatomen freigelassenen Lücken des Raumgitters.

Über das System Mangan—Silizium sind trotz der experimentellen Schwierigkeiten, welche die Untersuchung von Mangan-Silizium-Legierungen bietet, schon vor etwa 70 Jahren die ersten Forschungen ausgeführt worden. Es seien die ersten Untersuchungen von Brunner<sup>3)</sup>, Wöhler<sup>4)</sup> und von Warren<sup>5)</sup> erwähnt. Die Existenzfähigkeit einer Verbindung von der Formel  $Mn_2Si$  nahm Vigouroux<sup>6)</sup> auf Grund von Rückstandsanalysen an. Dieses Silizid

<sup>1)</sup> Gersten, E., Dissertation. Danzig 1912.

<sup>2)</sup> Stadeler, A., Metallurgie 1908, 5, 260—267, 281—288.

<sup>3)</sup> Pogg. Annalen 1857, 101, 264.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chemie u. Pharmazie 1858, 106, 54.

<sup>5)</sup> Chem. News 78, 318.

<sup>6)</sup> Ann. chim. phys. 1896, [7], 12, 153.

Tabelle 27,  
Aluminiothermisches Mangan mit 1 % Kohlenstoff legiert.

Intensität	$\Sigma h^2$	Strahlung	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\Sigma h^2}$
s.	6	$\alpha$	0,096	0,01600
s.	8	$\alpha$	0,129	0,01613
s.	13	$\alpha$	0,209	0,01609
s.	14	$\alpha$	0,2265	0,01618
m.	18	$\beta$	0,2425	0,01347
s.	16	$\alpha$	0,260	0,01625
st.	18	$\alpha$	0,292	0,01622
s. s.	22	$\beta$	0,2975	0,01352
s. s.	24	$\beta$	0,3235	0,01348
s.	26	$\beta$	0,3505	0,01349
st.	22	$\alpha$	0,358	0,01614
m.	24	$\alpha$	0,3905	0,01619
st.	26	$\alpha$	0,4225	0,01625
s.	30	$\alpha$	0,4875	0,01625
s.	36	$\alpha_1$	0,586	0,01628
s.	48	$\beta$	0,648	0,01350
s.	50	$\beta$	0,676	0,01352
m.	44	$\alpha_1$	0,718	0,01632
st.	54	$\beta$	0,729	0,01350
st.	48	$\alpha_1$	0,7835	0,01632
st.	50	$\alpha_1$	0,8145	0,01629
s. st.	54	$\alpha_1$	0,879	0,01628
st.	56	$\alpha_1$	0,912	0,01629
m.	58	$\alpha_1$	0,946	0,01631

Cr-K-Strahlung:  $\alpha = 2287$  X.E.

$\alpha_1 = 2285$  X.E.

$\alpha = 2080$  X.E.

soll sich nach seinen Angaben beim Zusammenschmelzen der Elemente oder von Silizium mit Manganoxyd und einem Reduktionsmittel mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens bilden. Auch durch Reduktion eines Gemisches von Kieselsäure und Manganoxyd gelang es Vigouroux<sup>1)</sup>, dieses Mangansilizid herzustellen. Durch Extrahieren mit kochendem Wasser, verdünnter Salzsäure und Flußsäure konnte er immer einen der Formel  $Mn_2Si$  entsprechenden Rückstand erhalten. De Chalmot<sup>2)</sup> beschrieb eine Verbindung  $MnSi_2$ , welche

<sup>1)</sup> Comptes rendus 1905, 141, 722.

<sup>2)</sup> Americ. Chem. Journal 1898, 18, 536.

bei der Reduktion von Kieselsäure, Manganoxyduloxyd und Kalk mit Kohle im elektrischen Lichtbogen entstehen soll. Eine Reindarstellung gelang jedoch nicht. Durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Rückstände von Roheisen gelang es Carnot und Goutal<sup>1)</sup>, eine Mangan-Silizium-Verbindung von der Formel  $MnSi$  aufzufinden. Eine größere Anzahl von Analysen hatten diese Formel ergeben, jedoch eine Reindarstellung dieser Verbindung konnten auch diese Forscher nicht erzielen. Eine eingehendere Untersuchung der Mangan-Silizium-Legierungen führte P. Lebeau<sup>2)</sup> durch.

Alle bisher erwähnten Forscher hatten ihre Untersuchungsergebnisse einzig und allein auf Grund von Rückstandsanalysen gewonnen. Dieses Untersuchungsverfahren ist allein jedoch nicht ausreichend. Eine umfassendere Untersuchung, welche mittels des Verfahrens der thermischen Analyse ausgeführt wurde, ist von Fr. Doerinckel in Tamman's Institut vorgenommen worden. Durch diese Arbeit konnte das Zustandsdiagramm des Systems Mangan—Silizium erhalten werden. Doerinckel bestätigte die Existenz der beiden Mangan-Silizium-Verbindungen von der Formel  $Mn_2Si$  und  $MnSi$ , konnte jedoch das Silizid  $MnSi_2$  nicht feststellen. Von reinem Mangan bis zu einem Gehalt von 17,7 Atomprozenten existiert eine Reihe von Mischkristallen.

Eine systematische röntgenographische Untersuchung des Systems Mangan—Silizium ist bisher nicht durchgeführt worden. A. Westgren und G. Phragmén (5) haben nur eine technische Manganlegierung, die ursprünglich 1,4% Silizium enthielt, mit 5% Silizium legiert und untersucht. Dieses Röntgenogramm ist in Abbildung 44 (VI) wiedergegeben. Den Einfluß des Siliziums auf die Gitterdimensionen des  $\beta$ -Mangans zeigt die Tabelle 28. Silizium dürfte als Substituent in das Kristallgitter des Mangans eingehen. Die Siliziumatome vermindern die Dimensionen des Kristallgitters von  $\beta$ -Mangan.

Das Zustandsdiagramm der Mangan-Eisen-Legierungen stammt von M. Levin und G. Tammann<sup>3)</sup>. Es wurden sowohl Abkühlungs- als auch Erhitzungskurven des Systems Mangan—Eisen aufgenommen und festgestellt, daß aus den Schmelzen keine Mangan-Eisen-Verbindung auskristallisiert. Die beiden Metalle weisen eine lückenlose Reihe von Mischkristallen auf. Für Legierungen mit größeren Ge-

<sup>1)</sup> Ann. des Mines 1900, [9], 18, 271.

<sup>2)</sup> Comptes rendus 1903, 136, 231; Bull. Soc. Chim. 1903, [3], 29, 185; Ann. Chim. Phys. 1904, [8], 1, 553.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1905, 47, 136—144.

Tabelle 28.

Ergebnisse der Röntgenographie von Manganlegierungen.

Probe der Legierung	Modifikation des Mangans	a in Å.E.	Dichte	Anzahl der Atome im Elementarwürfel
Mangan (J.M.), 0,4% Al; 1,3% Fe; 1,4% Si . . .	$\alpha$	8,900	7,19	56,33
	$\beta$	6,293		19,92
Mangan (J.M.) von 1000° C in Wasser abgeschreckt .	$\beta$	6,293	7,19	19,92
Mangan (J.M.) mit 1% C legiert; Karbidphase vorhanden . . . . .	$\alpha$	8,960	7,18	
Mangan (J.M.) mit 5% Silizium legiert . . . . .	$\beta$	6,261	6,97	20,10
Mangan (J.M.) mit 20% Eisen legiert . . . . .	$\beta$	6,263	7,28	19,94
Mangan (J.M.) mit 20% Fe und 0,7% C legiert; Karbidphase vorhanden . .	$\alpha$	8,914	7,37	
Ferromangan affiné, 1,3% Si; 0,7% C; 17% Fe; Karbidphase vorhanden .	$\alpha$	8,910	7,43	

halten an Eisen wurde dies auch durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt gefunden. Neuere Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit haben Gumlich<sup>1)</sup> und Sedström veröffentlicht. Die Kurve zeigte bei etwa 10% Mangan einen Knick, der übrigens auch auf der Kurve des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit auftritt und in der Kurve der Dichte in Form eines Sprunges vorhanden ist. Dies kann man dahin deuten, daß sich das Mangan bis zu etwa 10% in Eisen löst d. h. also Mischkristallbildung existiert, die aber bei dieser Konzentration eine Unterbrechung erleidet, so daß eine Mischungslücke vorhanden ist. Da Eisen und Mangan verschiedene Gitterstrukturen aufweisen, stehen die röntgenographischen Ergebnisse damit nicht in Widerspruch bzw. die Existenz einer Mischungslücke kann danach erwartet werden.

Westgren und Phragmén (5) haben ein technisches Mangan (Mangan mit 1,3% Eisen) mit 20% Eisen legiert und röntgenographisch untersucht. Von ihnen wurde auch das System Mangan—Eisen—Kohlenstoff studiert. Ihre Ergebnisse sind durch die Ab-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 1918, 24, 372—377.

bildungen 43 und 44 und durch die Tabellen 26, 27 und 28 wiedergegeben. Als Proben wurden ein Ferromangan mit 17 % Eisen und 0,7 % Kohlenstoff und eine aus dem technischen Mangan hergestellte Mangan-Eisen-Kohlenstoff-Legierung verwendet. Die Gitterkantenlänge ergab sich zu 8,914 Å.E. Die Atome des Eisens ersetzen Manganatome im Kristallgitter des Mangans und bewirken eine Verminderung der Gitterdimensionen. Im System Mangan-Eisen-Kohlenstoff wirkt aber der Kohlenstoff dem stark entgegen, da die Kohlenstoffatome nicht die Manganatome ersetzen, sondern zwischen diese eingelagert werden, so daß also in diesem ternären System eine Dehnung des Kristallgitters des Mangans resultiert.

#### System Eisen-Molybdän.

Bestimmungen der Kristallstruktur und der Gitterdimensionen von Molybdän haben A. W. Hull (3), A. E. van Arkel (2), A. Westgren und G. Phragmén (7) und W. P. Davey (1, 2, 4) mitgeteilt. Eine Präzisionsmessung von W. P. Davey (1) ergab, daß Molybdän ein kubisch-raumzentriertes Kristallgitter besitzt, dessen Kantenlänge

$$a = 3,138 \text{ Å.E.}$$

beträgt. Der Elementarwürfel enthält 2 Atome in den Lagen, (0 0 0)  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ . Jedes Atom ist von 8 Nachbaratomen im Abstand von 2,72 Å.E. in Würfelanordnung umgeben. Den gleichen Wert für die Kantenlänge fanden Westgren und Phragmén (7).

Untersuchungen über dieses System sind von Lautsch und Tammann<sup>1)</sup> und von W. P. Sykes vorgenommen worden. Es sollen auftreten: die Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  mit 53,4 % Molybdän, die festen Lösungen von Molybdän in Eisen und von Eisen in Molybdän, sowie ein Eutektikum mit 36 % Molybdän, das aus der festen Lösung von Molybdän in Eisen und aus der Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  besteht. Die Verbindung  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  zerfällt oberhalb der Temperatur von 1540° C. Mit ansteigender Temperatur nimmt die Löslichkeit der Legierungskomponenten ineinander zu. Ein Molybdängehalt von 3 % erniedrigt den  $A_4$ -Umwandlungspunkt des Eisens auf 1230° C und erhöht den  $A_3$ -Punkt auf 980° C. Die röntgenographische Untersuchung ergab, daß von einem Molybdängehalt von 3,5 % an das Eisen bei allen Temperaturen unterhalb der Schmelzkurve ein raumzentriertes Gitter besitzt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1907, 55, 386—401.

### 3. Zusammenstellung der Kristallgitterdaten.

#### Elemente.

Kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter (Kupfertypus).

$$\text{Basis: } 4 \text{ Ni} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Jedes Atom ist von 12 Nachbaratomen im Abstände

$$d = \frac{a}{2} \sqrt{2}$$

in Rhombendodekaederanordnung umgeben. Siehe Abbildung 7.

Tabelle 29.

Element	a in Å.E.	d in Å.E.	Literatur
β-Co	3,55	2,51	A. W. Hull (3)
γ-Fe	3,63	2,57	A. Westgren und G. Phragmén (4)
Ni	3,519	2,49	F. Wever (12), S. Holgersson

Kubisch-raumzentrierte Kristallgitter (Wolframtypus).

$$\text{Basis: } 2 \text{ W} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Jedes Atom ist von 8 Nachbaratomen im Abstände

$$d = \frac{a}{2} \sqrt{3}$$

in Würfelanordnung umgeben. Siehe Abbildung 6.

Tabelle 30.

Element	a in Å.E.	d in Å.E.	Literatur
Cr	2,878	2,49	A. Westgren und G. Phragmén (12)
α-Fe	2,850	2,47	F. Wever (1)
Mo	3,138	2,72	{ W. P. Davey (1), A. Westgren und G. Phragmén (7)
V	3,04	2,63	A. W. Hull (4)
W	3,157	2,73	{ W. P. Davey (1), A. Westgren und G. Phragmén (7)

## Diamanttypus.

Kubisch-flächenzentrierte Achsen, Kantenlänge des Elementarwürfels =  $a$ .

$$\text{Basis: } 2C \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{pmatrix}$$

Jedes Atom ist von 4 Nachbaratomen im Abstand

$$d = \frac{a}{4} \sqrt{3}$$

in Tetraedergruppierung umgeben. Siehe Abbildung 24.

Tabelle 31.

Element	$a$ in Å.E.	$d$ in Å.E.	Literatur
C (Diamant)	3,5597	1,540	W. Ehrenberg
Si	5,431	2,35	A. W. Hull (2)

## Unvollständig erforschte kubische Strukturen.

Es bezeichnet  $a$  die Kantenlänge des Elementarwürfels und  $n$  die Anzahl der Atome in demselben.

Tabelle 32.

Element	$a$ in Å.E.	$n$	Literatur
$\alpha$ -Mn	8,894	56	} A. Westgren u. G. Phragmén (5)
$\beta$ -Mn	6,289	20	

## Kristallgitter von hexagonaler dichtester Packung (Magnesiumtypus).

Hexagonale Achsen. Es bezeichnen  $a$  die Kantenlänge der Basisfläche,  $c$  die Höhe des hexagonalen Elementarparallelepipedes und  $c/a$  das Achsenverhältnis. Jedes Atom hat 12 Nachbaratome um sich, wovon sich 6 im Abstände  $d$  in der Basisebene und je 3 im Abstände  $e$  in der oberen und unteren Nachbarebene befinden.

Tabelle 33.

Element	$a$ in Å.E.	$c$ in Å.E.	$c/a$	$d$ in Å.E.	$e$ in Å.E.	Literatur.
$\alpha$ -Co	2,514	4,098	1,63	2,51	2,51	A. W. Hull (3)

## Graphit.

Hexagonale Achsen. Dieser Kristallgittertypus ist nur bei Graphit bekannt. Die Struktur enthält zwei strukturell ungleichwertige Atomarten. Siehe Abbildung 25.

$$\text{Basis: } (2 + 2) C \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & u \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & u + \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$$a = 2,47 \text{ \AA.E.}$$

$$c = 6,70 \text{ \AA.E.}$$

$$c/a = 2,717$$

$$u < \frac{1}{40}$$

$$\text{Abstände: } C \leftrightarrow C = 1,43 \text{ \AA.E.}$$

$$C \leftrightarrow C = 3,35 \text{ \AA.E. (längs der c-Achse).}$$

Fast ebene Anordnung von Sechsecken.

Literatur: O. Hassel und H. Mark.

Tetragonal-flächenzentrierte Kristallgitter (Indiumtypus).

Orthotetragonale Achsen. Die Kantenlängen sind mit a und c bezeichnet.

$$\text{Basis: } 4 \text{ Mn} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Jedes Atom hat 12 Nachbaratome, 8 im Abstand d und 4 in der Basisebene im Abstand e.

Tabelle 34.

Element	a in \AA.E.	c in \AA.E.	c/a	d in \AA.E.	e in \AA.E.	Literatur
$\gamma$ -Mn	3,774	3,533	0,937	2,66	2,52	A. Westgren u. G. Phragmén (5)

## Verbindungen.

Eisenmonosilizid FeSi.

Kubisches Kristallgitter. 4 Molekeln im Elementarwürfel. Kantenlänge:

$$a = 4,478 \text{ \AA.E.}$$

Literatur: G. Phragmén (1, 4).

Tabelle 35.  
Die Kristallgitterstruktur der chemischen Elemente.

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		O	
a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		
1 H																2 He	
3 Li Γ <sub>c</sub>		4 Be Γ <sub>h</sub>		5 B		6 C Γ <sub>h</sub> Γ <sub>c</sub>		7 N		8 O		9 F				10 Ne	
11 Na Γ <sub>c</sub>		12 Mg Γ <sub>h</sub>		13 Al Γ <sub>c</sub>		14 Si Γ <sub>c</sub>		15 P		16 S Γ <sub>c</sub>		17 Cl				18 Ar Γ <sub>c</sub>	
19 K Γ <sub>c</sub>	29 Cu Γ <sub>c</sub>	20 Ca Γ <sub>c</sub>	30 Zn Γ <sub>h</sub>	21 Sc	31 Ga Γ <sub>t</sub>	22 Ti Γ <sub>h</sub>	32 Ge Γ <sub>c</sub>	23 V Γ <sub>c</sub>	33 As Γ <sub>r</sub>	24 Cr Γ <sub>c</sub>	34 Se Γ <sub>h</sub>	25 Mn Γ <sub>c</sub> Γ <sub>t</sub>	35 Br	26 Fe Γ <sub>c</sub> Γ <sub>c</sub>	27 Co Γ <sub>c</sub> Γ <sub>h</sub>	28 Ni Γ <sub>c</sub>	36 Kr
37 Rb Γ <sub>c</sub>	47 Ag Γ <sub>c</sub>	38 Sr	48 Cd Γ <sub>h</sub>	39 Y	49 In Γ <sub>t</sub>	40 Zr Γ <sub>h</sub>	50 Sn Γ <sub>c</sub> Γ <sub>t</sub>	41 Nb	51 Sb Γ <sub>r</sub>	42 Mo Γ <sub>c</sub>	52 Te Γ <sub>h</sub>	43 Ma	53 J	44 Ru Γ <sub>h</sub>	45 Rh Γ <sub>c</sub>	46 Pd Γ <sub>c</sub>	54 X
55 Cs Γ <sub>c</sub>	79 Au Γ <sub>c</sub>	56 Ba	80 Hg Γ <sub>h</sub>	57 Seltene Erden	81 Tl Γ <sub>t</sub>	72 Hf Γ <sub>h</sub>	82 Pb Γ <sub>c</sub>	73 Ta Γ <sub>c</sub>	83 Bi Γ <sub>r</sub>	74 W Γ <sub>c</sub>	84 Po	75 Re	85 —	76 Os Γ <sub>h</sub>	77 Ir Γ <sub>c</sub>	78 Pt Γ <sub>c</sub>	86 Em
87 —		88 Ra		89 Ac		90 Th Γ <sub>c</sub>		91 Pa		92 U							

Bezeichnung Γ<sub>c</sub>: kubisch flächenzentrierte Achsen, bzw. Gitter; Γ<sub>c</sub>: kubisch körperzentrierte; Γ<sub>h</sub>: hexagonale;  
Γ<sub>c</sub>: rhombisch-allseitig flächenzentrierte; Γ<sub>r</sub>: rhomboedrische und Γ<sub>t</sub>: orthorhombische Achsen, bzw. Gitter.

Eisendisilizid  $\text{FeSi}_2$ .

Tetragonales Kristallgitter mit 1 Molekel im Elementarparallelepiped. Kantenlängen:

$$a = 2,687 \text{ \AA.E.}$$

$$c = 5,127 \text{ \AA.E.}$$

$$c/a = 1,91.$$

Literatur: G. Phragmén (1, 4).

Eisenkarbid  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Rhombisches Kristallgitter mit 4 Molekeln im Elementarkörper. Kantenlängen:

$$a = 4,481 \text{ \AA.E.}$$

$$b = 5,039 \text{ \AA.E.}$$

$$c = 6,708 \text{ \AA.E.}$$

Literatur: F. Wever (2).

---

#### 4. Quellennachweis der Abbildungen.

- Aus „Mitteilungen aus dem Kaiser-Wihelm-Institut für Eisenforschung“ sind die Abbildungen 7, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 29, 30, 31, 32, 33, 38, 39, 40 entnommen.
- Aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“ sind die Abbildungen 8, 9, 13, 19, 23, 26, 27, 28.
- Aus „Zeitschrift für Elektrochemie“ die Abbildungen 20, 21, 22, 34, 37.
- Aus „Philosophical Magazine“ die Abbildungen 1, 2, 3.
- Aus „Stahl und Eisen“ sind die Abbildungen 35, 36.
- Aus „Zeitschrift für Physik“ die Abbildungen 43, 44.
- Aus „Kolloid-Zeitschrift“ (Zsigmondy-Festschrift) die Abbildungen 4, 5.
- Aus „Journal of the Iron and Steel Institute“ die Abbildungen 41, 42.
- Aus „Handbuch der Physik“ (J. Springer-Berlin), Bd. XXIV, die Abbildungen 24, 25.
- Aus „Zeitschrift für technische Physik“ ist die Abbildung 12.
- Aus „Physikalische Zeitschrift“ ist die Abbildung 6.
- Aus Findlay, „Phasenlehre“, 2. Aufl., ist die Abbildung 14 entnommen.



**IX. 1904.** 1/2: G. Rudolf, Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. — 3/5: F. Ephraim, Das Vanadin und seine Verbindungen. — 6/7: G. Rauter, Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. — 8: H. Kauffmann, Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. — 9/10: W. Bertelsmann, Der Stickstoff der Steinkohle. — 11/12: H. Frhr. v. Jüptner, Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases.

**X. 1905.** 1/2: K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte. — 3/4: J. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. — 5/6: W. Vieweg, Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. — 7/9: B. M. Margosches, Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. — 10: J. Meyer, Die Phasentheorie und ihre Anwendung. — 11/12: P. Cohn, Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel.

**XI. 1906.** 1/2: H. Kauffmann, Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. — 3: W. Herz, Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). — 4: H. W. Fischer, Der Anerstrumpf. — 5: H. Frhr. v. Jüptner, Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. — 6/7: H. Rühle, Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genußmittel. — 8/9: Fr. N. Schulz, Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe. — 10/11: J. Schmidt, Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. — 12: M. Scholtz, Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs.

**XII. 1907.** 1/3: H. Kauffmann, Die Auxochrome. — 4/6: C. G. Schwalbe, Neuere Färbetheorien. — 7/8: W. Bertelsmann, Die Entwicklung der Leuchtgaszerzeugung seit 1890. — 9/10: D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen. — 11: G. Carrara, Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen. Uebersetzt von K. Arndt. — 12: Edv. Hjelt, Berzelius—Liebig—Dumas. Ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832—1840.

**XIII. 1908.** 1/2: A. Angeli, Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen. Uebersetzt von K. Arndt. — 3/9: K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen. — 10: A. Skrabal, Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. — 11/12: J. Schmidt, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II.

**XIV. 1909.** 1/3: Harald Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. — 4: S. M. Jörgensen, Die Entdeckung des Sauerstoffes, aus dem Dänischen von Vilhelm Ortved und Max Speter. — 5: E. Wedekind, Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. — 6/7: R. Kremann, Ueber die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. — 8/10: L. Spiegel, Chemische Konstitution und physiologische Wirkung. — 11/12: H. Wieland, Die Knallsäure.

**XV. 1910.** 1: W. Herz, Der Verteilungssatz. Mit einer Zusammenstellung der wichtigsten Verteilungs-Koeffizienten zwischen flüssigen Schichten. — 2/3: J. Meyer, Die Allotropie der chemischen Elemente. — 4/6: M. Speter, Lavoisier und seine Vorläufer. Eine historisch-kritische Studie. — 7: M. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe. — 8/12: P. Walden, Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge.

**XVI. 1911.** 1/3: A. Beythien, Die Nahrungsmittelverfälschung, ihre Erkennung und Bekämpfung. — 4/7: Ezio Comanducci, Die Konstitution der Chinaalkaloide. — 8/10: A. Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage. Zugleich ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe. — 11/12: Juan Fages y Virgili, Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Mit Genehmigung des Verfassers deutsch herausgegeben von W. Mecklenburg.

**XVII. 1911.** 1/5: K. Jellinek, Das Hydrosulfit. Teil I. Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffderivaten. — 6/8: F. Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichts. — 9: F. Ehrlich, Ueber die Bedeutung des Eiweißstoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt. A. Angeli, Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Deutsch von W. Roth. — 10/12: F. Politzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernst'schen Wärmetheorem.

**XVIII. 1912.** 1/6: K. Jellinek, Das Hydrosulfit. Teil II: Anorganische, organische und technische Chemie des Hydrosulfits. — 7/9: P. Kappelmeier, Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Opiumalkaloide. — 10/12: H. J. Backer, Die Nitramine und ihre Isomeren.

**XIX. 1913.** 1: P. Ruggli, Die Valenzhypothese von J. Stark vom chemischen Standpunkt. — 2/3: M. Nierenstein, Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung. — 4/6: E. Donath und A. Indra, Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpêtriger Säure. — 7: Edv. Hjelt, Der Streit über die Substitutionstheorie 1834—1845. — 8/10: R. Kremann, Die periodischen Erscheinungen in der Chemie. — 11: W. Herz, Verbindungen, Lösungen, Gemenge. In elementarer Darstellung. Giacomo Ciamician, Die Photochemie der Zukunft. Deutsch von H. Grossmann. — 12: Angelo Angeli, Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen. Experimentelle Studien. Deutsch von W. Roth.



III-307151

XX. 1913. 1/4: St. Cannizzaro †, Hist die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie formeln von Verbindungen. Aus dem Italienisc Von B. Lino Vanzetti und M. Speter. — 5 stellung des Ferricyankaliums. — 8/9: H. Ba hols. — 10: Tad. Estreicher, Ueber die Kal 11/12: G. Fester, Die chemische Technologie

XXI. 1914. 1/3: Niels Bjerrum, Die metrischen Titrierungen. — 4: E. Hägglund

von Wasserstoff- und Hydroxylionen. — 5/7: J. Lifschitz, Die Aenderungen der L absorption bei der Salzbildung organischer Säuren. — 8/11: G. Pellini, Ueber Atomgewicht des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen. Deu von B. L. Vanzetti. — 12: Victor Samter †, Physikalische Chemie und Patentre Aus dem Nachlaß herausgegeben und eingeleitet von H. Grossmann.

XXII. 1915. 1/2: G. Cohn, Geschmack und Konstitution bei organischen Verbindun — 3/10: A. Hesse und H. Grossmann, Englands Handelskrieg und die Chemische I strie. — 11: Erik Hägglund, Die Hydrolyse der Zellulose und des Holzes. — 12: F. R mann, Die Chemie der Cerealien in Beziehung zur Physiologie und Pathologie.

XXIII. 1916. 1/6: R. Kremann, Die Eigenschaften der binären Flüssigk gemische. — 7/8: W. Palmaer, Elektrolyse von Kochsalzlösungen in Verbindung der Zelluloseindustrie. Vortrag in der Versammlung schwedischer Chemiker in Gotl burg 1913. — 9/10: G. Heller, Ueber die Konstitution des Anthranils. — 11: Englands Kampf um den naturwissenschaftlichen Unterricht. Aus dem Englischen ü tragen und eingeleitet von H. Grossmann.

XXIV. 1917. 1/7: V. K. Löflfl, Die chemische Industrie Frankreichs. Eine indust wirtschaftliche Studie über den Stand der chemischen Wissenschaft und Industrie Frankreich. — 8/12: H. Simonis, Die Chromone.

XXV. 1919. 1/6: Prof. Dr. C. Bälow, Eine neue Theorie vom Bau chemischer V bindungen. — 7: G. Schuchardt, Die technische Gewinnung von Stickstoff, Ammon und schwefelsaurem Ammonium nebst einer Uebersicht der deutschen Patente. 8/12: Prof. Dr. A. Hesse und Prof. Dr. H. Grossmann, Englands Handelskrieg und Chemische Industrie. III.

XXVI. 1920/21. 1: Dr. E. Ott, Neuere Untersuchungen über Laktone. (1907—1915.) 2/4: Prof. Ed. Donath und Dr. techn. A. Lissner, Kohle und Erdöl. — 5/6: Dr. S. B forss, Die Aethylenoxyde. Ihre Darstellung und Eigenschaften. — 7: Dr. M. C. N burger, Neuere Ergebnisse der Forschung über die Radioaktivität des Kaliums und R diums im letzten Dezennium. A. Chaston Chapman, Einige Fortschritte auf dem Geb der analytischen Chemie. Deutsch von Dr. O. Baudisch. — 8/9: Prof. Dr. H. Grossma und Dr. M. Wreschner, Die anomale Rotationsdispersion. — 10/11: Dr. M. C. Neub ger, Das Problem der Genesis des Actiniums. — 12: Dr. F. V. v. Hahn, Ueber die E stellung und Stabilität kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. (Mit besonderer rücksichtigung der Sulfidsole.)

XXVII. 1922/24. 1: Dr. W. Fuchs, Der gegenwärtige Stand des Gärungsproblems 2/6: Prof. Dr. R. Kremann, Die Restfeldtheorie der Valenz auf Grund der organis Molekülverbindungen. — 7/9: Dr. R. Müller, Elektrochemie der nichtwäßrigen Lösung — 10/11: Dr. M. C. Neuberger, Kristallbau und Röntgenstrahlen (4.—). — 12: P Dr. Ed. Donath und Ing. Otto Burian, Die Kohlensuboxyde (—50).

XXVIII. 1924/26. 1: Prof. Dr. Angelo Angeli, Die Analogien zwischen d Verhalten einiger Derivate des Benzols und dem der entsprechenden Derivate der phatischen Reihe. — 2: Prof. Dr. S. Nametkin, Die Umlagerung alizyklischer Kerne einander. — 3/5: Dr. techn. Karl Kürschner, Zur Chemie der Ligninkörper. — 6/7: P Dr. H. v. Euler, Enzyme und Co-Enzyme als Ziele und Werkzeuge der chemischen Forsch — 8/9: Prof. Dr. H. Grossmann, Stickstoffindustrie und Weltwirtschaft. — 10/11: P Dr. R. Kremann, Elektrolyse geschmolzener Legierungen. — 12: Dr. Josef Hollu Die neueren Anschauungen über die Dynamik und Energetik der Kohlensäureassimilati

XXIX. 1926/27. 1/3: Dr. W. Schroeder, Die Geschichte der Gashydrate. — 4/7: Dr. l Walther Herzog, Die Verwertung der Nebenprodukte der Saccharinfabrikation. 8/9: Dr. E. Baars, Ueber den Zustand des Ammoniaks in wäßriger Lösung. — 10/12: Dr. Garzuly, Organometalle.

XXX. 1928. 1/4: Dr. Robert Müller, Der Aufbau der chemischen Verbindungen (Molek bau). — 5/6: Ed. Donath, Die Chemie des Ziegelmanerwerkes. — 7/9: M. C. Neuberger, Röntgenographie des Eisens und seiner Legierungen mit besonderer Berücksichtigu der Ergebnisse anderer Untersuchungsmethoden.

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.



100000300644