



„Karbidkohle“ und „Härtungskohle“ in technischen Eisen- sorten, unter besonderer Berücksichtigung ihrer analy- tischen Bestimmung.¹⁾

Von Otto Keune aus Magdeburg.

Einleitung. S. 1.

Erster Teil: Die analytische Bestimmung der verschiedenen Kohlenstoff-Formen im Eisen. S. 2.

- a) Auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Säuren. S. 2.
- b) Auf kolorimetrischem Wege. S. 5.
- c) Abänderung des Verfahrens zur Bestimmung der Karbidkohle. S. 7.

Zweiter Teil: Analytische Bestimmungen und ihre Berechnung. S. 10.

- a) Proben bis 0,25% Kohlenstoff. S. 10.
- b) Proben von 0,25—0,90% Kohlenstoff. S. 11.
- c) Übereutektische Stähle. S. 12.
- d) Graue Eisen. S. 13.
- e) Weiße Eisen. S. 15.
- f) Gehärtete Stähle. S. 15.

Dritter Teil: Identifizierung des α -Perlits mit dem Eisenkarbid Fe_3C . S. 18.

Schluß. S. 19.

Einleitung.

In den technischen Eisen- und Stahlsorten unterscheidet man hinsichtlich ihrer analytischen Bestimmung folgende Klassen von Kohlenstoff-Formen:

I. Graphit und Temperkohle = elementarer Kohlenstoff.

II. Eisenkarbid = Fe_3C . Der Kohlenstoff dieser Verbindung wird als „Karbidkohle“⁽²⁾ bezeichnet.

III. Härtungskohle = gelöstes Eisenkarbid oder nach anderer Auffassung gelöster Kohlenstoff.

Metallographisch kommen diese Kohlenstoff-Formen in folgenden Gefügebestandteilen zum Ausdruck:

1. Graphit und Temperkohle.
2. Cementit = Fe_3C .
3. Perlit = eutektoides Gemenge aus Ferrit (reines α -Eisen) und Cementit.
4. Übergangsformen vom ausgeschiedenen Karbid zum gelösten Karbid bzw. gelösten Kohlenstoff:
 - a) Sorbit = Perlit in ultramikroskopischer Feinkörnigkeit.
 - b) Osmondit = Martensit oder Martensit-Austenit im Zustand völliger Zersetzung.
 - c) Troostit, wie Osmondit, nur daß die Zersetzung noch nicht so weit vorgeschritten ist.
 - d) Hardenit. Die Zersetzung hat hier eben begonnen; dieser Gefügebestandteil nähert sich also schon sehr dem Martensit.

1) Als Doktordissertation von der Philosophischen Fakultät der Universität Halle angenommen. Referent: Professor Dr. Erdmann.

2) Statt Karbidkohlenstoff. Die Ausdrücke „Karbidkohle“ und „Härtungskohle“ mögen beibehalten werden, da sie nun einmal fest eingebürgert sind.

5. Martensit und Austenit = unterkühlte feste Lösung von Eisenkarbid bzw. Kohlenstoff in Eisen. Beide sollen sich dadurch unterscheiden, daß das Eisen in verschiedenen Modifikationen vorhanden ist.

6. Ledeburit = Eutektikum (4,2 % Gesamtkohlenstoff) von Eisenkarbid und gesättigten Mischkristallen mit 1,7 % Kohlenstoff.

7. Ferrit = reines Eisen. Dieser Gefügebestandteil soll hier der Vollständigkeit wegen mit angeführt werden, obwohl er in diesem Zusammenhange nur sekundär (im Perlit) eine Rolle spielt.

Von diesen Gefügebestandteilen gehören nach den bisherigen Anschauungen Graphit und Temperkohle in die Klasse I, Cementit und Perlit in die Klasse II. Bei den Übergangsformen vom Perlit zum Martensit ist es zweifelhaft; diese Gefügebestandteile werden je näher dem Perlit in die Klasse II, je näher dem Martensit in die Klasse III gehören. Martensit und Austenit gehören in die Klasse III. Der Ledeburit fällt mit seinem Eisenkarbid in die Klasse II, mit seinen Mischkristallen aber nach III.

Jedoch handelt es sich bei diesen Anschauungen nicht um allseitig anerkannte Tatsachen. So halten z. B. einige Forscher das Bestehen mehrerer Eisenkarbide für wahrscheinlich: Arnold und Williams¹⁾ kommen zu dem Schluß, daß es sich bei dem Karbid des Cementits und dem des Perlits um zwei verschiedene Körper handelt; des weiteren nimmt der erste dieser Forscher die Bildung eines Subkarbides von der Formel $Fe_{24}C$ bei der Härtung an. — Campbell und Haskins²⁾ halten ebenfalls das Bestehen einer Reihe von Karbiden für wahrscheinlich. Der erstere Forscher geht sogar so weit, daß er nach Analogie der Kohlenwasserstoffe eine Reihe von Ferrokarbiden von der empirischen Formel $Fe_{3n}C_n$ annimmt. Bestände wirklich eine solche Reihe, so würden doch nur einige wenige eine Rolle im technischen Eisen spielen, da bei den hohen Temperaturen, denen das System Eisen-Kohlenstoff ausgesetzt wird, und der damit funehmenden Unbeständigkeit aller instabilen Formen an eine große Mannigfaltigkeit kaum gedacht werden kann.

Des weiteren kommt Kurbatow³⁾ ebenfalls zu dem Schluß, daß mehrere Eisenkarbide bestehen.

Hönigschmid⁴⁾ spricht von einem Karbid von der Formel FeC_8 und Orenstein⁵⁾ nimmt an, daß bei Eisen vorübergehend eine kohlenstoffreichere Verbindung als Fe_3C auftritt.

Erster Teil.

I. Die analytische Bestimmung der verschiedenen Kohlenstoff-Formen im Eisen.

a) Auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen verdünnte Säuren.

Bei den am meisten angewendeten Bestimmungsmethoden beruht die analytische Trennung der 3 Klassen von Kohlenstoff-Formen auf ihrem verschiedenen Verhalten gegenüber verdünnten Mineralsäuren, und zwar sind:

1. Graphit und Temperkohle unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und werden selbst durch längeres Kochen bei Luftzutritt nicht zersetzt bzw. gelöst,
2. Eisenkarbid als Fe_3C , Cementit, ist in verdünnten Mineralsäuren bei vollkommenem Ausschluß der Luft in der Kälte unlöslich, und

1) Metallurgie 1906, S. 220.

2) Stahl und Eisen 1913, S. 1577.

3) Metallurgie 1908, S. 721.

4) Karbide und Silicide, S. 124, Halle 1914.

5) Dissertation, Berlin 1913.

3. die Härtungskohle wird von verdünnten Mineralsäuren in der Kälte zersetzt und entweicht in Form von Kohlenwasserstoffen.

Die Bestimmung des Graphits und der Temperkohle bietet keine Schwierigkeiten; sie wird in jedem Hütten- und Gießerei-Laboratorium häufig ausgeführt. Die Resultate sind — richtige Probenahme vorausgesetzt —, welche letztere bei grauen Eisensorten wegen des leichten Ausfallens des Graphits und der Gefahr des Entmischens wegen der verschiedenen spezifischen Gewichte von Eisen und Graphit ziemlich schwierig ist, bei Doppeluntersuchungen gut übereinstimmend und mit der mikroskopischen Untersuchung der Schliffbilder in Einklang zu bringen.

Ein Umstand ist hierbei allerdings noch zu berücksichtigen: In älteren Lehrbüchern¹⁾ wird zum Lösen des Eisens Salzsäure vorgeschrieben. Bei weißen, cementreichen Eisensorten bleibt dabei neben dem Graphit noch ein dunkler, harzartiger, sehr kohlenstoffreicher Körper zurück, der in Kalilauge und Äther löslich ist. Dieser Körper, der ein Umsetzungsprodukt des Eisenkarbides ist, muß durch Auswaschen mit Kalilauge und Äther entfernt werden. Verwendet man dagegen zum Lösen der Eisenproben Salpetersäure, wie dies in neueren Lehrbüchern²⁾ angegeben ist, so erübrigt sich das Auswaschen mit Kalilauge und Äther.

Sehr viel schwieriger als die Graphitbestimmung gestaltet sich die Bestimmung der Karbidkohle und damit auch der Härtungskohle, welche aus der Differenz von Gesamtkohlenstoff und (Graphit plus Karbidkohle) bestimmt wird. Bei diesen Bestimmungen habe ich Resultate erhalten, die nicht mit den bisherigen Angaben in der Literatur, noch mit den mikroskopischen Schliffbildern in Übereinstimmung zu bringen sind, und die dadurch Veranlassung zu dieser Arbeit gegeben haben. Auch Prof. Wüst, Aachen, fand in seiner Arbeit „Beitrag zur Kenntnis der Eisenkohlenstofflegierungen höheren Kohlenstoffgehalts“³⁾ Abweichungen zwischen Analyse und Schliffbild.

Die Vorschrift zur Bestimmung der Karbidkohle ist folgende⁴⁾:

„Wesen des Verfahrens.

Die Karbidkohle ist ein Bestandteil des beim Abkühlen glühenden Eisens sich bildenden Karbids, einer Eisenkohlenstoffverbindung von der Formel Fe_3C , welche durch heiße, starke Säuren entweder unter Bildung flüchtiger Kohlenwasserstoffe oder unter Auflösung des Kohlenstoffgehaltes (kolorimetrische Kohlenstoffbestimmung) zerlegt, von stark verdünnter, kalter Schwefelsäure oder Salzsäure aber nicht angegriffen wird. Filtriert man also das bei der Einwirkung der genannten schwachen Säuren hinterbleibende Eisenkarbid ab und behandelt es mit Chromschwefelsäure oder Sauerstoff, wie bei der Gesamtkohlenstoffbestimmung, so ergibt sich aus dem Gewicht der hierbei entstehenden Kohlenensäure der Gehalt an Karbidkohle. Waren Graphit oder Temperkohle zugegen, so hinterbleiben auch diese beim Auflösen des Eisens, und ihr Gehalt muß von dem gefundenen Gehalt in Abzug gebracht werden.

Ausführung der Bestimmung.

In einem Erlenmeyerkolben, durch welchen man zum Abschließen der Luft einen schwachen Strom Wasserstoff- oder Leuchtgas streichen läßt, behandelt man 1 bis 3 g des tunlichst fein zerkleinerten Eisens mit stark verdünnter Schwefelsäure (1:9 bis 1:10) ohne zu erwärmen so lange, bis der Rückstand

1) Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien, 3. Aufl. 1889, S. 59.

2) Ledebur, Leitfaden f. Eisenh.-Labor., 10. Aufl. 1918, S. 97.

3) Metallurgie 1906, S. 12.

4) Ledebur, a. a. O. S. 100.

unter dem Glasstabe nicht mehr fühlbar ist. Es ist dafür eine Zeitdauer von mindestens 2 Tagen, mitunter 5 bis 6 Tagen, erforderlich. Für je 1 g Eisen verwendet man 30 ccm jener verdünnten Säure. Nach Verlaufe der angegebenen Zeit bringt man den Rückstand auf ein Asbestfilter, wie bei der Graphitbestimmung, wäscht mit Wasser aus und verbrennt den Kohlenstoff schließlich mit Chromschwefelsäure bzw. Sauerstoff, wie bei den hiernach benannten Verfahren, verwendet jedoch in Rücksicht auf den Umstand, daß hier auch der reichliche Eisengehalt des Karbids oxydiert und gelöst werden muß, 80 bis 100 ccm des bei der Graphitbestimmung beschriebenen Gemisches von Chrom- und Schwefelsäure. Man erhält, wie erwähnt, den Gehalt an Karbidkohle und Graphit (oder Temperkohle), falls solcher zugegen ist. Letzterer wird in besonderer Probe bestimmt und in Abzug gebracht; der Rest ist der Gehalt an Karbidkohle.

Die Bestimmung der Härtungskohle.

Die Härtungskohle entweicht beim Behandeln des Eisens mit kalter Salzsäure oder Schwefelsäure als Kohlenwasserstoffgas. Unmittelbar würde sich ihr Gehalt bestimmen lassen, wenn man bei der Bestimmung der Karbidkohle zum Abschluß der Luft beim Lösen reines Wasserstoffgas verwendete und in dem entweichenden Gasstrom den Kohlenstoffgehalt durch Verbrennung in Kupferoxyd ermittelte; wegen der Umständlichkeit dieses Verfahrens pflegt man jedoch den Gehalt an Härtungskohle zu berechnen, indem man von dem Gesamtkohlenstoff den Gehalt an Graphit (Temperkohle) und Karbidkohle abzieht.“

Bei einer großen Anzahl von Karbidkohlebestimmungen, die von mir nach obiger Vorschrift ausgeführt worden sind, habe ich, mit Ausnahme der Flußeisensorten mit einem Kohlenstoffgehalt bis ca. 0,26%, nie das nach der metallographischen Untersuchung zu erwartende Resultat erhalten, z. B. bei einem ausgeglühten eutektischen Stahl von folgender Zusammensetzung:

C	Si	Mn	P	S
0,90	0,23	0,97	0,059	0,030%

dessen Gefüge nach der mikroskopischen Untersuchung (Schliffbild 1) nur aus körnigem Perlit besteht, habe ich einen Karbidkohlegehalt von 0,22% festgestellt, so daß sich also der Gesamtkohlenstoff zusammensetzt aus 0,22% Karbidkohle und 0,68% Härtungskohle. Die Auswägen an CO₂ waren bei 2 g verwendeter Substanz:

Gesamtkohlenstoffbestimmung	Karbidkohlebestimmung
gefunden CO ₂ — 0,0660 g	0,0160 g
hieraus berechnet C — 0,018 g = 0,9%	0,0044 g = 0,22%

Da der Perlit aus Cementit und Ferrit zusammengesetzt sein soll und ein anderer Gefügebestandteil nicht vorhanden ist, so hätte der gesamte Kohlenstoff als Karbidkohle gefunden werden müssen. Daß das Ergebnis durch den hohen Mangangehalt beeinflusst sein kann, ist bei der geringen Menge des möglichen Mangankarbides (Mn₃C) unwahrscheinlich. Auch soll letzteres ziemlich widerstandsfähig gegen Säuren sein.¹⁾ Andere Forscher geben allerdings an, daß das Mangankarbid leicht von verdünnten Säuren angegriffen wird.²⁾

Da ich nun aber bei diesen Bestimmungen wohl das Lösen, nicht aber das Filtrieren wegen der verhältnismäßig umständlichen Ausführung unter völligem Luftabschluß ausführte, wengleich ich das Filtrieren schnell im bedeckten Glas-tiegelchen vornahm, so habe ich die Abweichung von den zu erwartenden

¹⁾ Le Chatelier, Vom Kohlenstoff, S. 106. Halle 1913.

²⁾ Hönigschmid, Carbide und Silicide, Halle 1914, S. 122 (Verlag Wilh. Knapp).

Resultaten zunächst hierauf zurückgeführt, zumal nach Literaturangaben¹⁾ das feuchte Karbid in Berührung mit Luftsauerstoff leicht zersetzbar sein soll.

Um diesen Fehler zu vermeiden, habe ich für weitere Bestimmungen den von Mars²⁾ vorgeschlagenen Apparat verwendet. Da bei dieser Anordnung der gesamte Lösungs-, Filtrations- und Trockenprozeß unter vollständigem Luftabschluß vor sich geht, so ist die auf nachträgliche Zersetzung des Carbids zurückzuführende Fehlerquelle, die übrigens nach Mars sehr erheblich sein soll, ausgeschaltet. Trotzdem habe ich aber nach wie vor annähernd die gleichen Resultate erhalten, wenschon die Übereinstimmung von Doppelanalysen besser war.

Schon Mylius, Foerster und Schöne³⁾ haben die Beobachtung gemacht, daß das Eisenkarbid zumal bei längerem Stehen nicht vollständig unlöslich in verdünnten Mineralsäuren ist. Diese Beobachtung habe ich bei vielen Analysen, und zwar sowohl bei Karbidkohlebestimmungen von weißen, vorwiegend Cementit enthaltenden Eisensorten, wie auch bei Behandlung von rein dargestelltem Eisenkarbid mit verdünnter Schwefelsäure bestätigt gefunden.

Bei der Bestimmung der Karbidkohle muß also strengstens darauf geachtet werden, daß der Versuch sofort nach beendigter Lösung des Eisens abgebrochen wird, um nachträgliche Zersetzung des Carbids zu vermeiden. Tritt das Ende des Lösungsprozesses beispielsweise am Sonnabend nach Arbeitsschluß ein, so daß die Proben noch ca. 36 Stunden stehen müssen, bevor sie weiter behandelt werden, so genügt diese Zeit, um erhebliche Abweichungen in den Resultaten herbeizuführen. Bei Ausschaltung dieser Fehlerquelle habe ich aber, wie schon bemerkt, gut übereinstimmende Resultate erhalten; diese sind indessen nicht mit den mikroskopischen Schliffbildern in Einklang zu bringen.

Zwei Möglichkeiten kommen nun in Frage:

1. die Methode ergibt trotz möglichst schnellen Arbeitens und Filtration unter Luftabschluß keine richtigen Resultate, oder aber

2. das Karbid des Perlits verhält sich anders als das freie Karbid (Cementit).

Trifft der erste Fall zu, so ist damit die Aufgabe gestellt, die Methode zu verbessern, im anderen Fall handelt es sich darum, die mit dieser Methode gefundenen Zahlen zu deuten und die Widersprüche zwischen Schliffbild und Analyse aufzuklären. Außer der Beseitigung von Fehlerquellen kommt in Betracht, die obige Methode, die wegen ihrer verhältnismäßigen Umständlichkeit für laufende Betriebsuntersuchungen wenig geeignet erscheint, zu vereinfachen und die Zeitdauer der Bestimmung abzukürzen.

b) Auf kolorimetrischem Wege.

Es ist noch eine andere Methode der Karbidkohlebestimmung im Gebrauch: Die kolorimetrische Kohlenstoff-Bestimmung nach Eggertz⁴⁾ Dieses früher viel in Eisenhüttenlaboratorien für alle schiedbaren Eisensorten verwendete Verfahren beruht darauf, daß in heißer Salpetersäure sich neben dem Eisen auch die Karbidkohle löst und der Lösung eine braune Farbe erteilt, deren Stärke proportional mit der Menge der gelösten Karbidkohle wächst. Da sich die Härtungskohle beim Lösen in heißen Säuren als Kohlenwasserstoff verflüchtigt, so ist daraus gefolgert worden, daß der Farbenvergleich sich nur auf den Gehalt an Karbidkohle erstreckt; oder um ein Beispiel zu nehmen: Bei einem eutektischen Stahl von 0,90% Kohlenstoff, der im normalen Zustande nur aus Perlit besteht, soll nach dieser Annahme der gesamte Kohlenstoff färben; während

1) Zeitschrift f. anorg. Chemie 1897, S. 38 u. f.

2) Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt zu Berlin, 1907.

3) Zeitschrift f. anorg. Chemie 1897, S. 52 u. f.

4) Ledebur, Leitfaden f. Eisenh.-Labor., 10. Aufl., S. 94.

bei demselben gehärteten Stahl, bei dem also der gesamte oder doch wenigstens größte Teil des Kohlenstoffs in gelöster Form vorhanden sein soll, keine oder doch nur ganz geringe Färbung hervorgerufen werden müßte.

Die diesbezüglich ausgeführten Bestimmungen haben aber folgendes Ergebnis gehabt: Ein kleines Stück eines Stahls von 0,93% C ist in einem elektrisch heizbaren Ofen unter Ausschluß der Luft auf 800° erhitzt und dann in kaltem Wasser abgeschreckt worden. Die Oberfläche ist vorsichtig, ohne das Stück zu erwärmen, abgeschliffen und die Probe dann im Stahlmörser gepulvert. Der Gesamtkohlenstoffgehalt, der gewichtsanalytisch durch Verbrennung im Sauerstoffstrom bestimmt worden ist, ist 0,93% (Einwage 2 g, Auswage 0,0682 g CO₂) geblieben. Die Farblösungen, die nach der Eggertz'schen Methode hergestellt worden sind, verhalten sich im normalen zum gehärteten Material wie 133:100. Das heißt also, in der gehärteten Probe ist noch immer 0,70% Karbidkohle, während 0,23% Kohlenstoff (= 25%) in Härtungskohle übergegangen sind.

Als weiteren Versuch habe ich einige Stahlsorten von verschiedenen Kohlenstoffgehalten, die vorher gewichtsanalytisch bestimmt worden sind, miteinander verglichen und folgende Resultate erhalten:

Kohlenstoff, gewichtsanalytisch bestimmt, Einwage 2 g	Kohlenstoff n. Eggertz. Lösung der Probe 1 als Vergleichslösung
1. 0,93% C (0,0682 g CO ₂)	0,93% C
2. 0,61% C (0,0448 g CO ₂)	0,60% C
3. 0,28% C (0,0206 g CO ₂)	0,31% C
4. 0,12% C (0,0090 g CO ₂)	0,16% C

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß bei den Eisen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt dieser relativ stärker färbt, als bei solchen mit höherem Gehalt. Aus diesem Grunde heißt es in der Analysenvorschrift ausdrücklich, daß nur Proben mit annähernd gleichem Gehalt an Kohlenstoff vergleichbar sind, daß man sich also Vergleichslösungen von verschiedenen Gehalten vorrätig halten muß. Eine Probe mit 0,1% Kohlenstoff ist also nicht vergleichbar mit einer zehnfach verdünnten Lösung einer Probe mit 1%.

In der Prüfungsvorschrift wird dieser Umstand dadurch erklärt, daß das Verhältnis des Gehaltes an Karbidkohle zum Gesamtkohlenstoff in allen schiedbaren Eisensorten ziemlich genau gleich ist, sofern das im glühenden Zustande gewonnene oder bearbeitete Eisen in gewöhnlicher Weise abgekühlt, d. h. weder in Wasser abgelöscht noch ausgeglüht worden ist. Diese Erklärung steht im Gegensatz zu der metallographischen Anschauung, nach der in solch normal behandelten Proben der Kohlenstoff überhaupt nur in Form von Perlit, bzw. in übereutektischen Stählen als Perlit und Cementit, in beiden Fällen also nur als Karbidkohle vorhanden sein sollte.

Folgende Annahme, die sich auch mit den später von mir ermittelten Ergebnissen gut in Einklang bringen läßt, halte ich für geeignet, den Widerspruch zwanglos aufzuklären: In den obigen Proben ist der Kohlenstoff in zwei Formen vorhanden, die beim Lösen in Salpetersäure eine verschieden starke Färbung hervorrufen, und zwar ist in den kohlenstoffärmeren von dem stärker färbenden, in den kohlenstoffreicheren Proben von dem schwächer färbenden Körper relativ mehr vorhanden. Durch den Härtungsvorgang tritt eine Verschiebung in der Weise ein, daß der stärker färbende Anteil ganz oder zum Teil in den schwächer färbenden übergeht. Die Annahme, daß die durch die Härtung gebildete Härtungskohle durch die heiße Salpetersäure völlig zerstört bzw. verflüchtigt wird, trifft nach diesen Versuchen nicht zu.

Wenn auch die Eggertz'sche Methode, als eine rein empirische, auf chemisch unbekanntem Reaktionen und daher auf sehr unsicherer wissenschaftlicher Grundlage beruht, so stehen die damit gefundenen Zahlen doch nicht im Widerspruch zu den von mir in Teil II dieser Arbeit ausgesprochenen Annahmen, bilden vielmehr eine Stütze derselben.

c) Abänderung des Verfahrens zur Bestimmung der Karbidkohle.

Um eine Verbesserung der Karbidkohlebestimmung durch Lösen unter Luftabschluß herbeizuführen, habe ich zunächst nach einer Säure gesucht, die einmal genügendes Lösungsvermögen für Eisen besitzen und die Härtungskohle zersetzen muß, ohne aber das Eisenkarbid irgendwie anzugreifen. Meine Bemühungen sind außerdem darauf gerichtet gewesen, das umständliche Filtrieren unter Luftabschluß zu beseitigen.

Fünf verschiedene, teils anorganische, teils organische Säuren habe ich in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen, nämlich: Salzsäure, schweflige Säure, Essigsäure, Oxalsäure und Ameisensäure. Das Resultat dieser Versuche ist folgendes:

Die Salzsäure hat ein gutes Lösungsvermögen für Eisen, greift aber schon in 5proz. Lösung, namentlich bei längerer Versuchsdauer, das Eisenkarbid an. Gegenüber Schwefelsäure bietet sie also keine Vorzüge.

Die schweflige Säure zeigt in der Kälte nur ein geringes Lösungsvermögen für Eisen. Auch ist das Abscheiden von Schwefel, das dabei erfolgt, lästig. In der Hitze ist die Löslichkeit für Eisen besser, aber es tritt dabei teilweise Zersetzung des Karbids ein.

Auch die Essigsäure¹⁾ zeigt in der Kälte kein gutes Lösungsvermögen für Eisen, so daß sich der Lösungsvorgang sehr langwierig gestalten würde. Allerdings wird das Eisenkarbid von Essigsäure auch bei längerem Stehen nicht angegriffen. In der Hitze ist das Lösungsvermögen für Eisen etwas besser, gleichzeitig tritt dann aber eine, wenn auch geringe, Zersetzung des Karbids ein, die je nach den Versuchsbedingungen verschieden ist. Immerhin erscheint es mir möglich, durch gelindes Erwärmen die Lösung des Eisens zu beschleunigen und dabei doch die Zersetzung des Karbids in geringen Grenzen zu halten, vielleicht sogar ganz zu vermeiden. Wegen der verhältnismäßigen Unsicherheit, die solcher Methode leicht anhaftet, und da ich mit Ameisensäure günstigere Resultate erzielt habe, habe ich diese Versuche nicht weiter fortgesetzt.

Die Oxalsäure ist infolge ihres geringen Löslichkeitsvermögens für Eisen von Haus aus für den vorliegenden Zweck ungeeignet.

Die Ameisensäure hat gutes Lösungsvermögen für Eisen und zersetzt in der Kälte auch bei längerem Stehen das Karbid nicht, wohl aber die Härtungskohle.

Zusammengefaßt geht aus den obigen Versuchen hervor:

Das Eisenkarbid ist bei Luftzutritt und in der Hitze durch obige Säuren, wenn auch nur teilweise, wie bei Essigsäure, zersetzbar. Das Arbeiten unter Luftabschluß und in der Kälte ist daher beizubehalten. Am geeignetsten hat sich für den gewünschten Zweck die Ameisensäure erwiesen.

Will man die Versuchsdauer etwas abkürzen, so kann man der Ameisensäure, die in Verdünnung von 1:10 in Anwendung kommt, etwas Schwefelsäure (1:10), und zwar bis 20% der Lösungssäure zusetzen. Auch die Ein-

¹⁾ Essigsäure wurde schon früher von Mylius, Foerster und Schöne empfohlen, Berichte d. d. chem. Ges. 29, 2991.

wirkung dieses Säuregemisches auf Eisenkarbid ist praktisch gleich Null und geringer als die der Schwefelsäure allein, wie verschiedene Versuche ergeben haben. Die Lösung der Proben dauert bei diesem Säuregemisch meist nur einen Tag. Trotzdem ist eine Zersetzung des Karbids selbst dann nicht zu befürchten, wenn aus irgendwelchen Gründen nach beendeter Lösung des Eisens das abgeschiedene Karbid noch einige Zeit mit der Säure in Berührung bleibt.

Zu dem Ersetzen des umständlichen Filtrierens unter Luftabschluß bin ich durch folgende Überlegung gekommen: Behandelt man Probespäne von Eisen oder Stahl mit Kupfersalzlösungen, so geht das Eisen in Lösung und eine äquivalente Menge Kupfer wird abgeschieden. Letzteres kann man durch Zusatz von etwas Salzsäure unter Erwärmen wieder in Lösung bringen, während der gesamte Kohlenstoffgehalt des Eisens in elementarer Form ungelöst zurückbleibt. Der Rückstand kann auf Asbest abfiltriert und dann vermittelst Chromschwefelsäure im Corleis-Kolben oder im Sauerstoffstrome im elektrisch heizbaren Ofen verbrannt und die gebildete Kohlensäure im Natronkalkröhrchen oder Liebig'schen Kaliapparat aufgefangen und gewogen werden.

Zunächst handelt es sich darum, festzustellen, ob bei Gegenwart des oben erwähnten Säuregemisches die Umsetzung ebenfalls quantitativ, d. h. ohne Verlust vorhandener Karbidkohle verläuft. Augenscheinlich wird dies schon durch folgende Versuche: Versetzt man Eisenspäne mit einem Gemisch von verdünnter Ameisensäure und Schwefelsäure, so fängt das Eisen an, sich unter Wasserstoffentwicklung zu lösen. Nach Zusatz einer Kupfersalzlösung hört aber diese Wasserstoffentwicklung schnell auf. Versetzt man die Späne gleich mit dem Säuregemisch und der Kupfersalzlösung, so tritt bei Verwendung von Kupfersulfatlösung nur eine ganz minimale, praktisch zu vernachlässigende, bei Kupferammoniumchlorid-Lösung überhaupt keine Wasserstoffentwicklung ein. Ein Verlust an Karbidkohle durch Entweichen als Kohlenwasserstoff erschien hiernach schon im voraus ausgeschlossen.

Um aber ganz sicher zu gehen, wurde dies noch durch folgende Untersuchungen bestätigt:

Je 2 g von Stahlproben, deren Kohlenstoffgehalt gewichtsanalytisch ermittelt war, wurden mit einem Gemisch von 40 ccm Ameisensäure (1:10), 10 ccm Schwefelsäure (1:10) und 50 ccm Kupferammoniumchlorid-Lösung (150 g auf 1 Ltr.) versetzt, und zwar wurden die Flüssigkeiten vorher gemischt und dann erst zugegeben. Die Proben blieben in der Kälte bis zur völligen Lösung des Eisens stehen und wurden dann unter Zusatz von etwas Salzsäure, um das ausgeschiedene Kupfer zu lösen, erwärmt, auf Asbest abfiltriert, und der Kohlenstoff im Sauerstoffstrome verbrannt.

Die Resultate waren folgende:

Direkte Verbrennung		Verbrennung nach der Behandlung mit Cu-Lösung	
Ausgewogene CO ₂ in g	C in %	Ausgewogene CO ₂ in g	C in %
0,0148	0,20	0,0144	0,20
0,0308	0,42	0,0310	0,42
0,0434	0,59	0,0442	0,60
0,0590	0,80	0,0580	0,79
0,0806	1,10	0,0814	1,11

In allen Fällen ist also die Umsetzung ohne Verlust an Kohlenstoff erfolgt.

Ich möchte hierbei gleich noch einen Punkt erwähnen: Versetzt man Eisen-späne mit einer neutralen Kupfersalzlösung, so wird das Eisen gelöst, eine äquivalente Menge Kupfer dafür abgeschieden, und der Kohlenstoff bleibt ungelöst zurück. Bei Gegenwart von freier Säure kann aber ein kleiner Teil dieses ausgeschiedenen Kupfers, zumal bei längerem Stehen, nachträglich wieder gelöst werden. Der Kohlenstoff wird dabei nicht in Mitleidenschaft gezogen, wie die obigen Versuche beweisen und wie ja auch zu erwarten war. Aber man kann aus der Bestimmung des abgeschiedenen Kupfers — dies wäre sonst überhaupt ein Weg zur indirekten Karbidkohlebestimmung — nicht ohne weiteres auf den Eisengehalt des Karbids und damit auf seine chemische Zusammensetzung rückschließen. Ich werde hierauf im dritten Teil zurückkommen.

Auf Grund des bisher Gesagten liegt es nun nahe, das in dem Säuregemisch unlöslich gebliebene Eisenkarbid ohne Zutritt von Luft vermittelt Kupferammoniumchlorid-Lösung zu zersetzen und dadurch den Kohlenstoff elementar abzuscheiden, also in einer Form, in der er sich an der Luft ohne Gefahr vor Oxydation oder sonstiger Zersetzung filtrieren und weiter behandeln läßt.

Nach diesen Gesichtspunkten habe ich die Bestimmung der Karbidkohle abgeändert. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaßen:

2 g möglichst feiner Späne der Probe werden in einem ca. 200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, der mit Zu- und Ableitung und einem in den Kolben hineinreichenden Hahntrichter versehen ist, mit 50 ccm Ameisensäure (1:10) bzw., falls die Ausführung etwas beschleunigt werden soll, mit einem Gemisch von 40 ccm Ameisensäure (1:10) und 10 ccm Schwefelsäure (1:10) versetzt und unter häufigem Umschütteln bis zur völligen Lösung des Eisens stehen gelassen. Sind die Probespäne nicht zu grob, so ist die Zersetzung fast immer in ein bis zwei Tagen vollendet. Bevor man die Säure zugibt, verdrängt man die im Kolben befindliche Luft, indem man eine Zeit lang Wasserstoff hindurch leitet, was man langsam während der ganzen Dauer des Versuches fortsetzt. Man kann mehrere solcher Zersetzungskölbchen hintereinander schalten, was zur Ausführung von Analysen-Serien, wie sie für Betriebe in Frage kommen, von Wichtigkeit ist.

Nachdem die Gasentwicklung völlig aufgehört hat, also der Lösungsprozeß des Eisens vollendet ist, werden durch den Hahntrichter, ohne Luft in den Kolben eintreten zu lassen, 50 ccm Kupferammoniumchlorid-Lösung (150 g Salz auf 1 Ltr.) bzw. 50 ccm Kupfersulfat-Lösung (150 g auf 1 Ltr.) hinzugefügt und unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis die Umsetzung zwischen dem Eisenkarbid und dem Kupfersalz unter Abscheidung von Kohlenstoff vollendet ist, was meist in ein bis zwei Stunden geschehen und daran zu erkennen ist, daß bei dem darauf folgenden Erwärmen kein Geruch nach Kohlenwasserstoffen auftritt. Sollte letzteres doch der Fall sein, was nach meinen Beobachtungen aber nur bei sehr karbidreichen Proben vorkommt, bei denen die Umsetzung, zumal wenn das Probematerial nicht sehr fein war, etwas länger dauern kann, wird der Karbidkohlegehalt zu niedrig gefunden.

Das Eisen löst sich unter Kupferabscheidung. Letzteres wird durch Zusatz von etwas Salzsäure und Erwärmen wieder in Lösung gebracht. Dann filtriert man auf ausgeglühten Asbest ab, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser bis zum Entfernen des Kupfers und dann mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion aus. Alsdann bringt man den Asbest mit dem Kohlenstoff in ein Porzellanschiffchen, trocknet bei 100° und verbrennt schließlich im elektrischen Ofen bei ca. 1100° im Sauerstoffstrom, fängt die gebildete Kohlensäure in Natronkalkröhrchen auf und bringt sie zur Wägung.

Zweiter Teil.

Analytische Bestimmungen und ihre Berechnung.

Nach der vorstehend beschriebenen Methode, und zwar unter Anwendung des Gemisches von Ameisensäure und Schwefelsäure und Umsetzung des Eisenkarbids mit Kupferammoniumchlorid-Lösung sind von mir verschiedene Stahl- und Eisenproben untersucht worden und in die nachstehenden Tabellen, nach dem Gehalte an gebundenem Kohlenstoff, eingetragen worden.

Gebundener Kohlenstoff = Gesamtkohlenstoff minus Graphit,
 Gebundener Kohlenstoff = Karbidkohle plus Härtungskohle.

a) Proben bis 0,25 % Kohlenstoff.

Einwage 2 g.

Nr.	Bestimmung von Ges.-Kohlenstoff	Bestimmung von Graphit	Bestimmung von Graphit + Karbidkohle
	CO ₂ in g	CO ₂ in g	CO ₂ in g
1	0,0029	0	0,0030
2	0,0062	0	0,0058
3	0,0090	0	0,0086
4	0,0112	0	0,0110
5	0,0120	0	0,0120
6	0,0128	0	0,0110
7	0,0134	0	0,0132
8	0,0140	0	0,0142
9	0,0148	0	0,0140
10	0,0162	0	0,0160
11	0,0178	0	0,0174
12	0,0184	0	0,0170

Aus dieser Tabelle ergeben sich folgende Werte für Gesamtkohlenstoff, Graphit, gebundenen Kohlenstoff, Karbidkohle und Härtungskohle:

Nr.	Gesamt-Kohlenstoff	Graphit (Temperkohle)	Gebundener Kohlenstoff	Karbidkohle	Härtungskohle
	%	%	%	%	%
1	0,04	0	0,04	0,04	0
2	0,08	0	0,08	0,08	0
3	0,12	0	0,12	0,12	0
4	0,15	0	0,15	0,15	0
5	0,16	0	0,16	0,16	0
6	0,17	0	0,17	0,15	0,02
7	0,18	0	0,18	0,18	0
8	0,19	0	0,19	0,19	0
9	0,20	0	0,20	0,19	0,01
10	0,22	0	0,22	0,22	0
11	0,24	0	0,24	0,24	0
12	0,25	0	0,25	0,23	0,02

Also bis auf ganz geringe Abweichungen, die wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen sind, ist der Gesamtkohlenstoffgehalt gleich dem Karbidkohle-gehalt. Dies deckt sich mit den metallographischen Befunden. Nach diesen bestehen normal abgekühlte Proben obiger Zusammensetzung aus Ferrit und Perlit (Schliffbild 2, Probe 10), enthalten also den Kohlenstoff nur als Karbid-

kohle. Es wäre aber falsch, aus diesem Ergebnis mit Eisenproben von niedrigem Kohlenstoffgehalt ganz allgemein zu schließen, daß der Kohlenstoff des Cementits und des Perlits sich ganz gleich verhalten. Dies zeigen meine weiteren Untersuchungen.

b) Proben mit 0,25—0,90 % Kohlenstoff.

Einwage 2 g.

Nr.	Bestimmung von Ges.-Kohlenstoff	Bestimmung von Graphit	Bestimmung von Graphit + Karbidkohle
	CO ₂ in g	CO ₂ in g	CO ₂ in g
13	0,0206	0	0,0174
14	0,0258	0	0,0184
15	0,0308	0	0,0176
16	0,0382	0	0,0156
17	0,0412	0	0,0182
18	0,0434	0	0,0148
19	0,0468	0	0,0160
20	0,0590	0	0,0178
21	0,0836	0,0200	0,0390
22	0,0646	0	0,0148
23	0,0660	0	0,0160
24	0,0662	0	0,0182

Nr.	Gesamt-Kohlenstoff	Graphit (Temperkohle)	Gebundener Kohlenstoff	Karbidkohle	Härtungskohle
	%	%	%	%	%
13	0,28	0	0,28	0,24	0,04
14	0,35	0	0,35	0,25	0,10
15	0,42	0	0,42	0,24	0,18
16	0,52	0	0,52	0,21	0,31
17	0,56	0	0,56	0,25	0,31
18	0,59	0	0,59	0,20	0,39
19	0,64	0	0,64	0,22	0,42
20	0,80	0	0,80	0,24	0,56
21	1,14	0,27	0,87	0,26	0,61
22	0,88	0	0,88	0,20	0,68
23	0,90	0	0,90	0,22	0,68
24	0,90	0	0,90	0,25	0,65

Auch diese Proben, die ebenfalls normal abgekühlt worden sind, bestehen nach dem mikroskopischen Schliffbild aus Ferrit und Perlit (Schliffbild 3, Probe 16, und Schliffbild 4, Probe 20) bzw. nur aus Perlit (bei den eutektischen Proben von 0,90 % Kohlenstoff, Schliffbild 1). Der gesamte Kohlenstoffgehalt müßte auch hier als Karbidkohle vorhanden sein. Die umstehenden Untersuchungen haben aber ein abweichendes Resultat ergeben, und zwar ist in allen Proben der Karbidkohlegehalt fast gleich, er schwankt zwischen 0,20 und 0,26 % und beträgt im Durchschnitt 0,23 %. Die Härtungskohle nimmt dementsprechend mit steigendem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff zu. Danach enthält also der Perlit zwei sich verschieden verhaltende Kohlenstoff-Formen, von denen sich die erste, die Karbidkohle, betreffs der Löslichkeit gegen verdünnte Säuren wie Cementit, die zweite, die Härtungskohle, wie Martensit-Austenit verhält. Ich will von nun an den Bestandteil 1 als α -Perlitkohlenstoff und den Bestandteil 2 als β -Perlitkohlenstoff bezeichnen. Ich brauche in der umstehenden Tabelle nur

Karbidkohle gleich α -Perlitkohlenstoff und Härtungskohle gleich β -Perlitkohlenstoff zu setzen. Beide zusammen bilden den Perlitkohlenstoff. Der erste Bestandteil wird der sein, dem nach der Eggertz'schen Methode die größere Färbekraft beim Lösen in Salpetersäure zukommt.

c) Übereutektische Stähle.

Einwage 2 g.

Nr.	Bestimmung von Ges.-Kohlenstoff CO ₂ in g	Bestimmung von Graphit CO ₂ in g	Bestimmung von Graphit + Karbidkohle CO ₂ in g
25	0,0682	0	0,0200
26	0,0690	0	0,0198
27	0,0806	0	0,0330
28	0,0918	0	0,0454
29	0,1176	0,0220	0,0711

Nr.	Gesamt-Kohlenstoff %	Graphit (Temperkohle) %	Gebundener Kohlenstoff %	Karbidkohle %	Härtungskohle %
25	0,93	0	0,93	0,27	0,66
26	0,94	0	0,94	0,27	0,67
27	1,10	0	1,10	0,45	0,65
28	1,25	0	1,25	0,62	0,63
29	1,60	0,30	1,30	0,67	0,63

Betrachten wir zunächst das Schlibbild 5, Probe 27. Hier sind die weißen Kornbegrenzungen Cementit, im Gegensatz zu Schlibbild 3 und 4, bei denen sie aus Ferrit bestehen. Die Proben bestehen also aus Perlit und Cementit, nur bei Probe 29 tritt noch etwas Graphit bzw. Temperkohle hinzu. Die Karbidkohle besteht, wenn man Analogieverhältnisse mit den untereutektischen und eutektischen Stählen annimmt, aus 0,23% α -Perlitkohlenstoff, der Rest ist Cementitkohlenstoff. Die Härtungskohle besteht in diesen normal abgekühlten Proben nur aus β -Perlitkohlenstoff. Rechnet man nach diesen Gesichtspunkten die obigen Zahlen um, so ergibt sich folgendes:

Nr.	Gesamt-Kohlenstoff %	Graphit- (Temperkohle) %	Cementit- kohlenstoff %	α -Perlit- kohlenstoff %	β -Perlit- kohlenstoff %	$\alpha + \beta$ P. K. = Perlit- kohlenstoff %
25	0,93	0	0,04	0,23	0,66	0,89
26	0,94	0	0,04	0,23	0,67	0,90
27	1,10	0	0,22	0,23	0,65	0,88
28	1,25	0	0,39	0,23	0,63	0,86
29	1,60	0,30	0,44	0,23	0,63	0,86

Diese Zahlen stimmen sowohl mit den Schlibbildern wie auch mit den rechnerisch zu erwartenden Zahlen gut überein. Greifen wir z. B. die Probe 27 heraus und schließen von dem analytisch gefundenen Cementitkohlenstoffgehalt auf den für Perlit verbleibenden Rest an Kohlenstoff zurück, so ergibt sich folgende Rechnung:

Den 0,22 % Cementitkohlenstoff entsprechen nach der Formel Fe_3C 3,29 % Cementit. Es bleiben also noch 96,71 % Perlit mit 0,9 % Kohlenstoff über, entsprechend 0,87 % auf Gesamtmasse umgerechnet. Gefunden wurde

$$\begin{aligned} & 0,23 \% \alpha\text{-Perlitkohlenstoff} \\ & + 0,65 \% \beta\text{-Perlitkohlenstoff} \\ & = 0,88 \% \text{Perlitkohlenstoff.} \end{aligned}$$

Eine ähnliche Übereinstimmung ist auch bei sämtlichen anderen Proben vorhanden.

d) Graue Eisen.

Einwage 2 g.

Nr.	Bestimmung von Ges.-Kohlenstoff	Bestimmung von Graphit	Bestimmung von Graphit + Karbidkohle
	CO ₂ in g	CO ₂ in g	CO ₂ in g
30	0,0674	0,0644	0,0672
31	0,1796	0,1760	0,1780
32	0,2360	0,2340	0,2362
33	0,2420	0,2215	0,2348
34	0,2493	0,2185	0,2334
35	0,2537	0,2170	0,2370
36	0,2442	0,2024	0,2170
37	0,2545	0,2016	0,2330
38	0,2560	0,2024	0,2184
39	0,2580	0,1958	0,2150
40	0,2786	0,2150	0,2472
41	0,2596	0,1936	0,2222
42	0,2500	0,1840	0,1988
43	0,2450	0,1760	0,2068
44	0,2618	0,1906	0,2170
45	0,2832	0,2136	0,2500
46	0,2700	0,1930	0,2236
47	0,2642	0,1830	0,2156

Nr.	Gesamt-Kohlenstoff	Graphit (Temperkohle)	Gebundener Kohlenstoff	Karbidkohle	Härtungskohle
	%	%	%	%	%
30	0,92	0,88	0,04	0,04	0
31	2,45	2,40	0,05	0,03	0,02
32	3,22	3,19	0,03	0,03	0
33	3,30	3,02	0,28	0,18	0,10
34	3,40	2,98	0,42	0,20	0,22
35	3,46	2,96	0,50	0,27	0,23
36	3,33	2,76	0,57	0,20	0,37
37	3,47	2,75	0,72	0,43	0,29
38	3,49	2,76	0,73	0,22	0,51
39	3,52	2,67	0,85	0,26	0,59
40	3,80	2,93	0,87	0,44	0,43
41	3,54	2,64	0,90	0,39	0,51
42	3,41	2,51	0,90	0,20	0,70
43	3,34	2,40	0,94	0,42	0,52
44	3,57	2,60	0,97	0,36	0,61
45	3,89	2,91	0,98	0,50	0,48
46	3,68	2,63	1,05	0,42	0,63
47	3,60	2,50	1,10	0,44	0,66

Rechnet man diese Tabelle in der Weise wie bei der vorigen Versuchsreihe um, so erhält man umstehende Resultate:

Nr.	Gesamt-Kohlenstoff	Graphit (Temperkohle)	Cementit-kohlenstoff	α -Perlit-kohlenstoff	β -Perlit-kohlenstoff	$\alpha + \beta$ P. K. = Perlit-kohlenstoff
	%	%	%	%	%	%
30	0,92	0,88	0	0,04	0	0,04
31	2,45	2,40	0	0,03	0,02	0,05
32	3,22	3,19	0	0,03	0	0,03
33	3,30	3,02	0	0,18	0,10	0,28
34	3,40	2,98	0	0,20	0,22	0,42
35	3,46	2,96	0,04	0,23	0,23	0,46
36	3,33	2,76	0	0,20	0,37	0,57
37	3,47	2,75	0,20	0,23	0,29	0,52
38	3,49	2,76	0	0,22	0,51	0,73
39	3,52	2,67	0,03	0,23	0,59	0,82
40	3,80	2,93	0,21	0,23	0,43	0,66
41	3,54	2,64	0,16	0,23	0,51	0,74
42	3,41	2,51	0	0,20	0,70	0,90
43	3,34	2,40	0,19	0,23	0,52	0,75
44	3,57	2,60	0,13	0,23	0,61	0,84
45	3,89	2,91	0,27	0,23	0,48	0,71
46	3,68	2,63	0,19	0,23	0,63	0,86
47	3,60	2,50	0,21	0,23	0,66	0,89

Bei diesen Proben treten von den Gefügebildnern Graphit immer, Ferrit, Perlit und Cementit je nach der Zusammensetzung auf. Betrachten wir zunächst Schliffbild 6, Probe 30, welches ein getempertes Eisen darstellt. Die Gefügebestandteile sind Ferrit und Temperkohle. Die nach der Analyse anzunehmende minimale Menge Perlit läßt sich im Schliffbild nicht genau erkennen. Im übrigen besteht aber Übereinstimmung von Schliffbild und Analyse.

Das Schliffbild 7, Probe 39, zeigt neben Graphitadern lamellaren Perlit und verschwindend wenig Cementit. Schließt man von dem nach der Analyse gefundenen Cementitkohlenstoff- und Graphitgehalt zurück auf den noch für Perlit verbleibenden Kohlenstoff, so ergibt sich folgende Berechnung:

0,03 % Cementitkohlenstoff entsprechen nach der Formel Fe_3C :

0,45 %	Cementit
2,67 %	Graphit
Zusammen: 3,12 %	
96,88 %	Perlit

Es verbleiben also noch: mit 0,90 % Kohlenstoff, entsprechend 0,87 % Perlitkohlenstoff. Gefunden wurde 0,82 % Perlitkohlenstoff.

Bei Schliffbild 8, Probe 46, ist mehr Cementit vorhanden als bei 7, was auch mit der Analyse übereinstimmt. Die obige Berechnung gestaltet sich bei dieser Probe wie folgt:

0,19 % Cementitkohlenstoff entsprechen nach der Formel Fe_3C :

2,85 %	Cementit
2,63 %	Graphit
Zusammen: 5,48	

Es verbleiben also: 94,52 % Perlit mit 0,90 % Kohlenstoff, entsprechend 0,85 % Perlitkohlenstoff; gefunden wurde 0,86 % Perlitkohlenstoff.

Wie bei den obigen 3, so wurde auch bei keiner der übrigen Proben irgend ein Widerspruch zwischen Analyse und Schliffbild gefunden. Der verschiedene Gehalt der einzelnen Proben an Graphit, Ferrit, Perlit und Cementit (letzterer tritt bei grauen Eisensorten naturgemäß zurück) hängt von den Abkühlungsverhältnissen beim Gießen und der Menge der Legierungsbestandteile ab.

e) Weiße Eisen.

Einwage 2 g.

Nr.	Bestimmung von Ges.-Kohlenstoff CO ₂ in g	Bestimmung von Graphit CO ₂ in g	Bestimmung von Graphit + Karbidkohle CO ₂ in g
48	0,1562	0,0022	0,0784
49	0,2120	0	0,1452
50	0,2560	0,0244	0,2230
51	0,2664	0,0022	0,2374
52	0,2756	0,0044	0,2222
53	0,2808	0,0098	0,2466

Nr.	Gesamt-Kohlenstoff %	Graphit (Temperkohle) %	Gebundener Kohlenstoff %	Karbidkohle %	Härtungskohle %
48	2,13	0,03	2,10	1,04	1,06
49	2,89	0	2,89	1,98	0,91
50	3,49	0,33	3,16	2,71	0,45
51	3,63	0,03	3,60	3,21	0,39
52	3,76	0,06	3,70	2,97	0,73
53	3,83	0,13	3,70	3,23	0,47

Sämtliche Proben sind auf eiserne Kokillen gegossen, also aus dem flüssigen Zustande schnell abgekühlt.

Schliffbild 9, Probe 49, und Schliffbild 10, Probe 52, bestehen aus einer Grundmasse von Cementit, in der sich Mischkristalle aus Eisen und Kohlenstoff, bzw. Eisenkarbid, befinden. Perlit, der durch Umsetzung der Mischkristalle entsteht, wird in diesen Proben wenig vorhanden sein. Immerhin kann er zugegen sein, und dadurch wird eine eindeutige Erklärung der Analysenzahlen sehr erschwert; denn die Karbidkohle besteht eines Teils aus Cementitkohlenstoff und anderen Teils aus dem α -Perlitkohlenstoff. Welche Anteile auf den einen oder anderen Bestandteil entfallen, geht aus der Analyse nicht hervor. Ebenso ist es mit der Härtungskohle, die aus dem Kohlenstoff der Mischkristalle und dem β -Perlitkohlenstoff zusammengesetzt wird. Am nächsten wird man der Wirklichkeit kommen, wenn man bei diesen schroff abgeschreckten Proben überhaupt keinen Perlit annimmt, so daß also die Karbidkohle dem Cementitkohlenstoff und die Härtungskohle dem Kohlenstoff der Mischkristalle entsprechen würde.

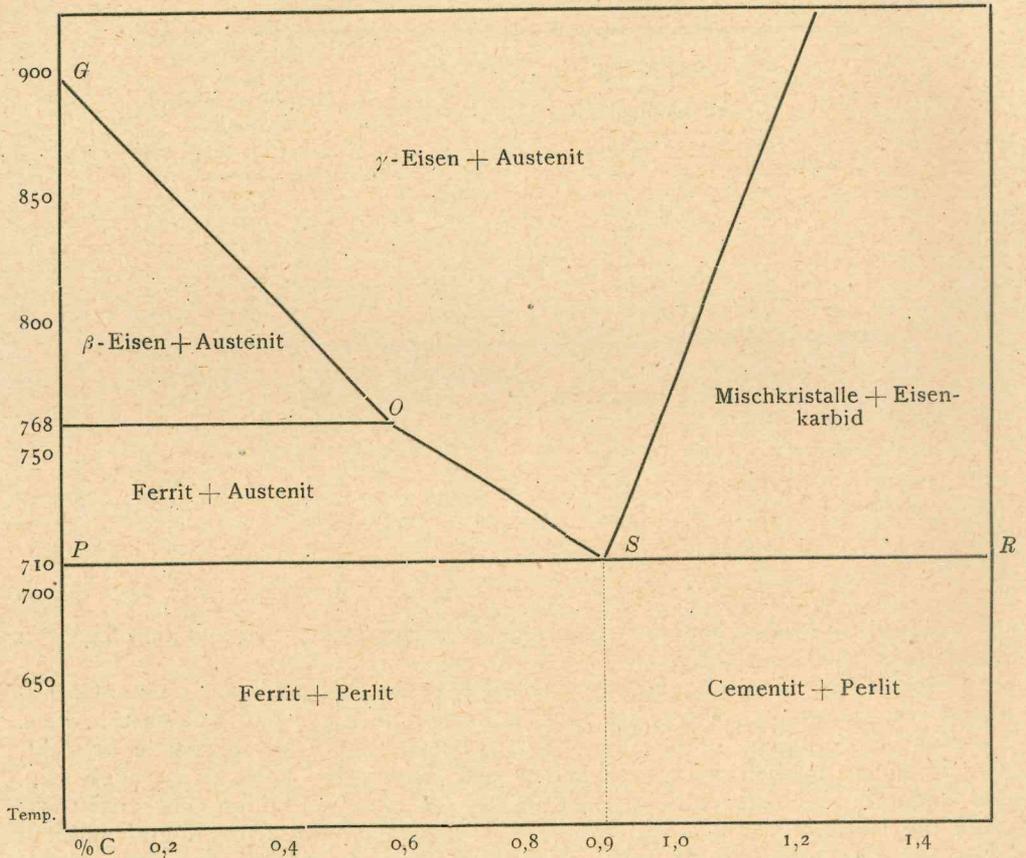
f) Gehärtete Proben.

Diese Versuchsreihe ist folgendermaßen durchgeführt worden: Von den Proben 54 bis 60 sind von je einem normal, d. h. langsam abgekühlten Stück Probepäne entnommen. Die Härte dieser Stücke ist vermittelst des Shore'schen Skleroskops festgestellt worden. Diese Methode¹⁾ beruht darauf, daß man von einer gegebenen Höhe ein Fallgewicht mit Diamantspitze auf den zu untersuchenden Körper, der eine glatte Oberfläche haben muß, fallen läßt, und die Höhe des Rücksprunges des Fallgewichtes abliest. Ein zweites Stück jeder Probe ist im elektrischen Ofen etwas über den kritischen Härtepunkt erhitzt und dann in kaltem Wasser abgeschreckt worden. Als Härtungstemperaturen sind die entsprechenden Punkte der Linie GS des Zustandsdiagramms für Eisenkohlenstoff-Legierungen²⁾ angenommen.

1) Martens, Handbuch der Materialienkunde für den Maschinenbau, Bd. II, S. 409.

2) Goerens, Metallographie, 1915, S. 227.

Teilbild des Zustandsdiagramms.

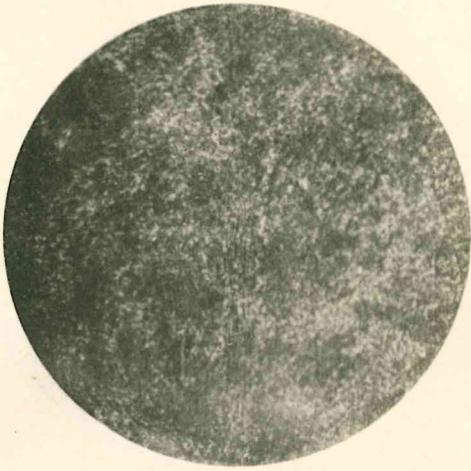


Letztere betragen ungefähr:

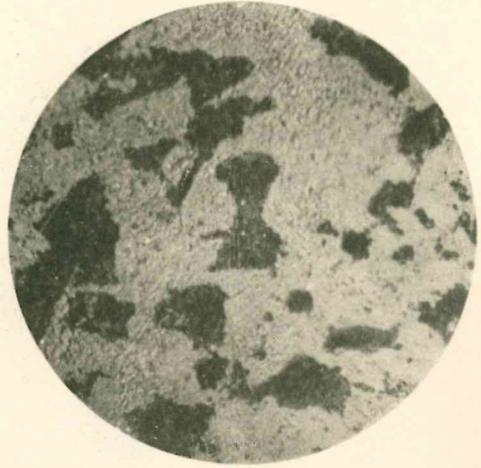
Nr.	% C	Temp. (°C)
Für Probe 54	mit 0,12 %	870 ⁰
" "	55 " 0,24 %	840 ⁰
" "	56 " 0,43 %	800 ⁰
" "	57 " 0,52 %	780 ⁰
" "	58 " 0,90 %	710 ⁰
" "	59 " 0,92 %	710 ⁰
" "	60 " 1,10 %	710 ⁰

Nachdem die äußerste Schicht des Stückes, da an der Oberfläche leicht eine, wenn auch geringe Entkohlung eintritt, durch vorsichtiges Abschleifen unter Vermeidung der Erwärmung des Stückes entfernt worden ist, ist wieder die Härte mittels des Skleroskops festgestellt. Die hierbei erhaltenen Zahlen sind folgende:

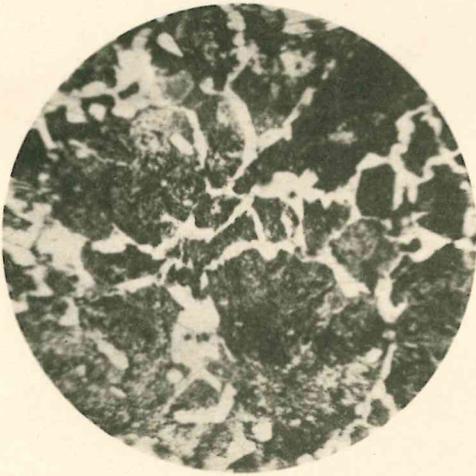
Nr.	Härte in Skleroskopgraden, Proben im norm. Zustande	Härte in Skleroskopgraden, Proben gehärtet
54	25	35
55	30	45
56	40	60
57	45	70
58	45	75
59	45	75
60	45	80



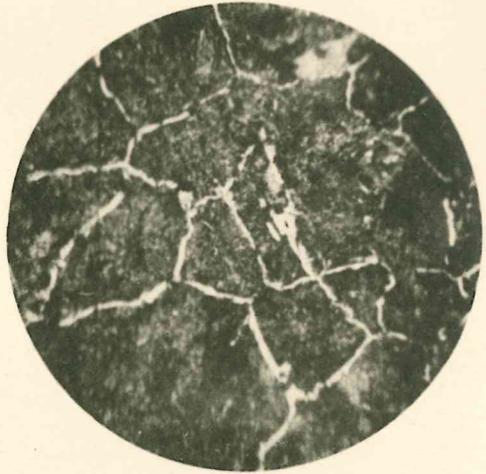
Schliffbild Nr. 1 $\times 562$
Geätzt mit 1 proz. alkohol. Salpetersäure



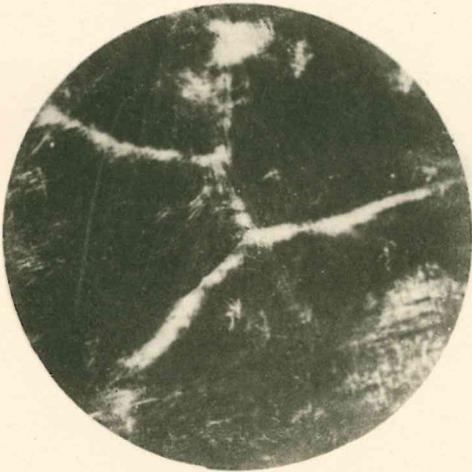
Schliffbild Nr. 2 $\times 500$
Geätzt mit 1 proz. alkohol. Salpetersäure



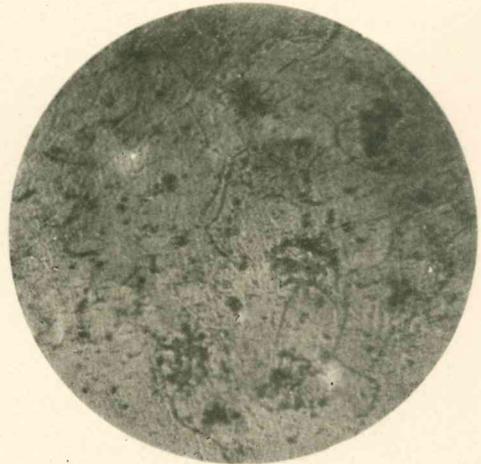
Schliffbild Nr. 3 $\times 62$
Geätzt mit 1 proz. alkohol. Salpetersäure



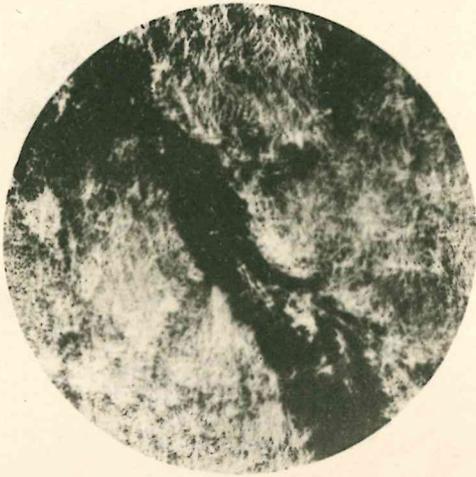
Schliffbild Nr. 4 $\times 62$
Geätzt mit 1 proz. alkohol. Salpetersäure



Schliffbild Nr. 5 $\times 562$
Geätzt mit 1 proz. alkohol. Salpetersäure



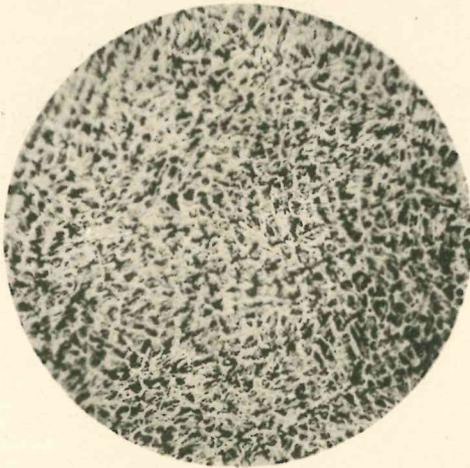
Schliffbild Nr. 6 $\times 200$
Geätzt mit 4 proz. Pikrinsäure



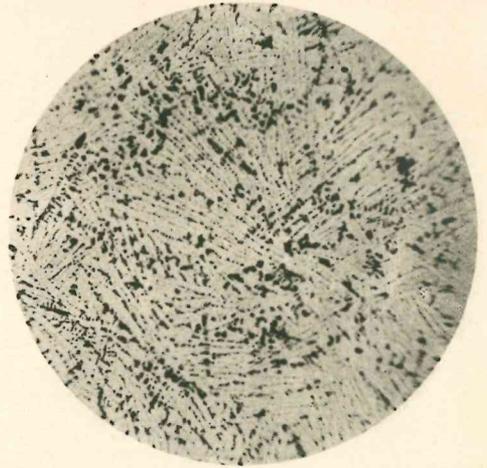
Schliffbild Nr. 7 $\times 502$
Geätzt mit 1 proz. alkohol. Salpetersäure



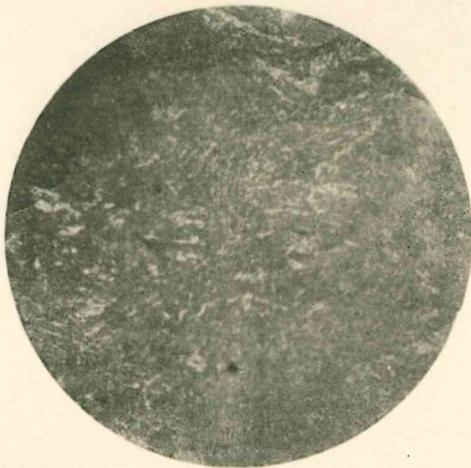
Schliffbild Nr. 8 $\times 281$
Geätzt mit 1 proz. alkohol. Salpetersäure



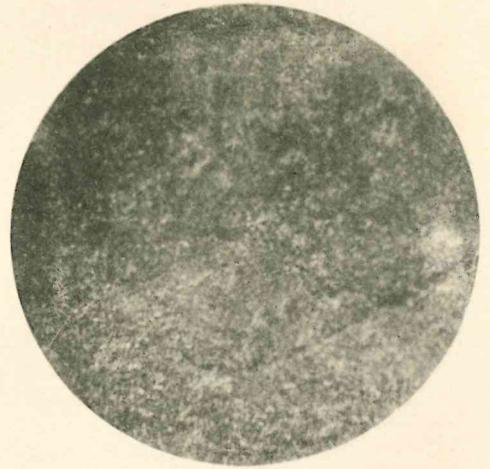
Schliffbild Nr. 9 $\times 62$
Geätzt mit 1 proz. alkohol. Salpetersäure



Schliffbild Nr. 10 $\times 62$
Geätzt mit 1 proz. alkohol. Salpetersäure



Schliffbild Nr. 11 $\times 500$
Geätzt mit 1 proz. alkohol. Salpetersäure



Schliffbild Nr. 12 $\times 500$
Geätzt mit 1 proz. alkohol. Salpetersäure

Obwohl die Shore'sche Härtebestimmungsmethode nur eine rein empirische ist, und die damit gefundenen Zahlen entsprechend zu bewerten sind¹⁾, so haben sie doch einen gewissen relativen Wert als Vergleichszahlen. Auch läßt sich durch diese leicht und schnell ausführbare Methode feststellen, ob eine Härtung bei richtiger Temperatur durchgeführt worden ist; denn sowohl bei zu niedriger wie auch bei zu hoher Temperatur erhält man geringere Härten.

Die ausgeführten analytischen Bestimmungen der Kohlenstoff-Formen haben nachstehende Werte ergeben. Die gehärteten Stücke der betreffenden Proben sind mit a bezeichnet.

Einwage 2 g.

Nr.	Bestimmung von Ges.-Kohlenstoff CO ₂ in g	Bestimmung von Graphit CO ₂ in g	Bestimmung von Graphit + Karbidkohle CO ₂ in g
54	0,0090	0	0,0090
54 a	0,0088	0	0,0076
55	0,0178	0	0,0180
55 a	0,0175	0	0,0096
56	0,0316	0	0,0160
56 a	0,0314	0	0,0112
57	0,0382	0	0,0178
57 a	0,0384	0	0,0090
58	0,0660	0	0,0162
58 a	0,0657	0	0,0082
59	0,0675	0	0,0140
59 a	0,0676	0	0,0096
60	0,0806	0	0,0330
60 a	0,0804	0	0,0160

Nr.	Gesamt-Kohlenstoff %	Graphit (Temperkohle) %	Gebundener Kohlenstoff %	Karbidkohle %	Härtungskohle %
54	0,12	0	0,12	0,12	0
54 a	0,12	0	0,12	0,10	0,02
55	0,24	0	0,24	0,24	0
55 a	0,24	0	0,24	0,13	0,09
56	0,43	0	0,43	0,22	0,21
56 a	0,43	0	0,43	0,15	0,28
57	0,52	0	0,52	0,24	0,28
57 a	0,52	0	0,52	0,12	0,40
58	0,90	0	0,90	0,22	0,68
58 a	0,90	0	0,90	0,11	0,79
59	0,92	0	0,92	0,19	0,73
59 a	0,92	0	0,92	0,13	0,79
60	1,10	0	1,10	0,45	0,65
60 a	1,10	0	1,10	0,22	0,88

Bei den ungehärteten Proben sind die Verhältnisse durch die Versuchsreihen a bis c geklärt worden. Bei den Proben 54 bis 58 ist die Karbidkohle identisch mit dem α -Perlitkohlenstoff, die Härtungskohle mit dem β -Perlitkohlenstoff. Bei den Proben 59 und 60 besteht die Karbidkohle aus Cementitkohlenstoff plus α -Perlitkohlenstoff, die Härtungskohle aus β -Perlitkohlenstoff.

Bei den gehärteten Proben muß nach den Schlißbildern 11, Probe 55 a, und 12, Probe 58 a, das Gefüge als Martensit-Austenit angesprochen werden. Bei Probe 55 a

1) Martens, Handbuch der Materialienkunde für den Maschinenbau, Bd. II, S. 411.

ist derselbe in mehr nadliger, bei Probe 58a in mehr körniger Struktur vorhanden. Schliffbild 12 unterscheidet sich allerdings nicht viel von Schliffbild 1, aber schon die verschiedenen Härten liefern den Beweis für die abweichende Zusammensetzung inbetreff der Gefügebestandteile. Die Karbidkohle muß man hier wie bei den ungehärteten Proben als α -Perlitkohlenstoff bzw. Cementitkohlenstoff plus α -Perlitkohlenstoff, die Härtungskohle aber, wenigstens zum größten Teil, als Martensit-Austenitkohlenstoff ansprechen.

Durch den Härtungsprozeß geht ein Teil des α -Perlitkohlenstoffs, bei Probe 60 sogar sämtlicher, in Martensit-Austenitkohlenstoff über¹⁾. Wie weit aber der β -Perlitkohlenstoff in Martensit-Austenitkohlenstoff übergegangen ist, läßt sich aus der Analyse nicht ersehen.

Dritter Teil.

Identifizierung des α -Perlits mit dem Karbid Fe_3C .

Ich habe früher²⁾ schon darauf hingewiesen, daß es nahe liegt die Bestimmung des, durch das Eisenkarbid abgeschiedenen, Kupfers indirekt zur Berechnung der Karbidkohle zu benutzen. Dies scheiterte aber zunächst daran, daß das Kupfer, zumal bei längerem Stehen, von dem verwendeten Säuregemisch nachträglich, wenn auch nur in geringem Maße, angegriffen wird. Man kann dies aber verhindern, wenn man die überschüssige Säure vor Zusatz der Kupfersalzlösung möglichst abstumpft. Eine vollständige Neutralisation ist wegen des ausfallenden Eisenhydroxyduls nicht möglich.

Ich verfuhr nun folgendermaßen: Ich zersetzte 2 g Probespäne mit dem Säuregemisch unter Luftabschluß, wie es bei der Karbidkohlebestimmung beschrieben wurde, stumpfte aber die freie Säure, die sich mit dem abgeschiedenen Eisenkarbid in dem Zersetzungskolben befindet, vor dem Zusatz der Kupfersalzlösung so weit wie möglich, d. h. ohne daß Eisenhydroxydul ausgefällt wird, ab. Dann erst setzte ich die Kupfersalzlösung zu, und zwar in diesem Falle Kupfersulfatlösung, bei der ich die Beobachtung gemacht hatte, daß das Kupfer in festerer Form als bei Verwendung von Kupferammoniumchlorid-Lösung abgeschieden wurde. Auch ist bei letzterer Gefahr vorhanden, daß Kupferchlorür durch Umsetzung des Kupfers mit der überschüssigen Kupferammoniumchlorid-Lösung entsteht und ausfällt. Der Rückstand von Kupfer und Kohlenstoff wurde abfiltriert, ausgewaschen, das Filter verascht und der Rückstand mit Salpetersäure wieder aufgenommen. Der Rest der noch unverbrannten Kohle wurde abfiltriert, die Lösung nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak salzsauer gemacht, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Cu_2S zur Wägung gebracht.

Um diese Arbeitsweise auf ihre Genauigkeit zu prüfen, wurde zunächst ein cementitreiches, weißes Eisen, nämlich Probe 52, untersucht.

Einwage 2 g.

Auswage 1,1830 g Cu_2S .

Dies entspricht 0,9448 g Cu bzw. 0,8299 g Fe.

Auf letzteres kämen nach der Formel Fe_3C : 0,0594 g C = 2,97 % Karbidkohle.

Gefunden war durch direkte Verbrennung des Kohlenstoffs ebenfalls 2,97 % Karbidkohle. Daraus folgt, daß die Arbeitsweise für den angestrebten Zweck gut zu verwenden ist.

1) Vgl. hierzu die kolorimetrische Untersuchung einer gehärteten und ungehärteten Probe, S. 6.

2) S. 9.

In der gleichen Weise wurden nun zwei Proben, eine, die nur α -Perlitkohlenstoff, eine zweite, die α - und β -Perlitkohlenstoff enthielt, untersucht.

1. Probe 11.

Einwage 2 g.

Auswage: 0,0914 g Cu_2S .

Dies entspricht: 0,0730 g Cu, bzw. 0,0641 g Fe.

Nach der Formel Fe_3C entspricht dieser Eisenmenge 0,00459 g C = 0,23 % Karbidkohle.¹⁾

Durch direkte Verbrennung war 0,24 % Karbidkohle gefunden.

2. Probe 24.

Einwage 2 g.

Auswage: 0,1004 g Cu_2S entsprechend 0,0802 g Cu bzw. 0,0704 g Fe.

Nach der Formel Fe_3C kommen auf diese 0,00504 g C = 0,25 % Karbidkohle.¹⁾

Durch direkte Verbrennung war ebenfalls 0,25 % Karbidkohle gefunden.

Aus diesen beiden Versuchen geht also hervor, daß der α -Perlitkohlenstoff als Eisenkarbid Fe_3C anzusprechen ist. Der Kohlenstoff des Perlits ist demgemäß kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus zwei Anteilen. Der α -Perlitkohlenstoff ist identisch mit dem Kohlenstoff des Eisenkarbids und reicht maximal bis 0,26 %. Der β -Perlitkohlenstoff verhält sich hinsichtlich seiner Zersetzung durch verdünnte Säuren wie der Kohlenstoff des Martensit-Austenits. Der Begriff „Härtungskohle“ umfaßt also zwei verschiedene Kohlenstoff-Formen: den β -Perlitkohlenstoff und den Martensit-Austenitkohlenstoff, die sich bisher analytisch nicht trennen lassen. Trotzdem gelingt aber doch mit Hilfe der mikroskopischen Untersuchung an Hand der analytisch ermittelten Zahlen fast immer eine weitgehende Aufklärung über die vorhandenen Kohlenstoff-Formen.

Schluß.

In den technischen Eisensorten ist der Kohlenstoff in Formen vorhanden, die sich in verschiedene Klassen nach ihrem chemischen Verhalten gegen Säuren, worauf ihre analytische Trennung beruht, und nach ihren metallographischen Gefügebildnern einreihen lassen. Die analytische Bestimmung des Graphits bietet keine Schwierigkeiten; dagegen ist die bisherige Bestimmung der Karbidkohle wegen des erforderlichen Filtrierens unter Luftabschluß umständlich und besitzt bei Verwendung von verdünnter Schwefelsäure eine Fehlerquelle, da das Eisenkarbid in dieser Säure, zumal bei der erforderlichen langen Versuchsdauer, nicht ganz unlöslich ist. Bei Anwendung verdünnter Ameisensäure, eventuell unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, fällt diese Fehlerquelle fort.

Das umständliche Filtrieren unter Luftabschluß kann man dadurch beseitigen, daß man durch Umsetzung mit Kupfersalzlösungen den Kohlenstoff in elementarer Form abscheidet, also in einer Form, in der er sich ohne Gefahr von Verlusten abfiltrieren, auswaschen und dann verbrennen läßt.

Nach der alten Kohlenstoffhärtungs-Hypothese nahm man an, daß die Härtung ausschließlich auf der Umwandlung der Karbidkohle in Härtungskohle beruht. Die ausgeführten analytischen Bestimmungen bestätigen aber, sofern man die Härtungskohle nach ihrem Verhalten gegen verdünnte Säuren definiert, diese Annahme nicht. Auch die kolorimetrische Methode ergab ein anderes Resultat. Die Kohlenstoffhärtungs-Hypothese kann daher kaum noch als in vollem Maße zutreffend gelten, sie wird ja auch immer mehr von der Osmond'schen

1) Bei 2 g Einwage ist das gefundene Cu_2S mit 2,51 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt an Karbidkohle zu erhalten. Der Bestimmungsmethode liegt die Gleichung zugrunde: $\text{Fe}_3\text{C} + 3 \text{CuSO}_4 = 3 \text{FeSO}_4 + 3 \text{Cu} + \text{C}$. Hiernach entsprechen $3 \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{C}$.

Allotropenhypothese verdrängt. Letztere nimmt an, daß die Härtung der Eisenkohlenstoff-Legierungen darauf zurückzuführen ist, daß durch die Unterdrückung der Umwandlungspunkte die harte Modifikation des Eisens unverändert bleibt und der Legierung ihre charakteristische Eigenschaft, die Härte, erteilt. Der Kohlenstoff wirkt nur dadurch, daß er die Umwandlung verzögert.

Durch Untersuchung verschiedener Eisensorten stellte sich heraus, daß der Perlit den Kohlenstoff in zwei verschiedenen Formen enthält, die ich mit α - und β -Perlitkohlenstoff bezeichnet habe. Der α -Perlitkohlenstoff ist identisch mit dem Kohlenstoff des Eisenkarbids Fe_3C , des Cementits. Der β -Perlitkohlenstoff verhält sich hinsichtlich seiner Löslichkeit in verdünnten Säuren wie der Kohlenstoff des Martensit-Austenits, steht diesem also sehr nahe. Die verschiedenen physikalischen Eigenschaften, z. B. die Härte, sowie das verschiedene Aussehen im Schlibfbilde, lassen aber darauf schließen, daß β -Perlit und Martensit-Austenit nicht identisch sind. Immerhin wäre es möglich, daß diese Verschiedenheit ausschließlich aus den verschiedenen Modifikationen, in denen das begleitende Eisen vorhanden ist, hervorgeht.

β -Perlitkohlenstoff und Martensit-Austenitkohlenstoff werden mit dem Begriff „Härtungskohle“ bezeichnet. Dies erscheint geeignet, Verwirrung in die schon komplizierten Verhältnisse der Eisenkohlenstoff-Legierungen zu bringen. In vielen Fällen kann man, ohne wahrscheinlich einen großen Fehler zu begehen, die Bezeichnungen β -Perlitkohlenstoff bei normal abgekühlten und Martensit-Austenitkohlenstoff bei völlig abgeschreckten Proben dafür einsetzen. In den Fällen, wo die beiden letzteren zusammen vorkommen, z. B. bei nicht völlig gehärteten oder angelassenen Proben, ist man betr. Aufklärung über die vorhandenen Kohlenstoff-Formen nur auf das Schlibfbild angewiesen.