

Mittheilungen.

376. H. v. Jüptner: Einige Fragen aus der Chemie des Eisens.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen chem. Gesellsch. am 19. Mai 1906.)

Mit besonderem Vergnügen bin ich der ehrenden Einladung nachgekommen, in diesem hervorragenden Kreise von Fachgenossen einige Kapitel aus der Chemie des Eisens zu besprechen. — Nach 25-jähriger Thätigkeit in der technischen Praxis und als Lehrer der chemischen Technologie weiss ich die Auszeichnung besonders zu schätzen, dass Sie von mir die Besprechung einiger theoretischer Fragen wünschen. Ich glaube dies der von Jahr zu Jahr enger werdenden Verbindung von Wissenschaft und Praxis zu verdanken, die auch den praktischen Techniker immer häufiger dazu nöthigt, mit den ihm zur Verfügung stehenden bescheidenen Mitteln sich, so gut es eben geht, auch an wissenschaftliche Fragen heranzuwagen, während andererseits gerade die Anwendung der physikalischen Chemie eines der vorzüglichsten Mittel darbietet um den chemisch-technischen Hochschulunterricht zu beleben und die Hörer zum selbstständigen technischen Denken und Arbeiten zu erziehen.

Nun ist die Chemie des Eisens heute bereits so umfangreich geworden, dass eine einigermaassen vollständige Behandlung im Rahmen eines Vortrages kaum etwas anderes bieten würde, als eine trockne Aneinanderreihung von Namen und Daten, und so erlaube ich mir einige Fragen herauszugreifen, die vielleicht gerade deshalb einiges Interesse bieten dürften, weil ihre definitive Lösung noch manche schwierige Studien erforderlich machen wird. Freilich werden wir da öfter nur auf mehr oder weniger gut begründete Hypothesen angewiesen sein.

Die wichtigsten Aufschlüsse über die Constitution des metallischen Eisens und seiner Legirungen verdanken wir einerseits der mikroskopischen Forschung, andererseits der physikalischen Chemie. Es würde zu weit führen, alle die zahlreichen Forscher auf diesen beiden Gebieten aufzuzählen, und ich will hier nur an einige bekannte Namen erinnern, die in dieser Stadt ihr Heim gefunden, wie van't Hoff und Nernst auf physikalisch-chemischem, und Heyn, Martens und Wedding auf mikroskopischem Gebiete.

Die mikroskopische Forschung zeigte, dass das metallische Eisen fast stets ein Gemenge verschiedener Gefügeelemente darstellt, deren Form und Natur nicht allein von der chemischen Zusammensetzung,

sondern auch von der Entstehung und Bearbeitung desselben abhängt. Aber erst die Lehren der physikalischen Chemie brachten uns das Verständniss für die Gruppierung dieser mikroskopischen Gebilde und die Kenntniss der Gesetze ihres Entstehens und Vergehens.

Freilich haben wir in dieser Hinsicht kaum mehr als die ersten Schritte gethan, und es bleiben noch zahlreiche Fragen zu lösen. Diese Aufgabe wird namentlich dadurch erschwert, dass einerseits die chemische Trennung und Untersuchung der Gefügebestandtheile in vielen Fällen nur unvollkommen oder garnicht gelingt, während wir es andererseits mit sehr complicirten Systemen zu thun haben, bei welchen nicht nur stabile, sondern auch metastabile Gleichgewichte auftreten können; ja dass bei dem langsamen Verlaufe der Vorgänge in festen Körpern ein Gleichgewichtszustand oft überhaupt nicht erreicht wird.

Dass unter solchen Umständen nur wenige einfache Fälle bisher befriedigend studirt wurden, ist wohl erklärlich; und ich werde mich daher im Folgenden auf einzelne derartige Beispiele beschränken und nur die Eisen-Kohlenstofflegirungen etwas ausführlicher besprechen. Da es sich hierbei um Anwendung der Lösungstheorie — also um einen Vergleich von Lösungen und Legirungen handelt, wollen wir zunächst kurz die Veränderungen betrachten, die beim Abkühlen von Lösungen eintreten.

Der gewöhnliche Sprachgebrauch unterscheidet bekanntlich zwischen verdünnten und concentrirten Lösungen. Kühlen wir eine verdünnte Lösung (z. B. von Kochsalz in Wasser) ab, so beginnt sich von einer bestimmten Temperatur an das Lösungsmittel aus derselben im festen Zustande — in unserem Falle also Eis — abzuscheiden. Bei weiterer Abkühlung scheidet sich immer mehr Eis ab, der flüssig bleibende Rest der Lösung (die Mutterlauge) wird immer concentrirter, bis endlich eine Lösung von 23.5 pCt. Chlornatrium resultirt, die bei -22° auf einmal in der ganzen Masse erstarrt. — Je verdünnter unsere Lösung ist, bei desto höherer Temperatur beginnt die Eisabscheidung, und eine 0-procentige Kochsalzlösung, d. i. reines Wasser erstarrt schon bei 0° .

Stellen wir dieses Verhalten graphisch dar (Fig. 1), so erhalten wir die Curven *AB*, längs welcher bei verdünnten Kochsalzlösungen die Ausscheidung von Eis beginnt, und *DB*, längs welcher der Mutterlauge Rest mit 23.5 pCt. Chlornatrium erstarrt.

Im Gebiete ober *AB* existirt nur die flüssige Lösung; innerhalb der Fläche *ABD* kann neben der flüssigen Lösung Eis vorkommen; unter *DB* endlich ist alles fest geworden, und wir haben festes Kochsalz neben Eis.

Eine Lösung mit 23.5 pCt. Kochsalz erstarrt, wie aus der Figur hervorgeht, auf einmal bei -22° zu einem Gemenge von Kochsalz und Eis. Eine derartige Lösung nennt man nach Guthrie eine

Wässrige Kochsalzlösung.

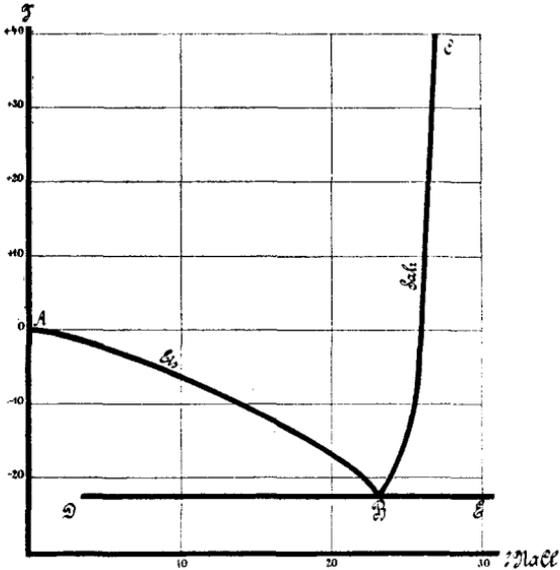


Fig. 1.

eutektische. Ursprünglich glaubte man, dass dieselbe nach dem Erstarren eine chemische Verbindung darstelle, die man — weil sie in der Kälte entstehen sollte und bei wässrigen Lösungen Wasser enthält — Kryohydrat nannte. Man erkannte jedoch bald, dass die erstarrte Masse aus einem blättrigen Gemenge von Salz und erstarrtem Lösungsmittel besteht, sowie dass ihre Zusammensetzung und Erstarrungstemperatur vom Drucke abhängig ist.

Gehen wir nun zu Lösungen mit mehr als 23.5 pCt. Kochsalz über, so finden wir gleichfalls, dass sich bei einer bestimmten Temperatur ein fester Körper abscheidet. Das ist aber jetzt nicht Eis, wie im früheren Falle, sondern Kochsalz. Mit fortschreitender Abkühlung scheidet sich immer mehr Salz ab, wodurch die Lösung immer verdünnter wird. Ist endlich der Kochsalzgehalt des Mutterlaugenrestes auf 23.5 pCt. gesunken, so erstarrt sie, wie früher, zu einem eutektischen Gemenge von Eis und Kochsalz. Nehmen wir immer concentrirtere Lösungen, so steigt die Temperatur immer höher,

bei welcher die Salzausscheidung beginnt, und erreicht schliesslich für eine 100-procentige Lösung den Schmelzpunkt des Kochsalzes¹⁾.

Diese Verhältnisse werden durch die rechte Seite unserer Fig. 1 dargestellt. Ober BC haben wir das Existenzgebiet der flüssigen Lösung; in der Fläche CBE existirt die Lösung neben Kochsalz, und unter BE haben wir Eis neben Salz.

Wir haben jetzt den einfachen Fall besprochen, dass sich beim Abkühlen einer Lösung der eine Bestandtheil derselben im reinen Zustande abscheidet. Es ist aber garnicht selten, dass sich statt dessen ein isomorphes Gemenge der beiden Lösungsbestandtheile — eine sogenannte feste Lösung — ausscheidet, wodurch die Verhältnisse etwas complicirter werden.

Am einfachsten kommen wir wieder durch eine graphische Darstellung in's Klare. Bestimmen wir für eine Reihe solcher Lösungen verschiedener Concentration die Temperaturen, bei welchen die Abscheidung eines festen Körpers beginnt, so kommen wir zu der Curve AB , Fig. 2. Ermitteln wir ferner noch die Zusammensetzung der in

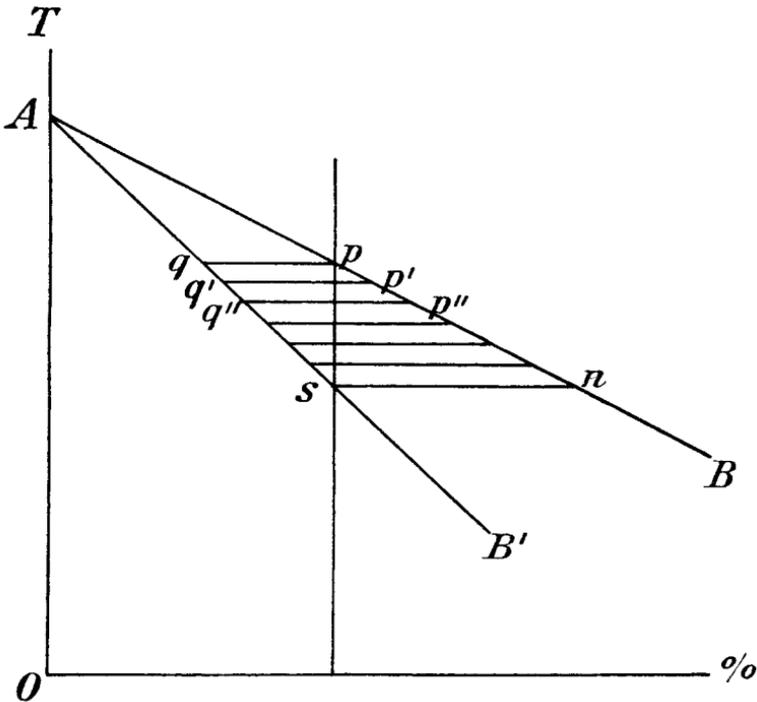


Fig. 2.

¹⁾ Das ist natürlich nur dann möglich, wenn wir den Druck hoch genug steigern, die Versuche also beispielsweise, wie Etard, in zugeschmolzenen Röhren ausführen.

allen diesen Fällen anfangs ausgeschiedenen festen Körper, so erhalten wir eine zweite Curve AB' , und zwar entspricht jedem Punkte der ersten Curve, z. B. p , ein Punkt q der zweiten Curve, der mit ersterem in einer Horizontalen liegt. Der Vorgang bei der Abkühlung einer x -procentigen Lösung wird durch eine verticale Linie dargestellt. Im Schnittpunkte p derselben mit der Curve AB beginnt die Abscheidung einer festen Lösung von der Zusammensetzung q . Hierdurch wächst der Procentgehalt des flüssig bleibenden Theiles um ein Geringes (auf p'), sodass ein Fortschreiten der Erstarrung erst mit sinkender Temperatur möglich ist. Die entsprechende Ausscheidung hat dann die Zusammensetzung q . Die Erstarrung wird im Punkte s beendet sein, weil ja die Zusammensetzung der Lösung im flüssigen Zustand und nach ihrer vollständigen Erstarrung die nämliche sein muss. Allerdings gilt dies nur für eine genügend langsam erfolgende Erstarrung; anderenfalls rückt das Ende derselben etwas tiefer herab.

Ganz ähnliche Veränderungen, wie beim Erstarren flüssiger Lösungen, treten auch bei der Abkühlung fester Lösungen ein, doch sind dieselben unter allen Umständen an eine Zustandsänderung des neuen Lösungsbestandtheiles gebunden.

Zustandsänderungen des reinen Eisens.

Wenn wir nun die Eisenlegirungen gleichfalls als Lösungen auffassen, so interessiren uns aus dem eben erwähnten Grunde natürlich vor allem die Zustandsveränderungen des Eisens selbst, die unter allen Umständen mit einer Aenderung des Energieinhaltes, also mit dem Auftreten latenter Umwandlungswärmen verbunden sind. Wenn wir die Abkühlung einer Eisenlegirung verfolgen, werden wir also an allen jenen Punkten, an welchen eine mit Wärmeentwicklung verbundene Zustandsänderung derselben eintritt, eine Verzögerung der Abkühlung bemerken. Die betreffenden Temperaturen, die eigentlich Umwandlungstemperaturen darstellen, werden gewöhnlich als kritische Punkte bezeichnet.

Der Schmelzpunkt des reinen Eisens ist noch nicht genau bestimmt. Wir wissen nur, dass er zwischen 1500 und 1600° liegt. Carpenter und Keeling geben ihn mit wenig über 1500° wahrscheinlich zu niedrig an. Gürtler und Tamann¹⁾ haben denselben mit 1540° bestimmt. Wir wollen ihn im Folgenden mit rund 1550° annehmen.

Wird geschmolzenes Eisen abgekühlt, so zeigt sich zunächst bei der Erstarrungstemperatur eine bedeutende Wärmeentwicklung (la-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 1905, 177.

tente Schmelzwärme). Bei der weiteren Abkühlung des erstarrten Eisens treten noch zweimal ähnliche, aber weit schwächere Wärmeentwicklungen auf, die man als kritische Punkte bezeichnet hat. Sie liegen bei etwa 900° (Punkt A_3) und bei 760° (Punkt A_2). Diese Wärmeentwicklungen deuten auf allotrope Zustandsänderungen des Eisens, wie sie ja auch bei vielen anderen Stoffen (z. B. beim Schwefel) vorkommen, und man unterscheidet nach Osmond gegenwärtig folgende Formen des Eisens:

Umwandlungstemperatur:	Art des Eisens.
S.-P. = 1550°	geschmolzenes Eisen
A_3 = 900°	γ -Eisen
A_2 = 760°	β -Eisen
	α -Eisen

Diese verschiedenen Eisenarten krystallisiren zwar alle, so weit sie fest sind, im regulären System (Osmond), unterscheiden sich aber doch von einander in folgender Weise.

So löst:

flüssiges Eisen (je nach der Temperatur) 4.3 pCt. Kohlenstoff (1136°) und mehr (nach Moissan 40 pCt. bei 4000°);

γ -Eisen: 0.95 pCt. (bei 700°) bis etwa 2 pCt. Kohlenstoff (bei 1136°);

β -Eisen: höchstens etwa 0.15 pCt. Kohlenstoff bei 760° ;

α -Eisen: noch weniger Kohlenstoff;

α -Eisen ist magnetisch, β - und γ -Eisen nicht.

Beim Punkte A_3 , also beim Uebergange β -Eisen \rightleftharpoons γ -Eisen, ändert sich plötzlich das thermo-elektrische Verhalten.

Aehnliche Veränderungen zeigt die thermische Ausdehnung (nach Le Chatelier bei 840°), das elektrische Leitungsvermögen (bei 885° und bei einer nicht näher angegebenen tieferen Temperatur nach Hopkins; nach Le Chatelier wächst der Leitungswiderstand continuirlich bis 850° , um von hier an fast constant zu bleiben), ferner die Festigkeit und manche andere Eigenschaft des Eisens.

Einzelne dieser Eigenschaften erleiden übrigens auch bei noch tieferen Temperaturen eine plötzliche Aenderung, sodass hier wohl noch andere, bisher unbekannte Zustandsänderungen eintreten dürften. Dies gilt namentlich für die spezifische Wärme (nach Pionchon bei 660°) und für Festigkeit und Dehnung (nach J. O. Arnold bei 500°).

Andererseits konnte Roberts-Austen bei der Abkühlung von reinem Eisen nur beim Erstarrungspunkt und bei den kritischen Punkten A_3 und A_2 eine Wärmeentwicklung constatiren, während wasserstoff-

haltiges Metall noch eine Reihe anderer kritischer Punkte zeigte (bei 1132° , schon früher von J. Ball entdeckt; bei $550-600^{\circ}$; bei $450-500^{\circ}$ und bei 260°).

Wir kommen somit zu dem Schlussergebniss, dass reines Eisen mindestens in vier von einander unterscheidbaren Modificationen auftreten kann.

Eisen und Kohlenstoff.

Wir wollen nun zunächst die praktisch wichtigen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen betrachten.

Geschmolzenes Eisen vermag, wie schon erwähnt, beträchtliche Mengen Kohlenstoff zu lösen. Wenn wir es abkühlen, wird sich — je nach seinem Kohlenstoffgehalte — entweder Kohlenstoff (als Graphit) oder eine feste Lösung von Kohlenstoff in γ -Eisen (γ -Mischkrystalle) abscheiden (Fig. 3)¹.

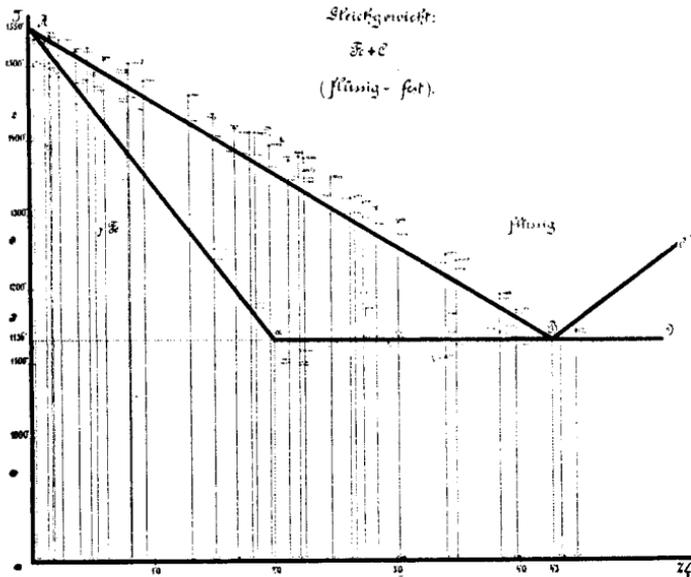


Fig. 3.

Längs AB erfolgt die Abscheidung von Mischkrystallen, deren Zusammensetzung durch die Linie Aa dargestellt wird. Längs BC

¹) Hier und in den folgenden Figuren sind die beobachteten Punkte eingezeichnet, um die Uebereinstimmung der Gleichgewichtscurven mit den Beobachtungen zu zeigen.

scheidet sich aus der flüssigen Schmelze Graphit (der sogenannte »Garschaum«) ab. *B* ist ein eutektischer Punkt, d. h. bei 1136° erstarrt eine flüssige Schmelze von Eisen mit etwa 4.3 pCt. Kohlenstoff zu einem Gemenge von Graphit und festem γ -Eisen mit circa 2 pCt. gelöstem Kohlenstoff.

Es muss hier erwähnt werden, dass Wüst kürzlich bei seinen Versuchen mit Eisen bis zu 4.82 pCt. Kohlenstoff keine Abscheidung von Garschaum erhielt, was wohl nur auf Unterkühlungserscheinungen zurückzuführen sein wird. Bei genügend rascher Abkühlung kann übrigens auch die eutektische Legirung eine Ueberkaltung erleiden, sodass sie ohne Graphitausscheidung erstarrt (hierauf beruht der Hartguss).

Nun kann aber auch das feste γ -Eisen noch beträchtliche Mengen Kohlenstoff gelöst enthalten, während die Löslichkeit des β -Eisens für Kohlenstoff viel kleiner, und jene des α -Eisens jedenfalls sehr gering ist. Es wird sich daher auch noch aus den festen Eisen-Kohlenstoff-Legirungen — wenn sie genügend eisenreich sind — bei der Abkühlung Eisen abscheiden müssen, und zwar bei Temperaturen zwischen 900 und 760° als β Eisen, unter 760° aber als α -Eisen. Ob dieses abgeschiedene Eisen rein ist, oder eine kohlenstoffärmere Lösung darstellt, lässt sich heute noch nicht entscheiden. Wir wollen zunächst den ersten, einfacheren Fall besprechen.

Die Vorgänge bei der Erkaltung sind in Fig. 4 dargestellt. Es scheidet sich nämlich längs *MO* β -Eisen ab, das sich bei 760°

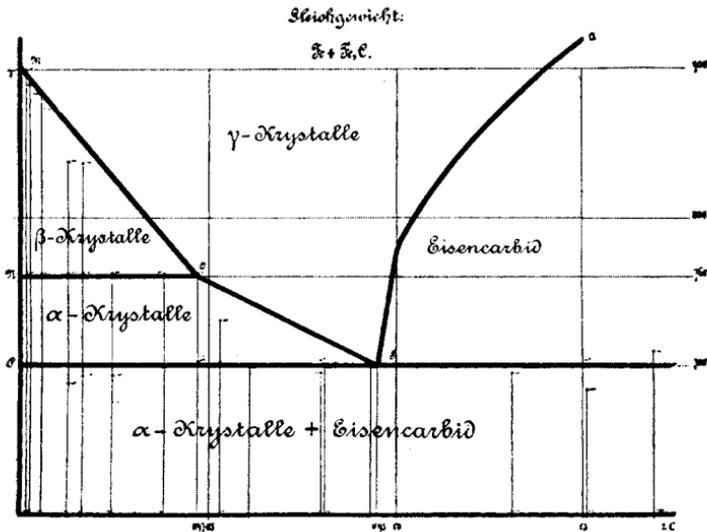


Fig. 4.

(Linie *NO*) in α -Eisen umwandelt. Enthält das Eisen mehr als 0.47 pCt. Kohlenstoff (Heyn, Carpenter und Keelig, etc), so scheidet sich bei seiner Abkühlung nicht mehr β -Eisen, sondern unmittelbar α -Eisen längs der Linie *OS* ab.

S ist wieder ein eutektischer Punkt. Während aber flüssiges Eisen mit 4.3 pCt. Kohlenstoff zu einem Gemenge von kohlenstoffhaltigem γ -Eisen und Graphit erstarrt, wandelt sich hier festes γ -Eisen mit 0.95 pCt. Kohlenstoff unter den gewöhnlichen Abkühlungsbedingungen in ein Gemenge von α -Eisen und Eisencarbid (d. i. eine chemische Verbindung von der empirischen Zusammensetzung Fe_3C) um. Dementsprechend scheidet sich aus kohlenstoffreicheren Legierungen längs der Linie *SQ* nicht Kohlenstoff, sondern Eisencarbid ab. Wir haben es also bei der gewöhnlichen langsamen Abkühlung mit einem metastabilen Gleichgewicht zwischen Eisen und Eisencarbid zu thun, während bei sehr langsamer Abkühlung Kohlenstoff, aber nicht als Graphit, sondern als amorphe Temperkohle ausgeschieden wird.

Bei rascher Abkühlung hingegen tritt eine Ueberkaltung ein; die Umwandlungen unterbleiben theilweise oder gänzlich, und man erzielt die sogenannte Härtung.

Unter dem Mikroskope lassen sich die meisten dieser Umwandlungsproducte recht gut erkennen. Man hat für dieselben folgende Bezeichnungen eingeführt:

Graphit: in oft gekrümmten Krystallblättern abgeschieden. Beim Schleifen und Poliren werden dieselben leicht ausgerieben, sodass nur mehr die Klüfte sichtbar sind, in welchen sie früher enthalten waren (\triangleright Graphitrisse \triangleleft).

Tafel I, Fig. a zeigt graues Roheisen, das polirt, aber nicht geätzt wurde, bei 200-facher linearer Vergrößerung. Die dunklen Streifen sind Graphitblättchen. b zeigt gleichfalls graues Roheisen, polirt und geätzt bei 330-facher linearer Vergrößerung. Die beiden schwarzen Streifen sind Graphitblätter.

Temperkohle: amorpher Kohlenstoff.

Ferrit: kohlenstoffarmes α - und β -Eisen.

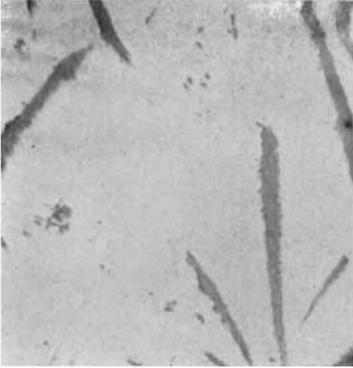
Die helleren Partien der Figg. d, e und f (Tafel I und II) sind Ferrit. Erstere Figur, welche ein durch Kaltbiegen deformirtes Fluss-eisen darstellt, zeigt die durch das Biegen sichtbar werdenden Spalt-(oder Gleit-) Flächen des Ferrits.

Cementit: Eisencarbid, das — dem metastabilen Gleichgewicht entsprechend — längs *SQ*, Fig. 4, abgeschieden wird.

Die krystallinischen hellen Gebilde in Fig. g, Tafel II sind Cementit

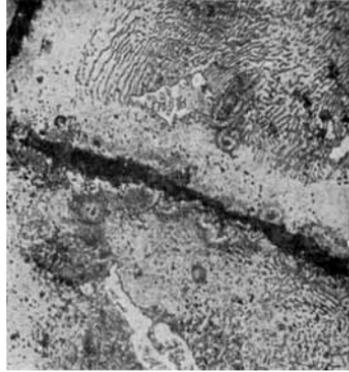
Tafel I.

Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft XXXIX, Heft 11.



a

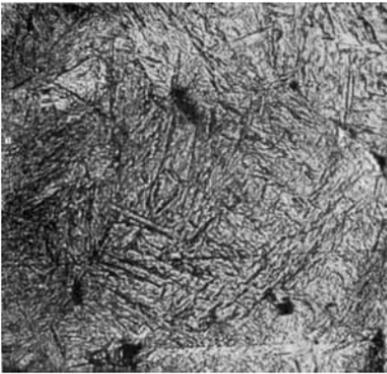
Graues Roheisen, polirt, nicht geätzt.
V = 200.



b

Graues Roheisen, schwach ausgeglüht.
V = 330.

Graphit



c

Stahl mit 0.9 pCt. C (Martensit).
V = 433.



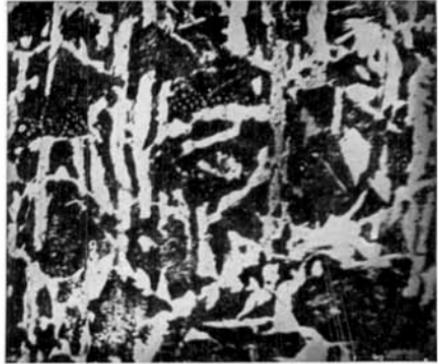
d

Flusseisen mit 0.25 pCt. C.
V = 345.
Durch Biegen deformirt; mit Jod geätzt.

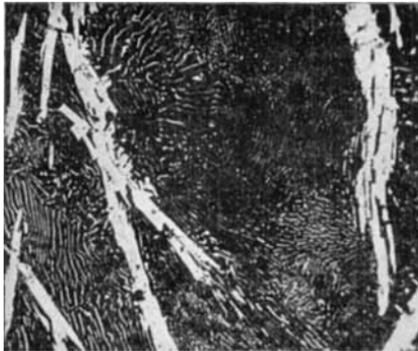
Tafel II.



e
Stahl mit 0.3 pCt. C.
V = 345.



f
Schienenstahl mit 0.33 pCt. C.
V = 490.



g
Stahl mit 1.4 pCt. C.
V = 450.

Perlit: Eutektisches Gemenge von Ferrit und Cementit.

In Fig. b, d, e, f und g (Tafel I und II) ist Perlit dargestellt. In d, e und f sind es die dunkleren Partien, deren Textur hier nicht oder doch nur undeutlich erkennbar ist, wofür die gebänderten Flächen in Fig. b und c Perlit vorstellen. In letzteren Figuren ist die Zusammensetzung des Perlits aus abwechselnden Lamellen von Ferrit und Cementit deutlich erkennbar.

Martensit: normal im Felde *MOSQ*, Fig. 4, auftretendes kohlenstoffhaltiges γ -Eisen, das bei schneller Umwandlung nicht zur Umwandlung gelangt und daher in gehärtetem Stahl auftritt. Er ist ziemlich hart und hat krystallinische Structur.

Tafel I, Fig. e stellt reinen Martensit bei 433-facher linearer Vergrößerung dar.

Ausserdem hat man noch unterschieden:

Austenit: Ebenfalls eine feste Eisen-Kohlenstoff-Lösung, die nur in kohlenstoffreicheren, bei sehr hohen Temperaturen plötzlich abgekühlten Stahlsorten auftritt. Er lässt keinerlei Textur erkennen und ist auffallend weich. Vielleicht enthält der Martensit Eisencarbid, der Austenit aber Kohlenstoff gelöst(?). Seine Stellung im Gleichgewichtssystem ist noch nicht sichergestellt.

Sorbit und Troosit sind Uebergangsglieder vom Martensit zum Perlit. Carl Benedicks hat vor kurzem die Vermuthung ausgesprochen, dass sie als colloïdale Lösungen aufzufassen sein könnten.

Bevor wir jene Veränderungen besprechen, welche unser Gleichgewichtsdiagramm für das metastabile System Eisen + Eisencarbid erleidet, wenn auch noch das β - und α -Eisen Kohlenstoff gelöst enthalten, müssen wir das chemische Verhalten des Kohlenstoffes im Eisen näher in's Auge fassen.

Man unterscheidet hiernach:

elementaren }
und chemisch gebundenen } Kohlenstoff.

Ersterer ist entweder krystallinisch (Graphit) oder amorph (Temperkohle).

Von letzterem werden gleichfalls zwei Formen unterschieden:

α) Härtungskohle, hauptsächlich in gehärtetem, doch auch in ausgeglühtem Stahle vorkommend, ist jene Kohlenstoffform, welche in fester Lösung im Eisen enthalten ist, und

β) Carbidkohle, die in ausgeglühtem Stahle vorkommt, und nach den heute verbreiteten Ansichten dem ausgeschiedenen Eisencarbid entspricht.

Die wichtigsten chemischen Unterschiede zwischen diesen beiden letzteren Kohlenstoffformen sind folgende:

Löst man Stahl in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure etc., so entweicht die Härtungskohle in Form von Kohlenwasserstoffen, während die Carbidkohle (bei Ausschluss von Sauerstoff) als Eisencarbid von der empirischen Zusammensetzung Fe_3C zurückbleibt.

Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure löst sich die Härtungskohle schon in der Kälte mit brauner Farbe (wobei ein Theil derselben gasförmig entweicht, wenn die Probe erwärmt wird), während die Carbidkohle braune Flocken giebt, die sich erst bei 80° lösen. Nach meinen Untersuchungen ist das Färbevermögen der verschiedenen Kohlenstoffformen in salpetersaurer Lösung verschieden, weshalb ich für dieselben dementsprechende Namen vorschlug. Es beträgt:

- für Carbidkohlenstoff 2 (Bi-Kohlenstoff),
- » Härtungskohle aus geglühtem Stahl . . 3 (Tri- »),
- » » » gehärtetem » . . 4 (Tetra- »).

Ganz ähnliche Werthe ergaben sich auch aus älteren Beobachtungen von Osmond, Howe u. A., nämlich:

Färbevermögen der Lösung von	Howe	Osmond und Werth		Sauveur	Jüptner		Hogg
Carbidkohle	—	104	100	—	108	100	—
Gesamtkohlenstoff	100	100	96	100	100	92.7	100
Härtungskohle in ausgeglühtem Stahl	—	88	85	—	84	78	—
» » gehärtetem »	55	51	48	51	53	52	54.77

Aehnlich ergaben die neuesten Untersuchungen von Boyton¹⁾:

In:	Färbevermögen:
Perlit	4
Sorbit (luftgekühlt)	3.15
» (vor dem Gebläse gekühlt)	2.88
	} Mittel = 3.01.

Hingegen ergaben die Untersuchungen von Wüst²⁾ für den gebundenen Kohlenstoff in Roheisen ein auffallend niederes Färbevermögen. So fand er bei der colorimetrischen Kohlenstoffbestimmung in einem weissen Roheisen mit 2.65 pCt. Kohlenstoff (gewichtsanalytisch bestimmt), das nur aus Perlit und freiem Eisencarbid bestand, bei der colorimetrischen Bestimmung nur 1.54 pCt. Kohlenstoff, also einen Kohlenstoffabgang von etwa 41.8 pCt., während er in einem langsam abgekühlten grauen Roheisen mit 4.66 pCt. Gesamtkohlenstoff

¹⁾ The Iron and Steel Mag. 7, 470 ff.

²⁾ »Metallurgie«, 1906, 1 ff.

und 3.22 pCt. Graphit auf colorimetrischem Wege nur 0.66 pCt. gebundenen Kohlenstoff nachweisen konnte, was einem Abgange von etwa 54 pCt. des gebundenen Kohlenstoffes entspricht.

Bald nach meinen Studien über das Färbevermögen des Kohlenstoffes hatte E. D. Campbell in An-Arbor gefunden, dass die beim Behandeln von Stahl mit Salzsäure etc. entweichenden Gase enthalten:

Olefine:	Paraffine:
—	CH ₄
C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀
C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₁₂

wobei wahrscheinlich die betreffenden Paraffine aus den Olefinen durch Wasserstoffaddition entstehen.

Ferner ergab sich:

1. dass bei gehärtetem Stahl C₂H₂ dominiert,
2. » » ausgeglühtem Stahl C₄H₈ vorherrscht, und
3. » » » » mit mehr als 1.3 pCt. Kohlenstoff die Zahl der Kohlenstoffatome im Durchschnitts-Gasmolekül abnimmt.

Hieraus schloss Campbell auf die Existenz einer Reihe polymerer Eisencarbide, die vielleicht in folgender Weise mit den früher erwähnten Kohlenstoffformen identisch sein können:

C ₂ Fe ₆ Bi - Kohlenstoff	} Härtungskohle	{	im Martensit
C ₃ Fe ₉ Tri- »			» Sorbit und Troostit
C ₄ Fe ₁₂ Tetra- »	} Carbidskohle	{	» Perlit und Cementit.
C ₅ Fe ₁₅ ?			

In ausgeglühtem Stahl mit mehr als 1.3 pCt. Kohlenstoff und im Roheisen müsste dann der freie Cementit allerdings einen Kohlenstoff mit geringerem Färbungsvermögen als der Tetrakohlenstoff enthalten.

Diese Hypothese findet übrigens eine indirecte Bestätigung durch die Untersuchungen von A. Carnot und Gontal, die beispielsweise in kohlenstoffhaltigen Eisen-Manganlegirungen folgende Verbindungen fanden:

weniger als 18 pCt. Mangan:	Fe _{3n} C _n	neben	4Fe ₃ C.Mn ₃ C
18—31 »	: 4Fe ₃ C.Mn ₃ C	»	2Fe ₃ C.Mn ₃ C
31—61 »	: 2Fe ₃ C.Mn ₃ C	»	Fe ₃ C.2Mn ₃ C
61—74 »	: Fe ₃ C.2Mn ₃ C	»	Fe ₃ C.4Mn ₃ C
über 74 »	: Fe ₃ C.4Mn ₃ C	»	einem noch manganreicheren Carbid, das aber nicht Mn ₃ C ist.

Aehnliche Doppelcarbide wiesen sie auch in den kohlenstoffhaltigen Chrom-, Wolfram- und Molybdän-Legirungen nach.

Später haben Campbell und Kennedy auf die Möglichkeit hingewiesen, dass in kohlenstoffreichen Eisenlegirungen neben einem Carbide von der empirischen Zusammensetzung Fe_3C (mit 6.67 pCt. Kohlenstoff) noch ein kohlenstoffreicheres Carbide mit 9.68 pCt. Kohlenstoff auftreten könne, das also der Formel Fe_2C entspräche. Thatsächlich wurde dasselbe schon früher von Forchhammer im Meteoreisen von Niakornak gefunden und als Cohenit bezeichnet. In neuerer Zeit hat Carl Benedicks eine Reihe von Thatsachen beigebracht, welche für das Auftreten eines solchen Carbids in kohlenstoffreichen Eisensorten nach längerem Erhitzen auf $930\text{--}950^\circ$ sprechen. So lässt sich das spezifische Volumen der Eisenkohlenstofflegirungen durch zwei gerade Linien darstellen, die sich bei 1.26 pCt. Kohlenstoff schneiden. Aehnliche Knickpunkte fand er auch bei jenen Curven, welche den Elasticitätsmodul, die Härte und das magnetische Verhalten solcher Stahle darstellen. Auch gelang es ihm, durch Auflösen kohlenstoffreichen Stahles in sehr verdünnter Schwefelsäure einen unlöslichen Rückstand mit 9.85—10.31 pCt. Kohlenstoff abzuscheiden.

Im weissen Roheisen, das im ursprünglichen Zustande deutlich ausgebildeten, blättrigen Perlit (das eutektische Gemenge von Ferrit und Cementit) enthält, findet sich kein Fe_2C . Erhitzt man dasselbe jedoch zwei Stunden lang auf $930\text{--}950^\circ$, so verschwindet der blättrige Perlit, und man erhält ein unregelmässiges Gemenge aus einem weissen Bestandtheile (Cementit?) und einer dunklen Grundmasse (Ferrit?). In derartig behandeltem Eisen finden sich dann Anzeichen für das Auftreten von Fe_2C .

Dies würde mit älteren Beobachtungen von Müller, sowie von Mylius, Förster und Schöne übereinstimmen, nach welchen das Carbide Fe_3C beim Erhitzen unter Abscheidung eines kohlenstoffreicheren Körpers zerfällt, der in Säuren schwerer löslich ist, als das ursprüngliche Carbide, sich aber nach Moissan in rauchender Salpetersäure leicht löst, während diese Säure das Carbide Fe_3C nicht angreift. Hiernach hätten wir es hier mit einem Dissociationsproducte des gewöhnlichen Carbids und daher mit einem zweiten metastabilen Gleichgewicht zu thun, das aber stabiler wäre, als das zwischen Eisen und dem gewöhnlichen Eisencarbide. Wir hätten somit folgende drei, nach wachsender Stabilität geordnete Gleichgewichte:

- I. Eisen und das Carbide Fe_3C ,
- II. » » » » Fe_2C ,
- III. » » Kohlenstoff.

Wir wollen nun die schon früher erwähnte zweite Möglichkeit besprechen, dass nämlich auch noch das α - und β -Eisen geringe Mengen Kohlenstoff zu lösen vermag. Für diese Möglichkeit spricht, dass ausgeglühter Stahl noch immer etwas Härtungskohle enthält, ja dass auch im Eisen bei Gegenwart von Graphit oder Temperkohle noch Härtungskohle enthalten ist. Andererseits scheinen neue, noch nicht publicirte Arbeiten Heyn's, von welchen ich erst heute Kenntniss erhielt, wieder dagegen zu sprechen. Benedicks nimmt nun an, dass β -Eisen bei gewöhnlicher Temperatur 0.27 pCt. Kohlenstoff gelöst enthalten könne, und bezeichnet diese Lösung mit dem Namen Ferronit.

Das Schaubild Fig. 5 stellt diese Verhältnisse graphisch dar, wobei sich die scharf ausgezogenen Linien auf das metastabile Gleichgewicht zwischen α -, β - und γ -Eisen und Fe_3C , die punktirten Linien aber auf das noch weniger stabile System β -Eisen und Fe_3C (also ebenfalls auf ein metastabiles Gleichgewicht) beziehen.

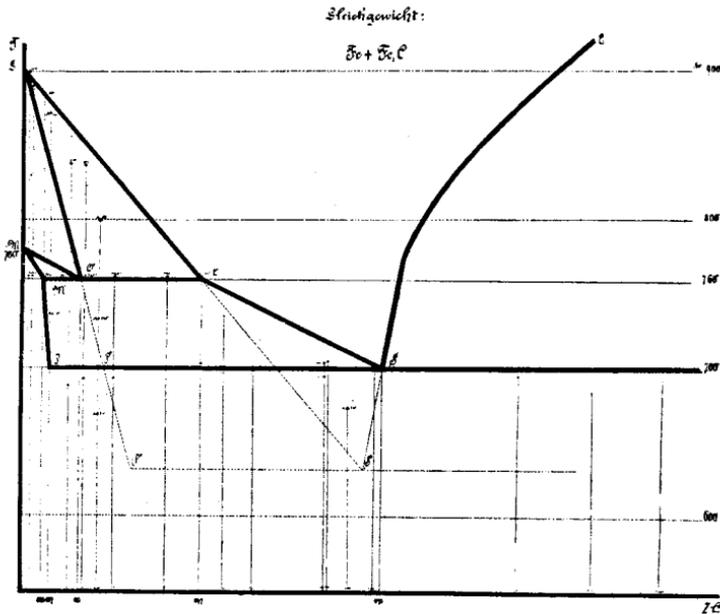


Fig. 5.

In Legierungen mit weniger als 0.47 pCt. Kohlenstoff verwandelt sich zunächst längs der Linie GO das kohlenstoffhaltige γ -Eisen in kohlenstoffhaltiges β -Eisen von der durch GO' gegebenen Zusammensetzung. Enthält das Eisen nicht mehr als 0.15 pCt. Kohlenstoff, so

ist diese Umwandlung im Punkte O' eine vollständige. Ist der Kohlenstoffgehalt jedoch grösser, so wird längs der Linie OO' neben dem entstandenen β -Eisen (mit 0.15 pCt. Kohlenstoff) noch γ -Eisen (mit 0.47 pCt. Kohlenstoff) vorhanden sein.

Bei einer Temperatur von 780° beginnt das kohlenstoffhaltige β -Eisen sich in kohlenstoffärmeres α -Eisen umzuwandeln. Enthält dasselbe nicht mehr als etwa 0.05 pCt. Kohlenstoff (Roozeboom¹⁾, so ist die Umwandlung bei 760° eine vollständige. Bei einem höheren Kohlenstoffgehalt existiren bei dieser Temperatur auch β -Mischkrystalle mit 0.15 pCt. Kohlenstoff (und bei einem 0.47 pCt. übersteigenden Kohlenstoffgehalt auch noch γ -Mischkrystalle). Die β -Mischkrystalle müssen aber jetzt in solche von α - und von γ -Eisen zerfallen, sodass schliesslich nur diese beiden Gefügeelemente neben einander existiren können. Bei der weiteren Abkühlung unter 760° schreitet die partielle Umwandlung des γ -Eisens in α -Eisen, entsprechend den Curven OS und $M'P$, weiter fort, und bei 700° haben wir dann schliesslich wie früher: α -Krystalle mit etwa 0.07 pCt. Kohlenstoff und Eisencarbid (Cementit) mit $6\frac{2}{3}$ pCt. Kohlenstoff neben einander.

Enthält der Stahl jedoch mehr als 0.47 pCt. Kohlenstoff, so sind zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Im einen Falle scheidet sich aus dem γ -Eisen längs OS α -Eisen von der durch $M'P$ gegebenen Zusammensetzung ab, was dem stabileren Gleichgewicht zwischen α -Eisen und Eisencarbid entspricht. Bei 700° haben wir dann schliesslich, wie früher, α -Eisen neben Eisencarbid.

b) Die längs OS stattfindende Umwandlung kann aber auch zur Abscheidung von β -Mischkrystallen (Ferronit) längs der metastabilen Curve $O'P$ führen, und dieser Fall wird im Hinblick auf das Gesetz der stufenweisen Reactionen und auf die ausserordentlich geringe Reactionsgeschwindigkeit in festen Körpern wohl der gewöhnliche sein müssen. Das Endergebniss dieser Umwandlung ist dann das Auftreten von β -Mischkrystallen neben Eisencarbid längs der Linie $P'S'$. So erklärt sich das Auftreten von Härtungskohle (d. i. von in Eisen gelöstem Kohlenstoff) in langsam abgekühltem Stahl.

Tritt dieser Fall ein — und dies wird ja nach dem früher Gesagten gewöhnlich der Fall sein —, so rückt unser eutektischer Punkt für Stahl von mehr als etwa 0.5 pCt. Kohlenstoff von S gegen S' herunter, wofür die Beobachtungen Roberts-Austen's zu sprechen scheinen.

¹⁾ Nach Carpenter und Keeling jedoch noch weit weniger.

Wir müssen nun auch jene Curve *SE* näher betrachten, längs welcher die Abscheidung von Eisencarbid stattfindet. Die meisten Punkte dieser Curve wurden von Carpenter und Keeling bestimmt, doch reichen dieselben leider nicht unter 1.3 pCt. Kohlenstoff. Hier-nach könnte diese Curve etwa die im Diagramm, Fig. 6, punktiert ein-gezeichnete Gestalt haben. Andererseits aber haben Carpenter und

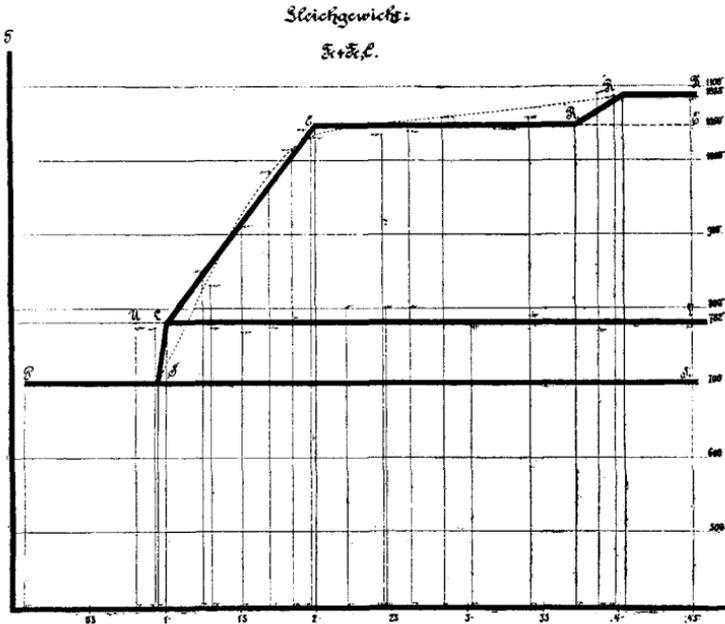


Fig. 6.

Keeling bei Eisenlegirungen mit 0.81—4.50 pCt. Kohlenstoff einen kritischen Punkt beobachtet, den wir mit A_2' bezeichnen wollen, und der zwischen 768 und 801° — also im Mittel bei 782° liegt, und der offenbar irgend einer Umwandlung entsprechen muss. Allerdings hat Osmond die Vermuthung ausgesprochen, dass die hier auftretende geringe Wärmeentwicklung (die häufig auch nicht beobachtet wurde) auf einen Oxydationsvorgang zurückzuführen sein könne. Aber das Fehlen dieser Wärmeentwicklung bei niederen Kohlenstoffgehalten und das eng begrenzte Temperaturintervall, in welchem sie auftritt, machen diese Erklärung einigermaassen zweifelhaft. Hingegen hat J. O. Arnold in seiner neuesten Arbeit¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass bei 900° die Löslichkeit des Eisencarbids nahezu ebenso gross ist,

¹⁾ Journ. Iron Steel Inst. 1905, II.

wie bei 700° , während sie über 900° mit der Temperatur rasch wächst. Dies würde für eine Zustandsänderung des Carbids sprechen, und Arnold nimmt auch thatsächlich hier die Existenz zweier verschiedener Carbidenten an. Welcher Art diese Umwandlung sein mag — ob hierbei vielleicht ein isomeres Carbid Fe_{3n}C_n oder das Carbid Fe_2C entsteht — bleibt allerdings fraglich, doch könnte hierdurch die auffallende, früher erwähnte Thatsache eine Erklärung finden, dass die colorimetrische Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs im Roheisen viel zu niedrige Resultate giebt.

Haben wir es aber hier mit einer derartigen Umwandlung zu thun, so muss sich dieselbe — welcher Art sie auch immer sein möge — durch einen Knick in der *SE*-Curve bemerklich machen, sodass wir etwa zu der scharf gezogenen Curve unseres Schaubildes kommen.

Den weiteren Verlauf dieser Curve, über 2 pCt. Kohlenstoff hinaus, wollen wir einstweilen unerörtert lassen.

Es muss hier noch erwähnt werden, dass die Horizontale *LL'* nach Carpenter und Keeling's Beobachtungen nicht blos rechts vom Schnittpunkte mit der *SE*-Curve, sondern auch links von demselben auftritt. Sollten sich diese Beobachtungen bestätigen, so wäre *L* als ein eutektischer Punkt aufzufassen, der durch den Schnitt der Curve *LE* mit irgend einer zweiten, noch unbekanntem Umwandlungscurve entstanden sein müsste. Möglicher Weise könnte sie mit einer noch unbekanntem Umwandlung des Eisens in Zusammenhang stehen, für welche der schon früher erwähnte von Ball, wie von Roberts-Austen bei 1132° beobachtete kritische Punkt sprechen würde. Eine derartige Möglichkeit, die wohl auch das früher erwähnte Formelement Austenit unterzubringen gestatten würde, ist im Schaubild Fig. 7 durch die Linie *VL* angedeutet.

Den Schnitt der verlängerten *LS*-Curve mit der Linie *GO* im Punkte *S'* haben wir schon früher besprochen.

Roberts-Austen fand in der Nähe von 600° noch einen kritischen Punkt, den er mit A_0 bezeichnete. Er hielt ihn für den Beginn einer verhältnissmässig leichten Molekularveränderung, die nicht rasch vollständig verläuft, sondern sich über ein Temperaturintervall von etwa 100° erstreckt. Die fragliche Umwandlung ist mit einer Aenderung der magnetischen Coërcitivkraft verbunden, die nach Morris bei etwa 600° ein Minimum erreicht. Carpenter und Keeling fanden diesen kritischen Punkt bei allen untersuchten Legirungen mit 0.01—4.5 pCt. Kohlenstoff, und zwar im Mittel bei 600° , sodass wir es offenbar mit einer ganz allgemeinen, vom Kohlenstoffgehalte unabhängigen Umwandlung des Eisens zu thun haben. Das Auftreten eines

Minimums der magnetischen Coërcitivkraft scheint für eine Verminderung der (magnetischen) α -Krystalle zu sprechen. Da übrigens unbe-

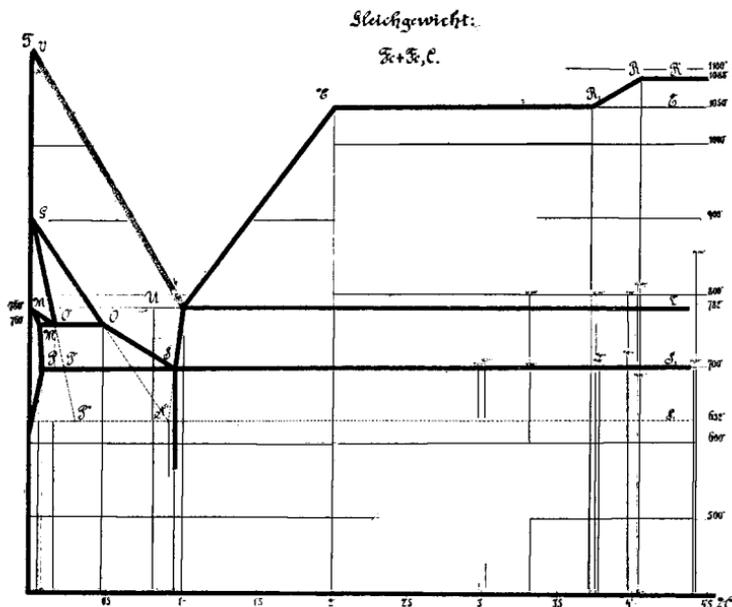


Fig. 7.

dingt vom Punkte P aus nach abwärts noch eine Curve verlaufen muss, könnte man versucht sein, unser Diagramm in der aus Fig. 7 ersichtlichen Weise auszugestalten.

Wir haben bisher für sehr hohe Temperaturen das Gleichgewicht Eisen + Kohlenstoff (Graphit), für niedere Temperaturen aber jenes zwischen Eisen und Eisencarbid betrachtet. Zur Vervollständigung unserer Diagramme müssen wir nun auch noch das erstere Gleichgewicht bei niederen Temperaturen besprechen.

Sehen wir davon ab, dass dieses Gleichgewicht je nach der Art des im System auftretenden Kohlenstoffes verschieden sein muss, so stossen wir zunächst auf die grosse Schwierigkeit, dass hier — entsprechend dem Ostwald'schen Stufengesetze, das nach unseren bisherigen Erfahrungen gerade bei den Eisenkohlenstofflegierungen zuzutreffen scheint — zuerst der wenigst stabile, und erst allmählich (vielleicht erst nach Passiren mehrerer immer stabiler werdender Uebergangsformen) der stabile Endzustand eintritt. Hiuzu kommt

noch, dass sich alle diese Zustandsänderungen sehr langsam vollziehen, und dass die verschiedenen Gleichgewichte durch die Gegenwart dritter Stoffe beeinflusst werden. Demzufolge geben auch die verschiedenen Cementations- und Glüh-Versuche (von Arnold, Charpy und Grenet, Mannesmann, Royston, Hugh P. Tiemann u. A.) stark von einander abweichende Resultate, und bei ihrer Beurtheilung muss somit auf alle diese Umstände Rücksicht genommen werden, wobei noch der Einfluss etwa vorhandener Kohlenstoffkeime (Graphit oder Temperkohle) zu beachten sein wird.

Unzweifelhaft ist in der Nähe des Schmelzpunktes das System Eisen und Kohlenstoff das stabilste; ob dies auch bei anderen Temperaturen der Fall ist, bleibt noch strittig, obwohl manches dafür spricht.

Gehen wir von dieser Annahme aus, so wird die Cementation von reinem Eisen bei nicht zu hoher Temperatur in folgender Weise verlaufen: An der Oberfläche des reinen Eisenstückes löst sich Kohlenstoff und wandert allmählich in's Innere. Hier kann es bis zur Sättigung des Eisens mit Carbid, ja sogar zu einer Ausscheidung von Eisen-carbid (also zum Gleichgewicht Eisen + Fe_3C) kommen, wie Saniter's Versuche beweisen. Erst allmählich beginnt, und zwar wohl meist von der Oberfläche des Eisenstückes an, die Abscheidung von Temperkohle, und es tritt schliesslich das stabile Gleichgewicht Eisen + Kohlenstoff ein. Dazwischen kann möglicher Weise auch noch das Gleichgewicht $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{C}$ auftreten. Dementsprechend können Cementationsversuche, wenn sie nicht lange genug ausgedehnt wurden, ebenso gut kleinere als grössere Kohlenstoffgehalte ergeben, als dem Gleichgewicht Eisen + Kohlenstoff entspricht.

Bei Glühversuchen mit weissem Roheisen hingegen ist die erstere Möglichkeit ausgeschlossen, weil ja das Ausgangsproduct schon einen Ueberschuss an gebundenem Kohlenstoff enthält.

Als einigermaassen sichere Punkte für unsere Gleichgewichtscurve können wir die beiden Endpunkte derselben:

- a) 1136° . ca. 2 pCt. Kohlenstoff (Punkt *a* in Fig. 3),
- b) 620° . . 0.0 » » (nach Charpy und Grenet) und
- c) 1030° . . 1.50 » » (zwei übereinstimmende Resultate, die Royston sowohl bei Cementations- als bei Glühversuchen erhielt)

ansehen.

Verbinden wir den ersten und dritten dieser Punkte durch eine Gerade und verlängern dieselbe nach abwärts, so kommen wir bei 760° auf etwa 0.15 pCt. Kohlenstoff, also ungefähr auf den Punkt *O*

unserer früheren Diagramme (Fig. 5 und 7). Verbinden wir noch diesen Punkt mit dem zweiten, so erhalten wir die in Fig. 8 dargestellte vorläufige Curve. Jedenfalls ist eine Controle dieser Gleichgewichtsverhältnisse durch eingehende weitere Versuche dringend erforderlich.

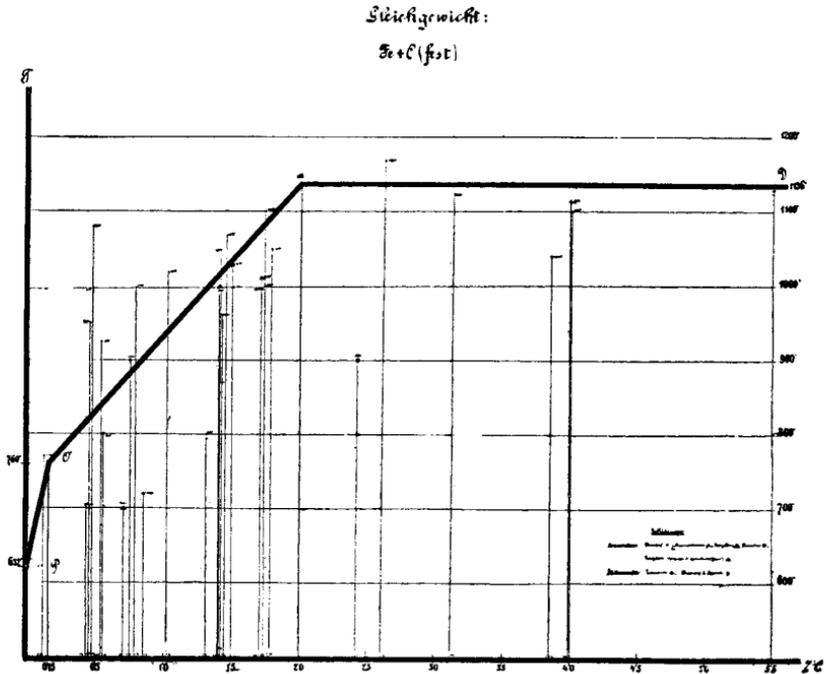


Fig. 8.

Wäre hingegen, wie Roozeboom annimmt, der Graphit bei höherer, das Eisencarbid aber bei niedriger Temperatur stabiler, so müsste die von a ausgehende Graphitlinie die Carbidcurve in irgend einem Punkte schneiden.

Sehen wir von dem Gleichgewichte $Fe + Fe_2C$, über welches keinerlei ziffernmässige Angaben vorliegen, ab, so können wir alle bisher betrachteten Verhältnisse durch das Diagramm, Fig. 9, darstellen.

Das Feld $DaEE'$ oder vielleicht auch die Fläche $AVLEIa$ könnte dem Auftreten von Austenit entsprechen. Die eigenthümliche Brechung der Curve $LEE'RR'$ verdient besondere Erwähnung. ER ist die Verlängerung der Linie BC , und es scheint somit fast, als ob

sich hier eigenthümliche Ueberkältungserscheinungen geltend machen würden.

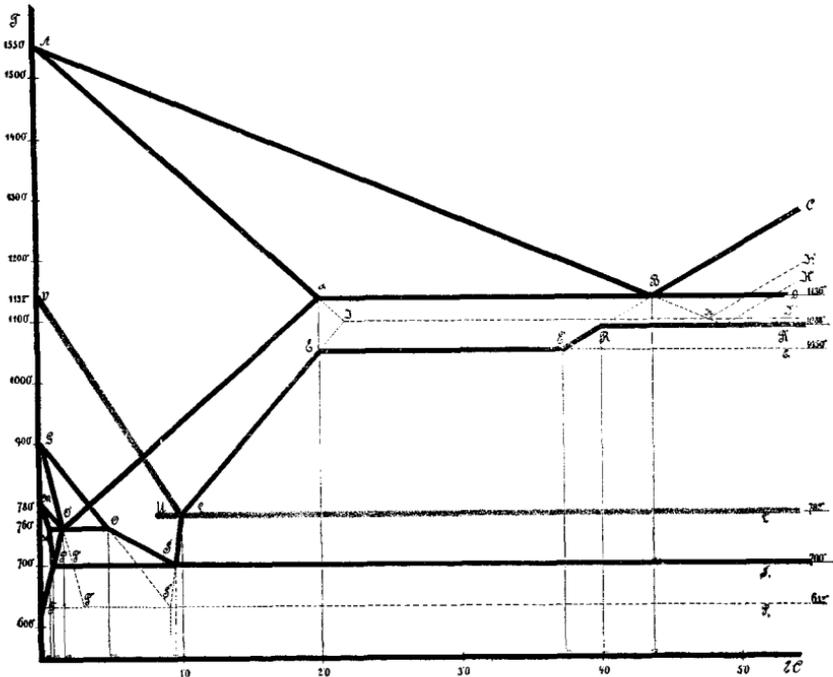


Fig. 9.

Auch verdient noch der Verlauf der Curve aO' , wie sie in unserem Diagramme gezeichnet ist, Erwähnung. Hiernach müsste die Umwandlung von γ -Krystallen in β -Krystalle bei Gegenwart von Kohlenstoff nicht längs GO beginnen, sondern sich längs GO' vollziehen.

Schliesslich mögen noch zur Vervollständigung des Bildes einige andere Eisenlegirungen kurz besprochen werden.

Eisen und Silicium.

Gürtler und Tammann¹⁾ haben die fast kohlenstofffreien Eisen-Silicium-Legirungen untersucht. Fig. 10 giebt das von ihnen entworfene Diagramm, dem nur noch die zwischen 0 und 50 pCt. Sili-

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 1905, 163.

cium bei 760° verlaufende Umwandlungcurve für α - und β -Eisen (A_2) beigefügt wurde. Die Lage von A_3 (900°), die experimentell nicht ermittelt wurde, ist nicht eingezeichnet.

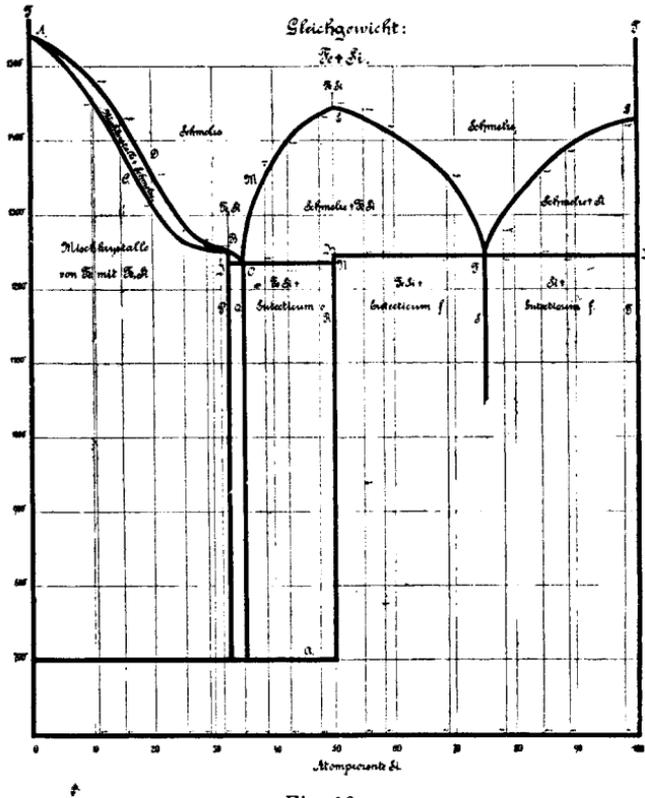


Fig. 10.

In diesem Systeme haben wir also neben Fe und Si noch die Verbindungen Fe_2Si und FeSi , sowie Mischkristalle von Fe und Fe_3Si .

Eisen und Phosphor.

Das Gleichgewicht zwischen Eisen und Phosphor, das in Fig. 11 dargestellt ist, wurde von Stead studirt. In demselben treten Mischkristalle von Eisen und dem Phosphide Fe_3P , sowie die Verbindungen Fe_3P und Fe_2P auf.

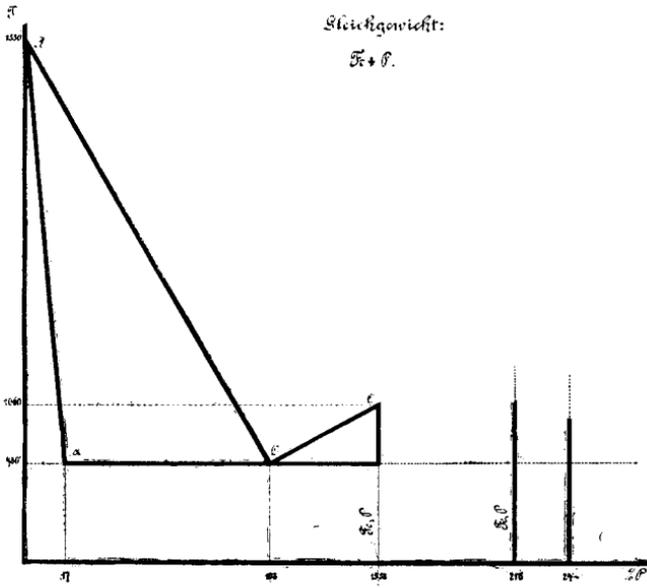


Fig. 11.

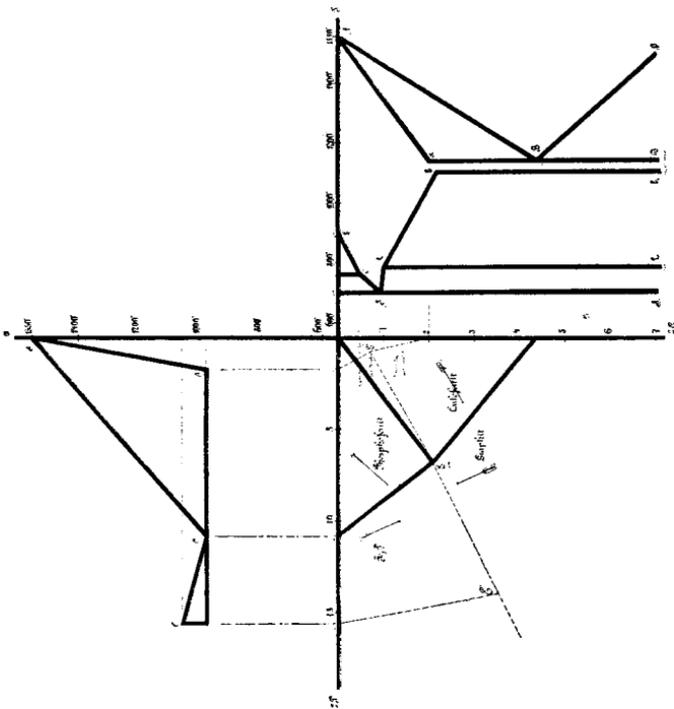


Fig. 12.

Eisen, Kohlenstoff und Phosphor.

Dieses gleichfalls von Stead studirte Gleichgewicht bietet ein Beispiel für Systeme aus drei Componenten. Zu seiner Darstellung benutzen wir ein dreiaxiges Coordinatensystem, Fig. 12. — Die horizontal nach rechts verlaufende Axe giebt den Kohlenstoffgehalt, die vertical nach abwärts gerichtete den Phosphorgehalt, während die dritte Axe (hier zwei Mal: nach aufwärts und nach links gezeichnet) die Temperatur angiebt. Dementsprechend sind die schon bekannten Gleichgewichte Eisen und Kohlenstoff oben, und Eisen und Phosphor links in die horizontale Projectionsebene umgelegt dargestellt, während das Gleichgewicht Eisen, Kohlenstoff und Phosphor (flüssig-fest) in der Horizontalprojection gegeben ist.

In Fig. 13 sind dieselben Gleichgewichtsverhältnisse perspectivisch (in axonometrischer Projection) dargestellt worden.

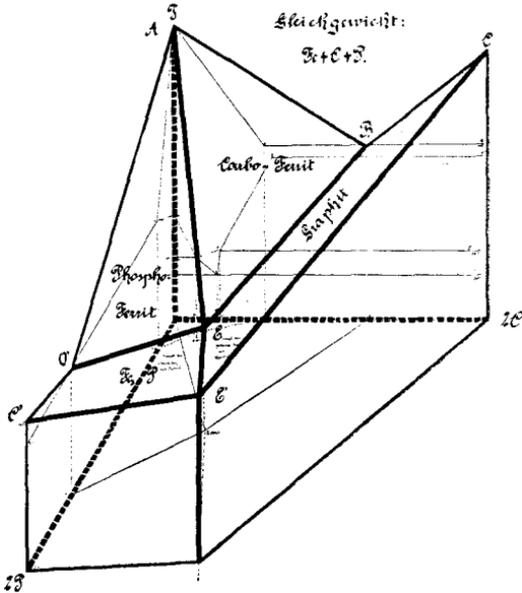


Fig. 13.

Eisen-Nickel-Legirungen.

Während wir bisher ausschliesslich mit umkehrbaren Zustandsänderungen zu thun hatten, treffen wir hier auch auf nicht umkehrbare. Das Diagramm, Fig. 14, giebt ein Bild der hier herrschenden Verhältnisse nach Roozeboom, bezw. Osmond und Cartaud und Anderen.

Der obere Theil unseres Schaubildes (die Curven *ABC*) giebt nach Rinne den hypothetischen Verlauf der Schmelz-, bezw. Erstarrungs-Curven, wobei *B* dem nicht näher bekannten Schmelzpunkt der Verbindung FeNi_2 (*A* warit) entspricht. Beiderseits von diesem Punkte werden wahrscheinlich Mischkristalle auftreten.

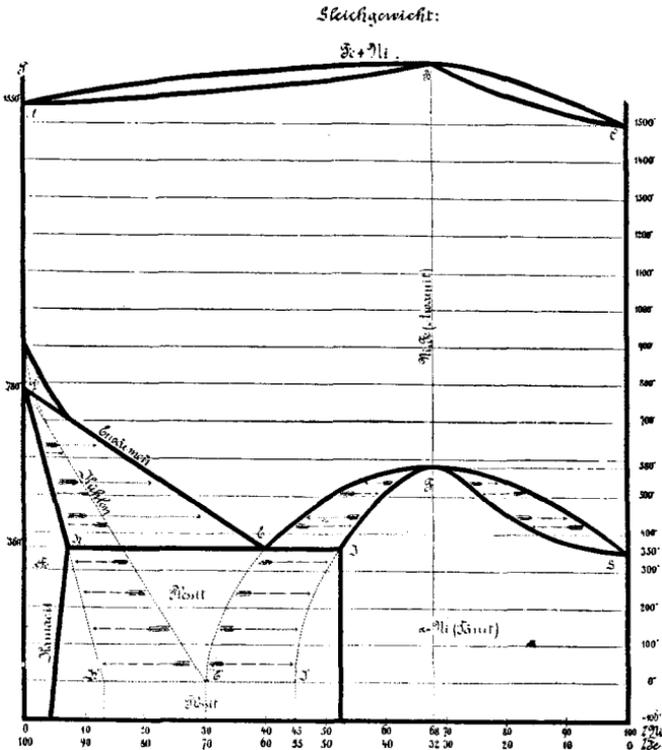


Fig 14.

Der untere Theil der Figur bezieht sich auf die in den festen Eisen-Nickel-Legierungen stattfindenden Veränderungen (Osmond und Cartaud).

Nun treten gerade bei den festen Eisen-Nickel-Legierungen Ueberkaltungserscheinungen überaus leicht, und zwar sogar schon dann ein, wenn die Abkühlung nach unseren landläufigen, technischen Begriffen »langsam« erfolgt. Wir müssen daher die (punktirt gezeichneten) »Kühlungscurven«, die sich auf die gewöhnliche Art der Abkühlung beziehen, von den (scharf ausgezogenen) »Erwärmungscurven« genau unterscheiden. Die Pfeile \leftarrow \rightarrow deuten die Vorgänge beim Erwärmen, die Pfeile \rightarrow \leftarrow jene bei der Abkühlung an.

Hiernach scheidet sich aus dem isomorphen, festen Gemenge von Awarit und Eisen bei der Abkühlung je nach dem Nickelgehalte längs DE' , bezw. DH' ein nickelhaltiger Ferrit (nach Rinne »Nickelferrit«, mineralogisch Kamacit genannt), oder längs FE' und FP' »Taenit«, d. h. $FeNi_2$ enthaltende Mischkristalle ab, während sich der Rest des ursprünglichen, isomorphen Gemenges — also eine Art fester Mutterlauge — längs $H'I'$ in ein eutektisches Gemenge dieser beiden Bestandtheile, d. i. in Plessit, umwandelt.

Beim Erwärmen hingegen findet entgegengesetzte Umwandlung, aber längs der scharf ausgezogenen Curven statt.

Je langsamer die Abkühlung erfolgt, desto mehr nähern sich die Kühlungscurven den Erwärmungscurven, und bei ausserordentlich langsamer Abkühlung, wie sie bei Meteoreisen vorkommen mag, fallen beide zusammen.

Bei jenen Mischkristallen, die mehr Nickel enthalten, als der Awarit (68 pCt.), liegen die Verhältnisse weit einfacher, indem die Umwandlung in Taenit längs der Curven FG stattfindet.

Den Einfluss eines Kohlenstoffgehaltes unter 1 pCt. auf Eisen-Nickel-Legirungen hat Léon Guillet studirt. Die hiernach entworfenen Gleichgewichtscurven sind im Diagramme, Fig. 15, darge-

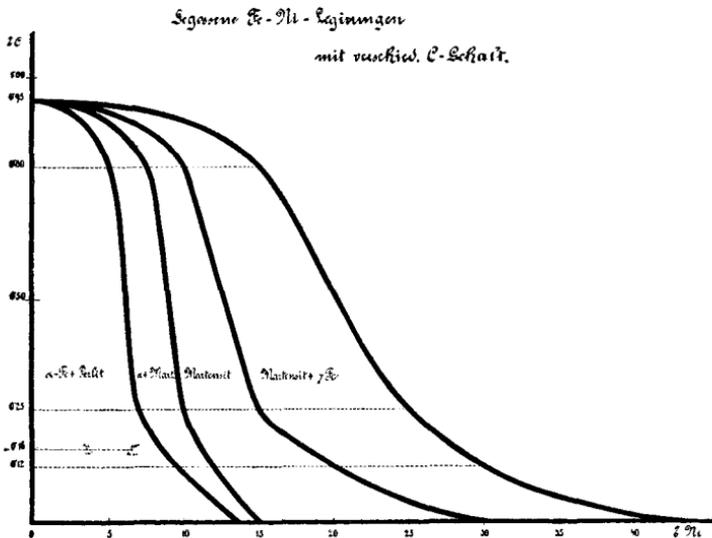


Fig. 15.

stellt, in welchem die horizontale Axe den Nickel-, die verticale aber den Kohlenstoff-Gehalt angiebt. Die Curven beziehen sich auf ge-

gossene, also technisch langsam erkaltete Legirungen, und geben die Grenzen für das Auftreten verschiedener Gefügeelemente.

Es wäre wohl auch noch von Interesse, die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Mineralbildung in Schlacken, auf die Gleichgewichte zwischen Schlacken und Metall und auf siderurgische Prozesse zu besprechen. Leider ist dies im Rahmen eines einzelnen Vortrages selbst dann unthunlich, wenn ich mich auf eine noch flüchtigere Skizze, als ich sie heute bot, beschränken wollte.

Indem ich somit schliesse, muss ich Sie bitten, mit dem Wenigen vorlieb nehmen zu wollen, das sich in der gegebenen Zeit besprechen liess!

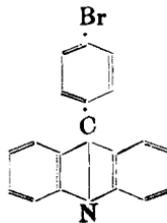
**377. Albert Ernest Dunstan und James Arthur Stubbs:
Derivate des 9-Phenyl-acridins.**

III. Mittheilung: Ueber 9-*p*-Bromphenylacridine.

(Eingegangen am 30. März 1906.)

In einer voraufgehenden Mittheilung von Dunstan und Oakley¹⁾ sind verschiedene Brom- und Chlor-Derivate des 9-Phenyl-acridins beschrieben, ohne dass es gelungen war, die Stellung der Halogenatome aufzuklären. Die l. c. schon in Aussicht gestellten synthetischen Versuche sind inzwischen in Angriff genommen worden; als erstes der auf diesem Wege gewonnenen Halogenderivate beschreiben wir im Nachstehenden das

9-*p*-Bromphenyl-acridin,
dem folgende Constitution zukommt:



Die Base liess sich nach dem bekannten Verfahren von Bernthsen wie folgt darstellen: 10 g *p*-Brombenzoesäure, 8 g Diphenylamin und 16 g wasserfreies Zinkchlorid wurden im Oel-

¹⁾ Diese Berichte 39, 981 [1906].