

**Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen. XI.****Chrom und Kohlenstoff.**

VON OTTO RUFF UND THEODOR FOEHR.\*

Mit 1 Figur im Text und 2 Tafeln.

Über die Beziehungen von Chrom und Kohlenstoff ist bis jetzt nicht viel weiter bekannt geworden, als daß flüssiges Chrom verhältnismäßig leicht Kohlenstoff aufnimmt<sup>1 3 5</sup> und dabei Karbide bildet, deren sich in der Literatur zwei beschrieben finden<sup>3 4</sup>: das gegen wässrige Reagenzien aller Art äußerst beständige und aus Chrom-Kohlenstofflegierungen deshalb leicht abzuschheidende  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , und ein nicht näher gekennzeichnetes  $\text{Cr}_4\text{C}$ . Das Karbid  $\text{Cr}_4\text{C}$  soll nach MOISSAN in Form goldgelber Nadeln in Höhlungen von Chrom-Kohlenstofflegierungen auftreten und auch beim Erhitzen von Chrom im Kohletiegel in einem kräftigen Schmiedefeuer entstehen, das Karbid  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  aber zu seiner Bildung die Temperaturen des elektrischen Ofens erfordern.<sup>3 4</sup>

Eine eingehendere Untersuchung des Chromkohlenstoffsystems erschien unter diesen Umständen lohnend: die Ermittlung der Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Chrom, die Nachprüfung der Angaben MOISSANS über die beiden Chromkarbide und die Feststellung der Abhängigkeit ihres Auftretens von dem Kohlenstoffgehalt der Mutterlegierungen. Solche Beobachtungen mußten einen ungefähren Überblick über das Zustandsbild des Chromkohlenstoffsystems geben. Inwieweit uns dies geglückt ist, soll in den folgenden Abschnitten gezeigt werden.

In dem ersten Abschnitt beschreiben wir die verschiedenen Arbeitsverfahren, welche zur Verwendung gekommen sind, im zweiten das analytische und metallographische Ergebnis der Versuche und im dritten die Folgerungen daraus, zugleich mit einem Entwurf eines Zustandsbildes.

**I. Die Arbeitsverfahren.****A. Temperaturmessung.\*\***

Der Ofen ist in der *Zeitschr. f. Elektrochem.* **177** (1914) beschrieben worden.

Der Temperaturskala liegen die Erstarrungstemperaturen des Silbers mit  $960^\circ$  und des Kupfers mit  $1083^\circ$  zugrunde. Die Versuchstemperaturen sind mit Hilfe eines Wannerpyrometers bestimmt worden, dessen Angaben bis etwa  $1450^\circ$  mit denjenigen eines Thermoelements verglichen und so auf die oben erwähnten Normaltemperaturen zurückgeführt worden sind.<sup>6 7 8</sup> Die Ablesefehler der Einzelbeobachtungen dürften  $5^\circ$  kaum überschreiten, da jede Ablesung mehrfach wiederholt worden ist. Die Lichtabsorption des Ofenfensters ist bei der Eichung des Wannerpyrometers berücksichtigt

\* Auszug aus der Dissertation des Hrn. Dipl.-Ing. FOEHR. Breslau 1918. Die Arbeit ist wie alle übrigen dieser Reihe mit Unterstützung des Vereins Deutscher Ingenieure durchgeführt worden, dem wir hierfür unseren Dank zollen.

\*\* Bezüglich aller Einzelheiten wird auf die Dissertation verwiesen.

worden; die Lichtabsorption der im Ofen auftretenden Dämpfe ist durch Aufrechterhaltung eines nur etwa 5 mm betragenden Druckes im Ofen soweit irgend möglich verringert worden.

### B. Herstellung der Legierungen.

Bei Legierungen, die an Kohlenstoff gesättigt werden sollten, ist das Chrom in einem Tiegel aus möglichst aschefreier Kohle eingeschmolzen und bis zur gewünschten Temperatur erhitzt worden. Diese Temperatur wurde 15 Minuten lang aufrecht erhalten und die Schmelze während dieser Zeit des öfteren mit einem Kohlestab umgerührt; dann wurde der Tiegel möglichst rasch in die kältere Zone des Ofens herausgezogen und der Heizstrom daraufhin abgestellt.

Um zu prüfen, ob sich die Schmelze in den 15 Minuten an Kohlenstoff gesättigt hatte, wurden zwei Schmelzen während 30 Minuten, die erste auf 2230°, die zweite auf 2000° gehalten. Die erste ergab 14.18% und die zweite 13.72% Kohlenstoff, während die bei 15 Minuten durchgeführten Versuche 14.03 bzw. 13.72% Kohlenstoff erwarten ließen. Mit Rücksicht auf die nur geringfügige Abweichung im Ergebnis, dabei aber ganz erhebliche Steigerung der Schwierigkeiten und Kosten durch die Verlängerung der Versuchszeit wurde die Endtemperatur bei allen weiteren Versuchen 15 Minuten lang aufrecht erhalten.

Kohlenstoffärmere Legierungen wurden bei 1800—1850° im Magnesiatiegel eingeschmolzen; denn aus Kohletiegeln nimmt Chrom bei der Schmelztemperatur schon in kürzester Zeit über 10% Kohlenstoff auf. Als Ausgangsmaterial für diese Legierungen dienten in feingepulverter Form einerseits Thermitchrom, andererseits ein Metall mit 11.16% Kohlenstoff, welches durch kurzes Schmelzen von Thermitchrom im Kohletiegel bei etwa 1730° gewonnen worden war. Die verhältnismäßig hohe Einschmelztemperatur von 1800—1850° war erforderlich, weil sich bei Schmelzen, die bei etwas niedrigerer Temperatur hergestellt worden waren, in den geschmolzenen Massen nach dem Erkalten öfters unveränderte Teilchen der zugesetzten Kohlenstofflegierung vorgefunden hatten, welche nicht gelöst worden waren. Eine wesentlich höhere Temperatur als 1850° zum Einschmelzen zu verwenden, war aber wieder nicht möglich, weil die Legierungen sonst die Magnesia der Tiegelwandung zu stark angriffen und unter Bildung von verdampfendem Magnesium entkohlend wirkten. Ein genau vorauszubestimmender Kohlenstoffgehalt war trotzdem nicht zu erreichen; denn ein Angriff der Chromkohlenstofflegierungen auf den Magnesiatiegel ist auch bei 1800° schon festzustellen.

Tiegel aus Aluminiumoxyd und Zirkondioxyd waren nicht widerstandsfähiger. Besonders aus den Wandungen der letzteren nahmen die Legierungen erhebliche Mengen Zirkon auf.

### C. Verdampfen der kohlenstoffgesättigten Legierungen.

Die Zusammensetzung des Dampfes der bei ihrer Siedetemperatur mit Kohlenstoff gesättigten Legierung hat wegen der zu hohen hierfür nötigen Temperatur nur in erster Annäherung bestimmt werden können. Die Bestimmung selbst ist nach dem früher beschriebenen Verfahren ausgeführt worden.<sup>9</sup>

### D. Analyse.

#### a) Gesamtkohlenstoff.

Es sind zwei Verfahren ausgearbeitet worden, welche übereinstimmende Werte geben. Bei dem ersten werden die Chromkarbide durch geschmolzenen Salpeter, bei dem zweiten durch Natriumsuperoxyd verbrannt.

1. Vorversuche: Die einfache Verbrennung der Legierungen im Sauerstoffstrom und Marsofen führte, wie zu erwarten war, in absehbarer Zeit nicht zum Ziel.

Ein Schiffchen mit 0.4000 g Substanz wurde im Marsofen während drei Stunden auf 1100—1150° gehalten. Anstatt der Natronkalkrohre wurde ein Reagenzglas mit Barytwasser vorgelegt. Noch nach drei Stunden trübte sich das Barytwasser.

Die Verbrennung mit Wismutoxyd gab immer zu niedrige Werte. Außerdem schäumte die Reaktionsmasse beinahe regelmäßig über den Rand des Schiffchens weg. Das Schiffchen war nach dem Erkalten aus dem Porzellanrohr ohne Beschädigung kaum mehr zu entfernen, und das teure Rohr war für weitere Versuche unbrauchbar, da die ausgeschäumte Masse das Festbacken auch der folgenden Schiffchen zur Folge gehabt hätte.

Zwei Kohlenstoffbestimmungen mit Wismutoxyd an einer Legierung mit 8.23% Kohlenstoff ergaben im Mittel 7.51%, also 0.7% zu wenig.

Auch das Wüstsche Verfahren der Verbrennung von Eisenlegierungen unter Zusatz einer Antimonzinnlegierung<sup>10</sup> wurde versucht. Ein Chromkarbid, das 13.26% Kohlenstoff enthielt, ergab aber nur 3.55%, obwohl die Temperatur eine halbe Stunde lang auf 950° gehalten worden war.

Wüst bringt unter seinen Beleganalysen eine Kohlenstoffbestimmung in Ferrochrom mit 44.96% Chrom und 5.70% Kohlenstoff. Bei diesem niedrigen Kohlenstoffgehalt bildet sich das sehr schwer angreifbare  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  aber noch nicht; außerdem mag der Eisengehalt günstig wirken.

In einer Besprechung der Arbeit von Wüst führt STADELER<sup>11</sup> die Analyse von zwei Ferrochromen mit 58.3% und 97.3% Chrom an, die 1.35% bzw. 0.47% Kohlenstoff enthalten. Von diesen beiden Bestimmungen gilt das eben Gesagte in noch größerem Maße.

Im Chlorstrom ließ sich das Material bei Rotglut wohl aufschließen; da das entstehende  $\text{Cr}_2\text{Cl}_6$  aber schwer flüchtig ist, so ließ es sich aus der zurückbleibenden Kohle nur schwer entfernen; außerdem verstopfte es regelmäßig das Verbrennungsrohr.

Eine Kohlenstoffbestimmung in wässriger Lösung, z. B. nach CORLEIS, kam nicht in Frage, da sich das Chromkarbid  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  mit Chromschwefelsäure nicht zersetzen läßt.

2. Zur Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennen mit Salpeter wurden 0.5 g Substanz mit der 10—15fachen Menge Kalisalpeter in einem Quarzkolben von 50 ccm Inhalt innig gemischt. Der Kolben war durch einen Gummistopfen verschlossen, welcher einen Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr trug. Der Tropftrichter war mit einem Gasometer, der mit Luft gefüllt war, verbunden. Etwas unter der Höhe des Gummistopfens war horizontal eine Asbestplatte um den Kolben gelegt, um den Gummistopfen, ebenso wie den Hahn des Tropftrichters vor allzu großer Erwärmung zu schützen. Das Gasableitungsrohr war mit einem Erlenmeyer von 150 ccm verbunden, der seinerseits in Verbindung mit einem 1 m langen Verbrennungsrohre stand, das zur ersten Hälfte mit Kupferoxyd, zur zweiten mit Kupfer, reduziert aus Kupferoxyd, gefüllt war. Das Rohr ruhte auf einem gewöhnlichen Verbrennungsofen mit Kacheln. An dieses Verbrennungsrohr war ein zweites von 50 cm Länge angeschlossen, welches mit Bleichromat gefüllt war; dann kamen ein U-Rohr mit Chlorcalcium und zwei U-Rohre mit Natronkalk, von denen das zweite wieder zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt war. Den Schluß bildete ein Blasenähler.

Bei der Bestimmung wurden zunächst die beiden Verbrennungsöfen angeheizt, dann die Absorptionsgefäße angeschlossen und nun der Salpeter im Kolben mit kleiner Flamme geschmolzen. Der Hahn des Tropftrichters blieb währenddessen geschlossen. Die Verbrennung begann etwas über der Schmelztemperatur des Salpeters. Nach deren Ende wurde die Temperatur etwa 20 Minuten gehalten und zum Schlusse wurde noch 5 Minuten lang kräftiger erhitzt. Die Flamme wurde weggezogen, der Hahn des Tropftrichters geöffnet und durch ihn hindurch während des Erkaltes Luft geleitet. Damit die erstarrende Schmelze den Quarzkolben nicht sprengte, wurde eine Sparflamme unter den Kolben gesetzt, sobald das Erstarren begann, und darunter gehalten, bis nahezu alles erstarrt war. Der Hahn des Tropftrichters wurde dann wieder geschlossen, die zur Zersetzung des Salpeters und des gebildeten Kaliumkarbonats nötige Schwefelsäure (1:2) in den Tropftrichter eingefüllt und aus diesem tropfenweise in den Kolben eingelassen. Hierbei fand natürlich eine heftige Dampfentwicklung statt; der an den Quarzkolben angeschlossene Erlenmeyer wirkte aber als Druckregler und nahm das Wasser und die Schwefelsäure auf. Das Kohlenoxyd der übrigbleibenden Gase wurde an dem Kupferoxyd im Verbrennungsrohr verbrannt, die Stickoxyde am Kupfer reduziert, die letzten Schwefelsäuredämpfe im Bleichromat zurückgehalten. Nachdem alle Schwefelsäure aus dem Tropftrichter zugetropft war, wurde der letzte Rest von Kohlensäure durch Aufkochen der Lösung ausgetrieben und während des Erkaltes durch Hindurchleiten von Luft innerhalb einer halben Stunde in die Vorlagen geführt. Die Brauchbarkeit des Verfahrens zeigen die folgenden Beispiele:

1. Käufli. Chrom angew. 0.2804 (0.4382; 0.2216) g; gefunden 0.1011 (0.1552; 0.0797) g  $\text{CO}_2$ ; 9.83 (9.66; 9.81)% C.

2.  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  mit Graphit angew. 0.2684 (0.3152; 0.2811) g; gefunden 0.1380 (0.1611; 0.1455) g  $\text{CO}_2$ , entspr. 14.03 (13.91%; 14.11%) C.

3.  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ : angew. 0.2389 (0.8002; 0.2421) g; gefunden: 0.1149 (0.3850; 0.1165) g  $\text{CO}_2$ , entspr. 13.12 (13.12%; 13.12%) % C. Die Theorie erforderte im letzten Falle 13.33% Kohlenstoff auf 86.66% Chrom. Die Chrombestimmung ergab 85.75 (85.71)% . Diese 85.73% Chrom aber erforderten 13.19% Kohlenstoff, entsprechend den gefundenen Zahlen.

Ein Quarzkolben hielt bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten vier Bestimmungen aus. Es ist einige Übung dazu erforderlich, den richtigen Zeitpunkt zu erkennen, wann mit der Zugabe der Schwefelsäure begonnen werden muß. Ist die erstarrte Masse noch zu heiß, so ist die Gasentwicklung zu heftig und der Tropftrichter wird evtl. herausgeschleudert. Ist die Masse zu weit erkaltet, so tritt ein Platzen des Kolbens ein. Am zweckmäßigsten ist es, die Schmelze oberflächlich erstarren zu lassen, dann die Schwefelsäure durch den in eine feine Spitze ausgezogenen Tropftrichter tropfenweise zufließen zu lassen und zu gleicher Zeit ein weiteres Abkühlen der Schmelze durch Fächeln mit der Flamme zu verhindern.

Dauer einer Bestimmung ungefähr zwei Stunden.

4. Zur Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennen mit Natriumsuperoxyd wurde die fein gepulverte Substanz mit der zehnfachen Menge Natriumsuperoxyd in einem Porzellantiegel mit einem Platinspatel innig gemischt. Der Tiegel wurde in einen größeren Porzellantiegel eingesetzt; dieser mit einem Porzellandeckel geschlossen und nun in einen Platintiegelofen gebracht, der konstant auf etwa 650° gehalten

wurde. Diese Temperatur war als die vorteilhafteste ausprobiert worden. Nach einer halben Stunde war die Zersetzung vollständig, vorausgesetzt, daß die Substanz fein gepulvert und mit dem Natriumsuperoxyd innig gemischt worden war. War die Mischung nicht vollständig, so war die Erwärmung an der Stelle, wo die größere Menge des kohlenstoffhaltigen Materials lag, so heftig, daß der Tiegel sprang. Eben, um das Auslaufen der Chromschmelze in dem Ofen zu verhindern, war der Tiegel mit dem Reaktionsgemisch in den zweiten gesetzt worden.

Zum Erkalten wurde der Tiegel während 5 Minuten in einen Exsikkator mit Natronkalk gestellt und dann in einen Stehkolben mit weitem Hals von 250 ccm, welcher 100 ccm ausgekochtes, destilliertes Wasser enthielt, gebracht. Der Kolben wurde mit einem doppeldurchbohrten Gummistopfen verschlossen, der einen Tropftrichter und ein Gasableitungsrohr trug. Der Tropftrichter war mit einer Bombe, welche komprimierte Luft enthielt, verbunden; die Luft wurde vor dem Eintritt in den Trichter mit Kalilauge und Natronkalk gereinigt. Nachdem die erste, heftige Reaktion vorüber war, wurde zur völligen Zerstörung des Natriumsuperoxyds eine Zeitlang gekocht, dann wurde unter Luftdurchleiten etwas erkalten gelassen und währenddessen das Gasableitungsrohr an die Apparatur zur Absorption der  $\text{CO}_2$  zunächst an eine kleine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure angeschlossen. Die Waschflasche war verbunden mit einem mit Asbest gefüllten Glasrohr, welches die etwa mitgerissenen Schwefelsäuredämpfe zurückzuhalten hatte. Daran schloß sich ein U-Rohr mit kristallisiertem Chromtrioxyd, um etwaige Spuren von schwefliger Säure zu oxydieren; dann passierte der Gasstrom ein U-Rohr mit Chlorcalcium, ein U-Rohr mit Natronkalk, ein weiteres U-Rohr, dessen einer Schenkel mit Natronkalk, der andere mit Chlorcalcium gefüllt war, und schließlich einen Blasenähler, der nach außen hin wieder durch ein Natronkalkrohr geschützt war. War im Kolben die Lösung genügend abgekühlt, so wurde durch den Tropftrichter Schwefelsäure (1:1) eingetropft, dann die Lösung aufgeköcht und schließlich unter Luftdurchleiten erkalten gelassen. Nach  $\frac{3}{4}$  Stunden wurden die beiden Natronkalkrohre abgenommen und ins Wägezimmer gebracht.

Um den durch einen  $\text{CO}_2$ -Gehalt des  $\text{Na}_2\text{O}_2$  oder die Aufnahme von  $\text{CO}_2$  während der Analyse veranlaßten Fehler bestimmen und in Rechnung stellen zu können, wurde in einem Leerversuche mit Natriumsuperoxyd allein die Menge  $\text{CO}_2$  ermittelt, welche in Abzug zu bringen war\*; sie schwankte zwischen 1.5 und 4 mg pro g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , je nach Alter und Herkunft des Präparates.

Beispiele: Im Leerversuch angew.: 7.273 (3.820; 5.242) g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Gef. 0.0364 (0.0167; 0.0267) g  $\text{CO}_2$ , entspr. 5.0 (4.4; 5.1) mg  $\text{CO}_2$ , d. h. im Mittel 4.8 mg pro g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Kohlenstoffbestimmungen in  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ : Angew. 0.2200 (0.2416; 0.2645) g Subst. und 2.45 (2.88; 2.73) g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Gef. 0.1193 (0.1297; 0.1421) g  $\text{CO}_2$ ; davon ab 0.0118 (0.0139; 0.0132) g  $\text{CO}_2$  — somit 13.33 (13.08; 13.30) ‰, im Mittel 13.21 ‰ C.

Kohlenstoffbestimmung in einer Eisen-Wolframlegierung\*\*: Angew.: 0.5796 (0.5686; 0.8324) g Subst. und 7.15 (8.01; 9.13) g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Gef. 0.1469 (0.1421; 0.2090) g  $\text{CO}_2$ ; davon ab 0.0136 (0.0152; 0.0173) g  $\text{CO}_2$ , somit 6.27 (6.09; 6.29) ‰, im Mittel 6.21 ‰ C.

Durch Verbrennen im Sauerstoffstrom waren 6.34 ‰ Kohlenstoff ermittelt worden.

\* Das Superoxyd ist immer auf 2 Dezimalen genau abgewogen worden.

\*\* Die Legierung wurde gewählt, weil sie sich im Sauerstoffstrom direkt verbrennen ließ, und deshalb eine sehr genaue Kontrollbestimmung möglich machte.

## b) Graphit.

Graphit konnte nicht direkt bestimmt werden, da aus einem Teile der Schmelzen das Chrom durch Säuren nicht vollständig ausgezogen werden konnte. Man durfte aber annehmen, daß in allen Rückständen von solchen Legierungen das Chrom nur als  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  enthalten war, weil in ihnen nach dem Auskochen mit konzentrierter Salzsäure, bis nichts mehr in Lösung ging, und nach Entfernung des Graphits durch Abschlämmen (s. unter d) immer nur  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  zu finden war. Die Graphitbestimmung war deshalb dann indirekt möglich, wenn die Kohlenstoffbestimmung an solchen Rückständen in einer Chrombestimmung ihre Ergänzung fand.

Der nach dem Auskochen mit konzentrierter Salzsäure bleibende Rückstand wurde durch einen Goochtiigel abfiltriert und sorgfältig mit Alkohol und Äther gewaschen. (Dieses Waschen ist unbedingt erforderlich, da die Zersetzung der Karbide fast immer mehr oder weniger flüchtige Kohlenwasserstoffe liefert, welche auch durch sehr langes Kochen nicht vollständig zu entfernen sind.) Der Rückstand wurde getrocknet, mitsamt dem Filterasbest in einen Porzellantiigel überführt und zur Bestimmung seines Kohlenstoffgehalts mit Natriumsuperoxyd in der oben geschilderten Weise verbrannt und verarbeitet. Die dabei schließlich bleibende Bichromatlösung wurde zur Chrombestimmung verwendet, dessen Menge auf  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  umgerechnet, und nach Abzug des für dieses erforderlichen Kohlenstoffs der Rest des erst ermittelten C-Gehaltes als Graphit in Rechnung gestellt.

Z. B.: Berechnung der Zusammensetzung von Legierung 14 mit 82.85% Chrom und 13.96% Kohlenstoff.

Nach dem Auskochen mit konzentrierter Salzsäure wurden gefunden in 0.5854 (0.9140) g Substanz 0.4789 (0.7517) g Rückstand; entsprechend 81.80 (82.24) %, im Mittel 82.02% Rückstand; in Lösung gegangen waren also 17.98% Substanz.

Der Rückstand ergab bei Verwendung von 6.474 (9.740) g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  0.2706 g (0.4196)  $\text{CO}_2$ ; davon ab für  $\text{Na}_2\text{O}_2$  0.0123 (0.0185) g  $\text{CO}_2$ ; Rest 0.2583 (0.4011) g  $\text{CO}_2$ , entsprechend 12.03% (11.97) C der ursprünglichen Legierung.

Die im Zersetzungskolben verbliebene Bichromatlösung wurde auf 250 ccm aufgefüllt; davon wurden 25 ccm mit Natriumthiosulfatlösung titriert. (1 ccm dieser Lösung entsprach 0.001719 g Chrom.)

25 ccm der Lösung verbrauchten 23.35 (36.40) ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entsprechend 0.4014 (0.6257) Cr in 250 ccm, d. h. 68.57 (68.46) %, im Mittel 68.52% Cr der ursprünglichen Legierung. 68.52% Chrom binden aber als  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  10.55% Kohlenstoff. Im Rückstände waren vorhanden 12.00%; es verbleiben demnach für Graphit 1.45%.

Der Gesamtgehalt der ursprünglichen Legierung an Kohlenstoff betrug 13.96%, an Chrom 82.85%. Der Rückstand enthielt 12.00% Kohlenstoff und 68.52% Chrom. Demnach sind 14.33% Chrom in Lösung gegangen und mit ihnen zusammen 1.96% Kohlenstoff verschwunden.

## c) Chrom.

Das Chrom wurde meist in derselben Einwage bestimmt, wie der Kohlenstoff.

Die nach der Bestimmung der  $\text{CO}_2$  bleibende Bichromatlösung wurde mit Kalilauge eben schwach alkalisch gemacht, mit einigen Tropfen 10%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und gekocht. Hierdurch wurden Eisen und der größere Teil des Aluminiums als Hydroxyde gefällt; das

Aluminium stammte von der Wandung des stark angegriffenen Porzellantiegels. Der Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd erleichterte die Fällung der Hydroxyde, verhinderte das lästige Stoßen beim Kochen und gab erneute Gewähr für die Vollständigkeit der Oxydation des Chromoxyds. Die ausgekochte Lösung wurde nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt, durch Schütteln gut gemischt, und durch ein Faltenfilter filtriert. Die ersten 50 ccm wurden weggeschüttet, vom Rest des Filtrats wurde ein aliquoter Teil, meistens 25 ccm, zur Bestimmung verwendet. Er wurde mit 250 ccm Wasser verdünnt, mit 1 g Kaliumjodid und nach dessen Lösung mit 40 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.124 versetzt, und 1 Minute später mit Natriumthiosulfatlösung titriert.

Sollte Chrom in salzsaurer Lösung bestimmt werden, so wurde diese zunächst eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung nach Zugabe von 10%igem Wasserstoffsuperoxyd mit Kalilauge alkalisch gemacht, längere Zeit auf dem Wasserbade digeriert und schließlich zwecks völliger Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds gekocht. Hierauf wurde weiter wie oben verfahren.

Sollten neben Chrom noch Silizium, Eisen und Aluminium bestimmt werden, so wurde das fein gepulverte Material mit der zehnfachen Menge eines Gemisches von 5 Teilen calcinierter Soda und 2 Teilen Kaliumnitrat im Platintiegel aufgeschlossen. Der Aufschluß wurde, der üblichen Arbeitsweise im allgemeinen folgend, verarbeitet. Einzelheiten hierüber sind in der Dissertation enthalten.

#### d) Die Abscheidung der Chromkarbide.

Siedende starke Salzsäure (24%) löst alle Chromkohlenstofflegierungen vollständig oder so weit, daß nur noch das von MOISSAN beschriebene Karbid  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und Graphit im Rückstande bleiben. Will man das Karbid rein haben, so schlämmt man es erst mit Wasser, dann mit Tetrabromacetylen, um den Graphit zu entfernen, und erhält es mit einer Reinheit von 99—99.5%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Verdünnte, kalte, am besten etwa  $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure löst aus Chromkohlenstofflegierungen bei Luftabschluß nur das in ihnen enthaltene reine Chrom; aller Kohlenstoff bleibt, sei es als solcher, sei es an Chrom gebunden, im unlöslichen Rückstand. Dieser hat, wenn die Ausgangslegierung weniger als etwa 8.5% Kohlenstoff enthält, einen Kohlenstoffgehalt von 8.21% und einen Chromgehalt von 89.11%, beide also in dem der Formel  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  entsprechenden Verhältnis. (Theorie für reines  $\text{Cr}_5\text{C}_2$ : 8.45% Kohlenstoff und 91.55% Chrom; also binden 89.11% Chrom 8.21% Kohlenstoff zu  $\text{Cr}_5\text{C}_2$ .) Zur Abscheidung dieses Karbids wird die fein gepulverte, 8.5% oder weniger Kohlenstoff enthaltende Legierung mit  $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure während mehrerer Tage unter Luftabschluß und öfterer Erneuerung der Säure stehen gelassen, bis keine nennenswerten Mengen Chrom mehr in Lösung gehen. Der Rückstand wird durch Waschen und Schlämmen gereinigt, wie zuvor.

#### e) Bestimmung der Schmelztemperatur der Karbide.

Das lose Kristallpulver wurde mit so viel Stärkekleister vermischt, daß dasselbe 1% Stärke enthielt, in eine Presse von 9 mm Durchmesser eingefüllt und gepreßt. Die resultierenden Zylinderchen wurden im Trockenschranke bei etwa 130° getrocknet, wodurch sie eine genügende Festigkeit erhielten. Dann wurden sie auf einem Kohleklotz von 20 mm Durchmesser stehend in den elektrischen Ofen eingeführt, derart, daß

der obere Rand des Zylinderchens sich in der heißesten Zone des Ofens befand. Der Rand war durch das seitliche Fenster des Ofens eben noch sichtbar und dessen Rundung beim Schmelzen erkennbar. Die zu der Rundung gehörige Temperatur des beginnenden sichtbaren Schmelzens wurde durch das obere Fenster mit Hilfe des Wannerypyrometers bestimmt; dabei wurde die obere Fläche des Zylinderchens anvisiert. Es mußte die beobachtete Temperatur der wahren Schmelztemperatur um so genauer entsprechen, je näher die Temperatur der oberen Zylinderfläche bei der Temperatur des schmelzenden Randes lag, d. h. je langsamer diese Temperatur erreicht wurde — unter der Voraussetzung, daß die kohlende Atmosphäre des Ofens keine Störung veranlaßte ( $\text{Cr}_5\text{C}_2$ ), und daß dem Schmelzen selbst keine Zersetzung der festen Substanz vorausging.

### f) Metallographische Untersuchungen.

Die abgebildeten Schliffe sind sämtlich der Mitte des Regulus entnommen und parallel der Tiegelwandung geschliffen worden. Der polierte Schliff ist zuerst mit unbewaffnetem Auge, dann bei schwacher Vergrößerung betrachtet und nun geätzt worden. Bei Schliffen mit bis zu 7% Kohlenstoff wurde als Ätzmittel  $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure kalt angewandt. Nach 3 Minuten langer Einwirkung der Säure war in diesen Schliffen die Ätzung genügend weit vorgeschritten. Die Legierung mit 8.49% Kohlenstoff mußte mit  $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure und die Legierungen mit noch mehr mit konzentrierter Salzsäure gekocht werden, ehe eine Einwirkung der Säure erkennbar war. Die Ätzdauer war je nach dem Gehalt der Legierung an Kohlenstoff verschieden. Mehrfache Versuche, die einzelnen Bestandteile mit Natriumpikrat, Kupferammonchloridlösung, Ammoniumpersulfat (10% Lösung) verschieden zu färben, verliefen negativ.

Die photographischen Aufnahmen sind bei 60- und bei 600facher Vergrößerung gemacht worden. Mit Rücksicht auf die Zeitverhältnisse sind nur diejenigen Aufnahmen zum Abdruck gekommen, welche den vorausgegangenen oder folgenden gegenüber Neues bringen.

## II. Analytisches und metallographisches Ergebnis.

### A. Legierungen bis 8.5% Kohlenstoff (völlig löslich in heißer 24%iger Salzsäure.)

a) Analytisches Ergebnis: Das zur Herstellung der Legierungen verwendete, aluminothermisch hergestellte Chrom hatte folgende Zusammensetzung:

	I	II	Mittel
Cr . . . . .	97.07	97.35	97.32
Al . . . . .	1.21	1.42	1.33
Fe . . . . .	0.59	0.64	0.62
Si . . . . .	0.23	0.28	0.26
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	0.55	0.51	0.53
Summe:	99.65	100.22	99.96

Über die Zusammensetzung der Legierungen und der beim Behandeln mit  $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure daraus hervorgehenden Rückstände und Lösungen gibt Tabelle I Auskunft:



Tabelle 1.

Nr.	Gesamt-		Behandlung mit $\frac{2}{1}$ -n. HCl						Zusammen- setzung des Rückstandes		Molekular- verhältnis
	Rückstand			Filtrat							
	Cr a	C b	% c	Cr d	C e	% f	Cr g	C h	% Cr i	% C k	
1	96.32	1.51	15.85	14.33	1.30	84.15	81.99	0.21	90.05	8.22	2.54 : 1
2	95.18	2.65	25.00	21.73	2.12	75.00	73.45	0.53	87.00	8.48	2.38 : 1
3	92.68	5.37	60.19	54.44	5.07	39.81	38.24	0.30	90.54	8.02	2.54 : 1
4	91.30	6.96	75.55	69.13	6.64	24.45	22.17	0.32	91.05	8.65	2.48 : 1
5	89.50	8.49	97.05	87.33	—	2.95	2.17	—	90.00	—	—

In Spalte a und b sind die Chrom- bzw. Kohlenstoffgehalte der Legierungen wiedergegeben. Die Spalten c—h geben Aufschluß über das Verhalten der Legierungen beim Behandeln mit  $\frac{2}{1}$ -n. HCl in der Kälte, und zwar in c über die Menge des verbleibenden Rückstandes, in d und e über dessen Chrom- und Kohlenstoffgehalt, in f über die Menge des in Salzsäure löslichen Anteils, in g und h über den Gehalt dieses an Chrom und Kohlenstoff. Alle diese Zahlen sind in Prozenten der ursprünglichen Legierung berechnet ( $f = 100 - c$  und  $h = c - e$ ); dagegen bringen i und k den Gehalt an Chrom und Kohlenstoff in Prozenten des Rückstandes, und schließlich l das molekulare Verhältnis beider.

Durch das Behandeln der Legierungen mit  $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure werden nur etwa 0.35% Kohlenstoff gelöst; aber auch diese geringe Menge ist weniger durch die Zersetzung eines Chromkarbids, als durch diejenige der es begleitenden Verunreinigungen, vor allen Dingen des Aluminiumkarbids entfernt worden, wie die folgenden Versuche zeigen:

Legierung 7 (siehe Tabelle 2) wurde 2 Tage lang mit  $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure unter Luftabschluß bei Zimmertemperatur stehen gelassen; dann wurde vom Ungelösten abfiltriert und darin der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Der ursprüngliche Kohlenstoffgehalt der Legierung war 9.83% gewesen, der jetzige betrug 9.46%. 0.37% Kohlenstoff waren also bei dieser Behandlung verschwunden; in der Lösung fand sich trotzdem keine Spur Chrom.

Legierung 10 (siehe Tabelle 2) wurde in gleicher Weise behandelt. In Lösung waren gegangen: Cr 0.00; Si 0.07; Fe 0.12; Al 0.84%. Hiervon dürfte das Eisen zumeist als solches in der Legierung enthalten gewesen sein; denn Zementit geht bei der Behandlung mit  $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure nur spurenweise in Lösung. Das Aluminium aber, welches Kohlenstoff außerordentlich leicht bindet, und dessen Karbid von  $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure viel leichter als Zementit gelöst wird, muß als Karbid in Rechnung gestellt werden; 0.84% Al banden somit 0.33% C. Soviel Kohlenstoff im Mittel aber ist bei der Behandlung der Legierungen 3—7 mit verdünnter Salzsäure tatsächlich verloren gegangen.

Das molekulare Verhältnis von Chrom zu Kohlenstoff in den Rückständen entspricht ziemlich genau dem Verhältnis 5:2. Die Konstanz dieses Verhältnisses trotz weitgehender Änderung des Kohlenstoffgehaltes der Mutterlegierungen berechtigt zu dem Schlusse, daß der Rückstand aus einer einheitlichen chemischen Verbindung, d. h. dem Karbid  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  besteht, verunreinigt allein durch etwas Zementit und wohl auch Chromsilicid, welche beide durch den Eisen- und Siliciumgehalt des verwendeten Chroms hereingebracht worden sind.

b) Metallographisches Ergebnis: Die Proben 1 und 2 waren im Bruch dicht, 3 grob kristallin, durchsetzt von einzelnen Kristallen nadliger Struktur, 6 und 7 wieder dicht, aber muschlig splitternd.

Legierung 1 (s. Tafel II) und 2 sind fast ganz erfüllt von „Tannenbaumkristallen“, welche durch die Salzsäure angegriffen und aufgeraut sind; Die Tannenbaumordnung der Kristalle kennzeichnet sie als Mischkristalle; ihre ungleichmäßige Färbung läßt auf einen wechselnden Kohlenstoffgehalt schließen. Die Mischkristalle liegen in einer hellen, von schwarzen Adern durchzogenen Grundmasse, dem aus Mischkristallen und Chromkarbid gebildeten Eutektikum, welches wegen seines größeren Gehaltes an Chromkarbid der Säure besser widersteht.

Legierung 3 (s. Tafel II) zeigt primär ausgeschiedene Karbidkristalle, eingelagert in streifenförmiges Eutektikum. Der Kohlenstoffgehalt des Eutektikums ist also bereits überschritten; er liegt jedenfalls unter 5.37% C.

In Legierung 4 tritt das Eutektikum den primär ausgeschiedenen, von der heißen Säure gelb-gelbbraun gefärbten Karbidkristallen gegenüber stark zurück und ist in Legierung 5 (s. Tafel II) fast ganz verschwunden. Die Kohlenstoffkonzentration hat in diesem Schliff diejenige des  $\text{Cr}_7\text{C}_2$  mit 8.45% Kohlenstoff erreicht. Man sieht eine einheitliche Kristallmasse, in welcher durch die energische Ätzung die Kornbegrenzung sichtbar geworden ist. Bei 600facher Vergrößerung zeigen die geätzten Kristalle eine unter Winkeln von etwa 70 bzw. 110° sich schneidende Streifung (s. Tafel II).

c) Das  $\text{Cr}_7\text{C}_2$ : Das Vorhandensein dieses Karbids in den Cr-C-Legierungen bis 8.5% Kohlenstoff ist durch die Rückstandsanalysen und das Ergebnis der metallographischen Untersuchung sichergestellt. Das von MOISSAN in die Literatur eingeführte Karbid  $\text{Cr}_4\text{C}$  tritt in merkbaren Mengen daneben nicht auf; eine Legierung mit 5.45% C, d. h. mit der Zusammensetzung des MOISSANSchen Karbids besteht aus Eutektikum und Karbid.

MOISSAN schreibt, daß das  $\text{Cr}_4\text{C}$  aus den Cr-C-Legierungen in langen gold-käferfarbenen Nadeln auskristallisiere. Die Ausscheidung solcher Nadeln ist auch gelegentlich dieser Arbeit beobachtet worden, aber nur an der Oberfläche der Legierungen, und in sehr dünner Schicht; es war nicht möglich, dieselben frei von anhaftender Legierung in ausreichender Menge für eine quantitative Analyse zu sammeln. Nach der qualitativen Prüfung enthielten sie Stickstoff; ihre Färbung dürfte also durch den Nitridgehalt veranlaßt sein. MOISSAN gibt als Beleg für seine Formel ohne Erläuterung die folgenden analytischen Daten:

Kohlenstoff . . . . .	5.40	6.11	5.24	Theorie	5.45
Chrom . . . . .	94.22	94.02	—		94.55

Sie sind mit dem Stickstoffgehalte nicht in Einklang zu bringen. Da angenommen werden darf, daß keinerlei Reinigung der Kristalle vorgenommen worden ist, für sie auch das Kennzeichnende der chemischen Verbindung, die Konstanz der Zusammensetzung innerhalb eines bestimmten Konzentrations- und Temperaturbereiches nicht beobachtet worden ist, so erscheint eine weitere Erörterung des MOISSANSchen analytischen Ergebnisses so lange zwecklos, bis die Wirkung von Stickstoff auf Chrom und Chromkarbid klargestellt worden ist.

Nachdem das  $\text{Cr}_4\text{C}$  in die Literatur einmal eingeführt war, hat es auch bei der Formulierung von Doppelkarbiden einige Male Verwendung gefunden. So hat BARADUC-MÜLLER<sup>13</sup> den kleinen prismatischen Kristallen, welche er aus siliciumhaltigem Ferrochrom abgeschieden hat, die Formel  $\text{Cr}_4\text{C} \cdot \text{Fe}_3\text{C}$  gegeben. Dann haben ARNOLD<sup>14</sup> und READ durch elektrolytisches Lösen von Chromstählen in Salzsäure vom spez. Gew. 1.02 Rückstände gewonnen, deren Analyse auf Gemische von Eisen- und Chromkarbiden schließen ließ, deren eines sich auch unter Verwendung von  $\text{Cr}_4\text{C}$  als Doppelkarbid formulieren ließ. Dagegen haben wieder H. BEHRENS und A. R. VAN LINGE<sup>15</sup> ihre aus Ferrochromen mit rauchender Salzsäure abgeschiedenen Rückstände zu  $\text{Cr}_2\text{Fe}_3\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_3\text{FeC}_2$  formuliert.

Auch bezüglich der Zusammensetzung dieser Doppelkarbide ist ohne erneute Untersuchung kein endgültiges Urteil möglich.

Zur Darstellung einer größeren Menge von  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  wurden etwa 100 g einer etwa 8% Kohlenstoff enthaltenden Legierung hergestellt. Die Legierung wurde fein gepulvert und das überschüssige Chrom durch dreiwöchentliches Behandeln mit verdünnter Salzsäure entfernt. Die Säure wurde öfters erneuert, bis kein Chrom mehr in Lösung ging. Das Karbid war frei von  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ; der geringfügige Rückstand, welcher beim Auskochen mit konzentrierter Salzsäure blieb, enthielt weder Chrom noch Kohlenstoff.

In 0.6058 g (0.8554) Substanz gefunden: 0.0070 (0.0120) g Rückstand; 0.5409 (0.7615) g Chrom; 0.0058 (0.0080) g Fe; 0 Al. In 1.0816 (1.0711) g Substanz gefunden: 0.0047 (0.0050) Si. Somit: 1.15 (1.40) % Rückstand, 89.28 (89.02) % Chrom; 0.96 (0.94) % Fe; 0.43 (0.47) % Si.

Die Zusammensetzung des Karbids entspricht, wenn die Verunreinigungen sinngemäß Berücksichtigung finden, genau der Formel  $\text{Cr}_5\text{C}_2$ : Rechnet man das vorhandene Fe als  $\text{Fe}_3\text{C}$ , so werden durch dieses 0.07% Kohlenstoff verbraucht. Das Si als Chromsilicid  $\text{Cr}_3\text{Si}$  berechnet, sättigt 2.48% Chrom. Es verbleiben dann noch 8.16% Kohlenstoff und 86.67% Chrom. Das Chromkarbid enthält demnach 8.60% Kohlenstoff auf 91.40% Chrom. (Theoretisch 8.45% Kohlenstoff auf 91.55% Chrom berechnet als  $\text{Cr}_5\text{C}_2$ .)

Das  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  bildet silberglänzende Kristalle, die von Königswasser nicht angegriffen, aber durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure allmählich in Lösung gebracht werden.

$$\text{Dichte: } \frac{24.8^\circ}{4} = 6.902; 6.927; \text{Mittel } 6.915.$$

Die Temperatur des sichtbaren Schmelzens wurde zu etwa 1665° gefunden und so auch im Diagramm eingezeichnet. Um den Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit möglichst auszuschalten, wurden drei verschiedene Versuche gemacht.

Beim ersten Versuche stieg die Temperatur während der letzten 9 Minuten um 13° C, also ungefähr 1.5° C pro Minute; beobachtet wurde das Schmelzen bei 1728°. Bei einem Temperaturanstieg von 24° pro Minute wurden 1690° abgelesen, und bei einem solchen von 57° pro Minute wurde die Temperatur des beginnenden sichtbaren Schmelzens ebenfalls bei 1690° ermittelt. Die Temperaturen sind durch das obere Ofenfenster abgelesen worden. Durch besondere Versuche wurde ermittelt, daß von oben in diesem Temperaturbereich etwa 25° C mehr abgelesen werden, wie durch das seitliche Fenster, durch welches das Wannerpyrometer geeicht worden war.

Eine merkliche Zersetzung des Karbids tritt dem metallographischen Ergebnis zufolge beim Schmelzen nicht ein; im einmal umgeschmolzenen Karbid finden sich weder Graphit noch  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Etwa 20 g Karbid wurden in einem Magnesiatiegel eingeschmolzen. Die erstarrte Schmelze war außen in langen Nadeln kristallisiert, im Innern feinkörnig, aber hart und spröde. Der Regulus enthielt 90.09% Chrom und 7.50% Kohlenstoff;  $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure löste daraus 7.30% Chrom. Zu Karbid waren demnach noch 82.79% Chrom gebunden, entsprechend 7.65% Kohlenstoff; 0.58% Kohlenstoff waren durch die Magnesia des Tiegels oxydiert worden.

Dagegen nimmt das feste Karbid bei längerem Erhitzen aus der Atmosphäre des Ofens Kohlenstoff auf und geht allmählich in  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  über, welches eine erheblich höhere Schmelztemperatur hat.

Die bei dem rascheren Temperaturanstieg beobachtete Schmelztemperatur von 1690°, vermindert um 25°, also 1665° kommt somit der Wahrheit am nächsten.

**B. Legierungen über 8.5% C**

(teilweise löslich in heißer 24%iger Salzsäure).

a) Analytisches Ergebnis. In den Legierungen ist das Chrom verschwunden, sie bestehen nur noch aus Karbiden, eventuell untermischt mit Graphit.

Tabelle 2.

Nr.	Temperatur a	Gesamt-		Behandlung mit konz. Salzsäure										Zusammensetzung des Filtrats	
		Cr b	C c	Rückstand											
				% d	Cr e	C f	geb. C g	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> h	Gra- phit i	% k	Filtrat				
											Cr l	C m	Cr n	C o	
6	—	87.60	9.41	6.71	5.05	0.77	0.77	5.82	—	93.29	82.55	8.64	90.5	9.5/9.1	
7	—	87.30	9.83	24.79	20.83	3.33	3.21	24.04	0.12	75.21	66.67	6.50	91.1	8.9/8.3	
8	—	86.95	10.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	1680	87.10	10.79	35.71	29.86	4.61	4.61	34.47	0.00	64.29	57.24	6.18	90.2	9.8/9.2	
10	1728	86.67	11.16	33.64	28.90	4.56	4.45	33.35	0.11	66.36	57.44	6.60	90.0	10.0/9.7	

Tabelle 3.

Nr.	Temperatur	Gesamt-		Behandlung mit konz. Salzsäure										Zusammensetzung des Filtrats					
		Cr	C	Rückstand															
				b	c	%	Cr	C	geb. C	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Gra- phit	%	Cr	C					
															d	e	f	g	h
a																			
11	1840	85.22	12.42	68.02	59.34	9.22	9.14	66.98	0.08	31.98	26.18	3.20	89.1	10.9/9.7					
12	1960	85.05	13.33	77.61	65.40	10.97	10.06	75.46	0.91	22.39	19.65	2.36	89.3	10.7/9.1					
13	2035	84.52	13.75	70.84	59.93	10.54	9.24	69.17	1.30	29.16	24.59	3.21	88.5	11.5/10.2					
14	2140	82.85	13.96	82.02	68.52	12.00	10.55	79.15	1.45	17.98	14.33	1.96	87.4	12.6/9.8					
15	2233	83.62	14.03	79.15	66.89	12.02	10.28	77.17	2.26	20.85	16.73	2.21	88.4	11.6/9.7					
16	2348	82.49	14.96	61.90	50.49	11.33	7.76	58.35	3.57	38.10	32.00	3.63	89.8	10.2/9.2					
17	2442	80.72	16.00	67.27	53.00	12.75	8.15	61.15	4.60	32.73	27.72	3.25	89.5	10.5/9.3					
18	2567	74.34	23.12	85.20	62.60	21.28	9.64	72.24	11.64	14.80	11.74	1.84	86.4	13.6/10.9					

Die in Tabelle 2 aufgeführten Legierungen sind an Kohlenstoff nicht gesättigt; von ihnen sind 6—8 im Magnesiumtiegel bei 1800—1850°, 9 und

10 im Kohletiegel bei 1680 bzw. 1728° erschmolzen und 15 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten worden. 9 und 10 waren trotzdem nicht homogen; es hatte sich an den Tiegelwandungen ein festes Karbid ausgeschieden, welches die weitere Aufnahme von Kohlenstoff erschwerte. Die bei diesen beiden Legierungen für den Gehalt an  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  angegebenen Zahlen sind deshalb nur mit Vorbehalt zu benutzen.

Die Legierungen 11—18 sind bei den mitgeteilten Temperaturen mit Kohlenstoff gesättigt worden; ihr Bodenkörper war Graphit.

In den Tabellen 2 und 3 bringen Spalte a die Temperatur, bei der die Legierung hergestellt ist, b und c deren Chrom- bzw. Kohlenstoffgehalt. Die Spalten d—m geben Aufschluß über das Verhalten der Legierung beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure. Der hierbei bleibende Rückstand ist unter d aufgeführt, der in Lösung gegangene Anteil unter k ( $k = 100 - d$ ). e und f zeigen den Chrom- bzw. Kohlenstoffgehalt des Rückstandes, ausgedrückt in Prozenten der Legierung. g enthält den an  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  gebundenen Kohlenstoff, berechnet nach der Formel  $g = \frac{13.33 \cdot e}{86.66}$ ; h den Prozentgehalt der Legierung an  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $h = e + g$ ), i den durch die Gleichung  $i = f - g$  ermittelten Graphitgehalt derselben, l den mit Salzsäure in Lösung gegangenen und durch Titration ermittelten Prozentgehalt an Chrom, m den beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure verschwundenen Kohlenstoff ( $m = c - f$ ). Die Spalten n und o geben das prozentuale Verhältnis von Chrom zu Kohlenstoff, berechnet nach den Werten der Spalten l und m, und zwar den letzteren in zwei Grenzwerten; deren erster ist aus l und m direkt berechnet worden, der zweite aber nach Abzug von 0.4% C von m (also aus  $m - 0.4$ ) unter der Annahme, daß das im Chrom enthaltene Aluminium und das Eisen in Form von Karbiden auch in die Legierungen übergegangen und ihrer kleinen Menge wegen aus diesen nicht verdampft sind, also etwa 0.4% des löslichen Kohlenstoffs gebunden haben. (Al 0.33% und Fe 0.07%.)

Der Kohlenstoffgehalt des gelösten Karbids hält sich bei der Mehrzahl der Versuche zwischen 10 und 11%, bzw. 9 und 10%; die Schwankungen mögen zum Teil dadurch veranlaßt sein, daß entgegen obiger Annahme Aluminiumkarbid verdampfte und die Menge des verdampften Anteils bei den einzelnen Versuchen verschieden war, zum Teil auch durch die der analytischen Bestimmung anhaftenden Fehler, welche sich bei der Berechnung von m notwendigerweise summierten.

Aber auch wenn man die größtmöglichen Fehler in Rechnung stellt, wie dies bei den Grenzwerten unter m geschehen ist, so zeigen die Werte doch, daß das lösliche Karbid in diesen Legierungen mehr Kohlenstoff enthält als reines  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  (8.4%) und weniger als  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (etwa 13.3%). Als neuer Bestandteil dieser Legierungen käme somit vor allem  $\text{Cr}_4\text{C}_2$  (?) mit 10.34% Kohlenstoff in Betracht. Da der Unterschied in der Löslichkeit des neuen Karbids und des  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  in starker Salzsäure zu gering ist, als daß er deren Trennung ermöglichte, konnte nur die metallographische Untersuchung weitere Klärung bringen.

Bei der Temperatur der Legierung 16 siedete die Schmelze bereits, reicherte sich also während der Darstellung an Kohlenstoff an. Ihr Kohlenstoffgehalt ist deshalb nicht mehr derjenige einer bei dieser Temperatur gesättigten Schmelze.

b) Metallographisches Ergebnis: Im Bruch sind die Legierungen 6—8 nadlig kristallin; mit weiter ansteigendem Kohlenstoffgehalt werden sie wieder feinförniger und spröder, so daß es bei dem großen Gehalt an

den leicht ausbrechenden Kriställchen von  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  schließlich Schwierigkeiten macht, brauchbare Schliffe herzustellen.

Die Legierung 6 (s. Tafel II), mit 24%iger Salzsäure gekocht und mit einem Gehalt von 9.4% Kohlenstoff, enthält dreierlei Bestandteile; langgestreckte, gegen Salzsäure etwas widerstandsfähigere, trotzdem aber stark angeätzte Kristalle mit paralleler oder unter einem Winkel von vorzugsweise etwa  $30^\circ$  sich schneidender Streifung (s. a. Tafel III Leg. 13, 600f.), und diese eingebettet in eine dunklere, gegen Salzsäure empfindlichere Grundmasse, welche von der Salzsäure zum größeren Teil weggelöst worden ist; schließlich in der Grundmasse selbst einzelne, schärfer umgrenzte, glänzende, ungeätzte Kriställchen. Das Netzwerk der Grundmasse ist wegen seiner grauen, möglicherweise durch einen Gehalt an fein zerteiltem  $\text{Cr}_3\text{Si}_2$  und  $\text{Al}_4\text{C}_3$  bedingten Färbung auch schon auf dem ungeätzten Schliff zu erkennen. Eigentliches Eutektikum ist in größerer Menge nicht vorhanden.

Das Bild läßt sich mit dem analytischen Ergebnisse zu dieser Legierung in Einklang bringen, wenn man die langgestreckten Kristalle mit dem als  $\text{Cr}_4\text{C}_2$  (?) eingeführten Karbid und die in etwas geringerer Menge vorhandene, sie umschließende Grundmasse mit dem Karbid  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  identifiziert, während man die vereinzelt säurebeständigen Kriställchen als  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  behandelt; denn die Legierung enthält neben 5.8%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und 2% Verunreinigungen ( $\text{Cr}_3\text{Si}_4$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), 91.2% salzsäurelösliche Karbide mit einem Gehalte von etwa 9.3% C, während  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  8.4% C und  $\text{Cr}_4\text{C}_2$  10.3% C haben.

Dieselben Bestandteile lassen sich auch in der Legierung 8 mit 10.1% C wiederfinden, von welcher drei Bilder der gleichen Stelle des Schiffes gebracht werden (8a—c), das erste (8a) ungeätzt, das zweite (8b) mit konzentrierter Salzsäure 5' kalt geätzt, das dritte (8c) damit 5' gekocht; nur ist die Größe und Menge der  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Kristalle erheblicher. Aus diesem Karbid bestehen im dritten Bilde (8c) ganz unverändert gebliebene, aus den Schliffen außerordentlich leicht herausbrechende, scharf umrandete, glänzend weiße, große Kristalle. Bemerkenswert ist an diesem Bilde die nadelige Struktur der als  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  aufgefaßten, säurelöslichen Grundmasse; denn in langen Kristallnadeln macht sich das Karbid  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  auch in Legierung 3 schon im Bruche bemerkbar.

In den an Kohlenstoff reicheren Legierungen verschwindet das  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  und scheint schließlich, wenn überhaupt, dann nur noch in untergeordneter Menge im Zwischengefüge aufzutreten; seine Rolle wird vom  $\text{Cr}_4\text{C}_2$  (?) übernommen. Ein Eutektikum ist in keiner Legierung zu finden. Die Schliffe sind, wie z. B. die beiden Bilder von der langsamer abgekühlten Legierung 13, mit der Graphitlamelle oben, in 60- bis 600facher Vergrößerung zeigen, von glänzenden  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Kristallen erfüllt, welche in eine stark angeätzte Grundmasse eingebettet sind; von der letzteren stehen nur noch die Mittellamellen ( $\text{Cr}_4\text{C}_2$  [?]); die in und an den Fugen liegenden unreineren, möglicherweise auch wieder  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  enthaltenden Teile sind bei der Ätzung entfernt worden.

• Da die Lage der Schliffebene gegen die Kristallachse nicht bestimmbar ist, so haben diese Zahlen natürlich für sich allein keine besondere Beweiskraft; sie sind als Unterscheidungsmerkmal trotzdem verwertbar, weil alle Schliffe parallel dem größten Temperaturgefälle des sich abkühlenden Regulus angefertigt worden sind, weil der Einfluß einer etwas schiefen Lage der Schliffebene im allgemeinen nicht so weit geht, daß er bei erheblichen Differenzen die Unterscheidung mittlerer Winkelgrößen nicht mehr gestattete, und weil diese Differenzen hier ganz erheblich sind — etwa  $30^\circ$  gegen etwa  $70^\circ$ .

Das Ergebnis der metallographischen Untersuchung für die Legierungen mit 8.4% Kohlenstoff aufwärts läßt sich wie folgt zusammenfassen: Abgesehen von Graphit treten drei Kristallarten nebeneinander auf; bis herunter zu Konzentrationen von etwa 9.6%\* Kohlenstoff wird primär  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , von etwa 9.6 bis etwa 8.4%  $\text{Cr}_4\text{C}_2$  (?), und darunter  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  ausgeschieden.  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  wird leichter von konzentrierter Salzsäure angegriffen wie  $\text{Cr}_4\text{C}_2$ , die Linien seiner Ätzfiguren schneiden sich unter größerem Winkel als beim  $\text{Cr}_4\text{C}_2$  (?); Eutektikum ist in diesen Legierungen in wesentlichen Mengen nicht enthalten.

c)  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ : Das Karbid  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ist, wie aus dem bisher Mitgeteilten ersichtlich, aus den mit Kohlenstoff gesättigten Chromlegierungen leicht rein darzustellen. Es bildet sich aber auch beim Erhitzen von Chrom in einer Kohlenoxydatmosphäre. Die Zusammensetzung des für die folgenden Versuche benutzten Karbids war folgende: Cr 84.89 (84.83); C 13.26 (13.26); Si 0.74 (0.70);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.92 (1.06) %.

Das Karbid hat die ihm von MOISSAN zugeschriebenen Eigenschaften. Es ist unempfindlich gegen Säuren aller Art, wird aber von geschmolzenem Salpeter und Natriumsuperoxyd zu Chromat und Karbonat oxydiert und von Chlor bei Rotglut zu Chromtrichlorid und amorphem Kohlenstoff zersetzt. Im Schmelzflusse (s. u.) reduziert es selbst Magnesium-, Aluminium- und Zirkonoxyd.

Die Dichte wurde bestimmt zu:  $D \frac{21.3^\circ}{4^\circ} = 6.676$ ; (6.692), d. h. im Mittel 6.683. Von MOISSAN sind angegeben 5.62. Die Farbe von  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ist etwas dunkler als die des  $\text{Cr}_5\text{C}_2$ . Die Schmelztemperatur des Karbids wurde wie folgt gefunden: Bei einem Temperaturanstieg von  $3^\circ\text{C}$  pro Minute  $1940^\circ$ ,  $20^\circ\text{C}$  pro Minute  $1905^\circ$ ,  $30^\circ\text{C}$  pro Minute  $1905^\circ$ ,  $31^\circ\text{C}$  pro Minute  $1905^\circ$ ,  $64^\circ\text{C}$  pro Minute  $1872^\circ$ . Die Temperaturen sind durch das obere Ofenfenster abgelesen worden; sie müssen deshalb um  $25^\circ$  verringert werden; auch sind die bei langsamerem Temperaturanstieg ermittelten nach 1e die richtigeren, weil eine weitere Kohlhung des Karbids durch die Ofenatmosphäre oder eine Zersetzung vor dem Schmelzen nicht eintritt. Als Schmelztemperatur nehmen wir deshalb das Mittel nur der vier ersten Beobachtungen, vermindert um  $25^\circ$  und erhalten mindestens  $1890^\circ \pm 10^\circ$ .

Ein Schliff durch den Regulus des einmal geschmolzenen Karbids zeigt Graphit und kohlenstoffärmeres Karbid  $\text{Cr}_4\text{C}_2$  (?) neben dem ursprünglichen Karbid. Der Übergang in den flüssigen Zustand ist also mit einem teilweisen Zerfall verbunden. Etwa:  $4\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightleftharpoons 3\text{Cr}_4\text{C}_2 + 2\text{C}_{\text{gr}}$ .

Um die Zusammensetzung einer zugleich mit  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und Graphit gesättigten Schmelze bei der Temperatur ihres Erstarrens, und diese Temperatur selbst zu bestimmen, wurde das Ergebnis der vorausgegangenen Versuche über den Kohlenstoffgehalt graphitgesättigter Schmelzen benutzt. Es wurde also Chrommetall während 25 Minuten zwischen  $1980$  und  $2000^\circ$  gehalten und dann so langsam abgekühlt, daß das kritische Temperaturgebiet  $1920$ — $1810^\circ$  in etwa 20' durchlaufen wurde. Das Erstarren war gegen  $1875^\circ$  beendet und die Zusammensetzung des Regulus war dann folgende: 84.67% Cr und 13.72% C; davon 1.26% Graphit; 9.06% an 68.08%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und der Rest an die kohlenstoffärmere Grundmasse gebunden. Diese langsam abgekühlte Schmelze zeigt innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe analytische und metallographische Zusammensetzung, wie

\* 9.6% ist der mittlere Kohlenstoffgehalt des säurelöslichen Anteils der Legierungen 11—17 unter Berücksichtigung ihrer Verunreinigungen.

Schmelze 13, welche ebenso hergestellt, aber rasch abgekühlt worden ist, woraus hervorgeht, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit der untersuchten Legierungen auf deren qualitative und quantitative Zusammensetzung nur geringen Einfluß hat. Nur die durchschnittliche Größe der einzelnen Kristalle ist in den langsam abgekühlten Legierungen erheblicher.

In einem zweiten Versuche wurde das Karbid sehr langsam im Magnesiatiegel erhitzt; dabei wurde bei 1840° ein Schmelzen beobachtet; die Schmelze war sehr zähe, wie man an den hie und da aufsteigenden Gasblasen feststellen konnte. Nach kurzer Zeit trat aber eine lebhaftere Reaktion zwischen der Magnesia und der Schmelze ein. Die Schmelze wurde deshalb rasch abgekühlt. Sie hatte einen Kohlenstoffgehalt von 11.26% gegenüber dem ursprünglichen von 13.26%; sie enthielt 66.26%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und 0.14% Graphit. Wegen des starken Kohlenstoffverlustes ließen sich eindeutige Schlüsse über Schmelztemperatur und Gleichgewicht aus diesem Versuche natürlich nicht ziehen.

d) Verdampfung. Es wurde ein Tiegel verwendet, dessen Eigenverlust nach wiederholtem Glühen bei 2550° während 15 Minuten unter 0.7 mg blieb. Eingewogen wurden 0.2142 g  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  der zuvor mitgeteilten Zusammensetzung. Der Tiegel mit Einwage wog 8.7035 g. Nach 15 Minuten langem Glühen bei 2570—2590° unter 8.14 mm Druck wog der Tiegel mit Rückstand 8.6486 g. Verdampft waren demnach 0.0549 g Substanz. Das eingewogene Karbid enthielt 0.1816 g Chrom; der Rückstand noch 0.1262 g. Verdampft waren demnach 0.0554 g Cr. Da die Gesamtabnahme von Tiegel plus Einwage 0.0549 g und von Chrom allein 0.0554 g betrug, so konnte der Kohlenstoffgehalt der Dämpfe nur ein ganz unwesentlicher sein. Der Dampf bestand vielmehr aus fast reinem Chrom.

Von weiteren Bestimmungen mußte der Material- und Stromkosten wegen abgesehen werden.

Die Siedetemperatur der an Kohlenstoff gesättigten Chromschmelze beträgt bei 8—14 mm Druck etwa 2570°.

### III. Folgerungen und das Zustandsbild.

Der Verlauf der Grenzlinien in dem Zustandsbilde des Chromkohlenstoffsystems läßt sich nun so weit übersehen, daß ein vorläufiger Entwurf dieses Bildes entsprechend der beistehenden Abbildung gerechtfertigt erscheint. Er stützt sich auf den durch die Löslichkeitsbestimmung zuverlässig bestimmten Verlauf des Linienzugs Y, G und die Lage der Punkte G, F, D, B, E und A, von denen für F, B und E allerdings nur die Kohlenstoffkonzentrationen, d. h. die Abszissen, nicht aber die Temperaturkoordinaten ermittelt worden sind.

Zur genauen Zeichnung des Verlaufes der diese Punkte verbindenden Linien ist eine thermische Analyse unbedingt erforderlich. Die hohe Temperatur einerseits, die stark reduzierende Wirkung der kohlenstoffhaltigen Chromschmelzen auf die feuerfesten Oxyde der Schutzrohre andererseits, gestatten die Verwendung eines Thermoelementes für diesen Zweck bis jetzt aber nicht. Hinzu kommt, wie sich bei Versuchen über die Lage der Eutektikalen E B gezeigt hat, daß das Eutektikum außerordentlich zähflüssig und möglicherweise zunächst zu amorpher Erstarrung geneigt ist; wenigstens sind die bei der Erstarrung beobachteten Wärmetönungen zu gering, als daß sie einen Rückschluß auf die Erstarrungstemperatur gestatteten.

Ähnliche Beobachtungen hat auch HINDRICH<sup>18</sup> bei seinen Untersuchungen über Legierungen von Chrom mit anderen Metallen gemacht. Er mußte, um homogene Legierungen des zähflüssigen Chroms mit an-



deren Metallen herzustellen, bis  $1650^{\circ}$  gehen, obwohl die Schmelztemperatur des Chroms zu etwa  $1575^{\circ}$  angenommen werden darf.

Der Linienzug  $GY$  ist nach dem Kohlenstoffgehalt der an Graphit gesättigten Schmelzen, abzüglich  $0.3\%$  für die Verunreinigungen, gezeichnet worden; ihm entlang wird also Graphit ausgeschieden.

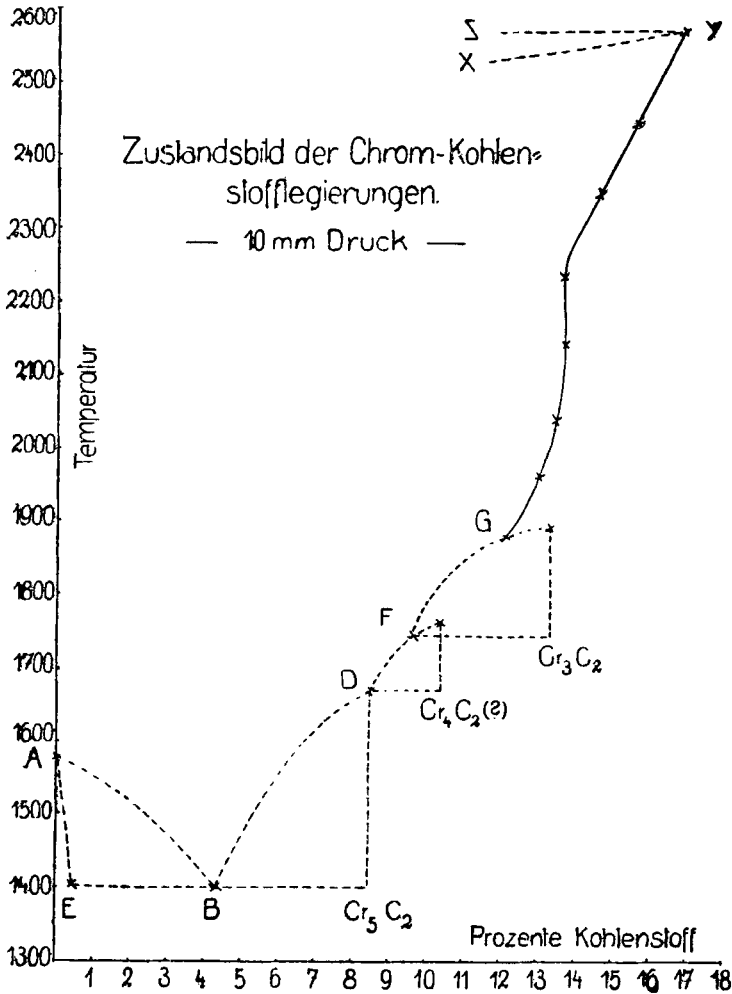
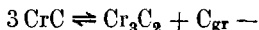


Fig. 1.

Legt man dem Schaubild einen Druck von etwa 10 mm zugrunde, so bricht dieser Linienzug bei  $Y$ , d. h. etwa  $2570^{\circ}$ , ab, weil die an Graphit gesättigte Schmelze bei dieser Temperatur siedet. Der entwickelte Dampf besteht aus fast reinem Chrom; die Horizontale  $Y-Z$ , welche das Flüssigkeitsdampfgebiet gegen das Graphitdampfgebiet begrenzt, führt also bis dicht an die Ordinate heran, wo sie von der unbekannten

Grenzlinie für reinen Dampf geschnitten wird, welche von der wahrscheinlich nicht weit entfernten Siedetemperatur des reinen Chroms kommt. Der Unsicherheit ihres Anfangs wegen ist diese Linie ebensowenig gezeichnet worden, wie die Grenzlinie Flüssigkeit gegen Flüssigkeit-Dampf, welche gleichfalls von der Siedetemperatur des reinen Chroms ausgeht und in Y endet.

Zwischen 2050° und 2250° bleibt der Kohlenstoffgehalt der graphitgesättigten Schmelzen ziemlich konstant und entspricht, bei Berücksichtigung der Verunreinigung dieser Schmelzen, ziemlich demjenigen des Karbids  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Es ist deshalb anzunehmen, daß die Schmelzen in diesem Temperaturbereiche vorzugsweise  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  Moleküle enthalten. Oberhalb 2250° nimmt die Kohlenstofflöslichkeit wieder zu; neben das  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  tritt wahrscheinlich ein neues, kohlenstoffreicheres Karbid, z. B.  $\text{CrC}$ , welches bei tieferen Temperaturen — etwa entsprechend



rasch zerfällt.

Unterhalb 2050° geht der Kohlenstoffgehalt der graphitgesättigten Schmelzen zurück, bis bei etwa 12.1% Kohlenstoff und 1875° neben Graphit das  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  als Bodenkörper auftritt. Unterhalb dieser Temperatur muß somit jede Schmelze erstarren, welcher die Möglichkeit der Sättigung mit Graphit gegeben ist; denn sie bildet mit Graphit so lange festes Karbid, bis auch der letzte Rest erstarrt ist. Über die Ermittlung der Temperatur bei *G* 1875° ist unter II. B. c. (S. 41) berichtet worden. Die zugehörige Kohlenstoffkonzentration ist gleich derjenigen des gesamten gebundenen Kohlenstoffs in den graphithaltigen Schmelzen nach Abzug des Kohlenstoffgehaltes ihrer Verunreinigungen, d. h. z. B. nach der S. 32 untersuchten Schmelze 12.1%, und ebenso nach dem Mittel der für die Legierungen 12—15 in Tabelle 3 gegebenen Zahlen ( $g + m - 0.4$ ). Dem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  folgen bei weiter sinkendem Kohlenstoffgehalte der Schmelzen  $\text{Cr}_4\text{C}_2$  (?) und dann  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  als Bodenkörper.

Da  $\text{Cr}_5\text{C}_2$  ohne Zersetzung bei etwa 1665° schmilzt, so ist damit der Punkt *D* hinsichtlich beider Koordinaten festgelegt.

Bezüglich des Punktes *F*, bei welchem  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und  $\text{Cr}_4\text{C}_2$  (?) nebeneinander zu bestehen vermögen, gibt das Verschwinden des  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  aus den Schmelzen bzw. die Zusammensetzung der von  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  freien Mutterschmelzen, welche in starker Salzsäure löslich sind, Auskunft. Als Mittelwert für den Kohlenstoffgehalt dieser Mutterschmelzen findet man aus Spalte o (zweite Reihe) der Tabelle 3 für die Legierungen 11—17: 9.6%.

Die zu *F* gehörige Temperatur ergibt sich durch die Begrenzung zwischen *G* und *D* zu etwa 1750°.

Zur Zeichnung der Linie *D B* war die Kenntnis der Lage des eutektischen Punktes *B* erforderlich. Um dessen Kohlenstoffkonzentration wenigstens annähernd graphisch zu bestimmen, wurden die Schiffe zu den Legierungen 3 und 4 planimetriert. Die Planimetrierung dieser Schiffe konnte gewagt werden, weil ihr Gehalt an Eutektikum ziemlich groß ist und sie keine Mischkristalle enthalten. Für Legierung 3 wurden 77% und für Legierung 4: 44% Eutektikum gefunden. Der Kohlenstoffgehalt des Eutektikums ergab sich daraus zu etwa 4.3%.

Trägt man im rechtwinkligen Koordinatensystem die Kohlenstoffprocente als Abszissen und die Procente Eutektikum als Ordinaten auf, verbindet die erhaltenen Punkte 3 und 4 durch eine gerade Linie, verlängert diese bis zum Schnittpunkte mit der Horizontalen, welche 100% Eutektikum entspricht, so zeigt der Schnittpunkt die eutektische Zusammensetzung.

Eine ähnliche Extrapolation erlaubt auch die ungefähre Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration der gesättigten Mischkristalle, d. h. die Lage des Punktes *E* zu etwa 0.4%<sub>0</sub>. Durch Planimetrieren der Legierungen 1 und 2 sind in eins etwa 19%<sub>0</sub>, in zwei etwa 38%<sub>0</sub> Eutektikum festgestellt worden.

Man trägt diese Zahlen wie zuvor in ein Koordinatensystem ein, verbindet die erhaltenen Punkte 3 und 4 durch eine gerade Linie, verlängert diese bis zum Schnittpunkte mit der Horizontalen für 0%<sub>0</sub> Eutektikum und findet so 0.4%<sub>0</sub>.

Die Temperatur der eutektischen Erstarrung ist willkürlich zu 1400° angenommen worden.

Besondere Schwierigkeiten ergeben sich bei der Festsetzung der Lage des Punktes *A*, d. h. der Schmelztemperatur des reinen Chroms.

Die Angaben der Literatur hierüber sind ziemlich verschieden: nach E. A. LEWIS<sup>15</sup> 1515 ± 5° für 99%<sub>0</sub>iges, nach BURGESS<sup>16</sup> 1489° für 98–99%<sub>0</sub>iges Chrom, nach RUFF und GOECKE<sup>17</sup> 1514°, nach TREITSCHKE und TAMMANN<sup>19</sup> 1513° und nach HINDRICHs<sup>18</sup>, welcher gleichfalls im TAMMANNschen Laboratorium gearbeitet hat, 1550°. Da sich nach einer brieflichen Mitteilung von Hrn. Geh. Reg.-Rat TAMMANN die beiden letzten Angaben auf unabhängig bestimmte Abkühlungskurven gründen, bei deren Ermittlung geeichte Thermolemente verwendet worden sind, so dürfen sie als zuverlässig gelten. Die Differenz 1550–1513° ist durch die Verunreinigungen des Chroms veranlaßt. Das Präparat mit dem Schmelzpunkt 1513° hatte 0.6%<sub>0</sub> Fe und 0.5%<sub>0</sub> Al, das mit dem Schmelzpunkt 1550° 0.3%<sub>0</sub> Si und 1.2%<sub>0</sub> Fe; da das flüssige Cr stark auf Porzellan und auch auf MgO wirkt, so können sich in ihm auch noch andere Stoffe lösen und man kann deshalb über den Schmelzpunkt des reinen Cr nichts Sicheres sagen. Es ist aber zu vermuten, daß er selbst noch über 1550° liegen wird. Es ist uns nichts geglückt, das Chrom unter 1600° zu schmelzen; die Schmelztemperatur des Cr ist daher in das Diagramm vorläufig bei 1575° eingezeichnet worden.

### Zusammenfassung.

1. Es werden zwei Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff in chromreichen Chromkohlenstofflegierungen mitgeteilt; die Legierungen werden mit Salpeter oder mit Natriumsuperoxyd verbrannt.

2. In den Kohlenstofflegierungen, welche bis 8.5%<sub>0</sub> Kohlenstoff enthalten, wird das Chromkarbid  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  analytisch und metallographisch nachgewiesen; das Karbid wird dargestellt und näher beschrieben. Ein weiteres Karbid, insbesondere das von MOISSAN beschriebene  $\text{Cr}_4\text{C}$ , ist in diesen Legierungen nicht gefunden worden.

3. Der Bildungs- und Beständigkeitsbereich des bereits bekannten  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  wird näher umschrieben.

4. Zwischen die beiden Karbide  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  schiebt sich in den Legierungen von 8.5–9.6%<sub>0</sub> Kohlenstoff noch ein drittes, dem die Formel  $\text{Cr}_4\text{C}_2$  (?) zugeschrieben wird. Dasselbe ist in reiner Form nicht abgeschieden worden.<sup>5</sup>

5. Die Bildung der säurebeständigen Chromkarbide, welche Chrom wegen der großen Verwandtschaft zu Kohlenstoff auch in Legierung mit anderen Metallen, z. B. Eisen, bildet, soweit deren Kohlenstoffgehalt dafür ausreicht, erklärt die größere Säurebeständigkeit der kohlenstoffhaltigen Chromlegierungen.

6. Die Löslichkeitslinie für Graphit wird im Temperaturbereiche 1960—2450° ermittelt. Unterhalb etwa 1875° sind an Graphit gesättigte Chromkohlenstofflegierungen fest.

7. Die Siedetemperatur der an Kohlenstoff gesättigten Lösung unter 10 mm Druck liegt bei etwa 2570°.

8. Es wird ein vorläufiges  $t$ — $x$ -Diagramm für das Chromkohlenstoffsystem entworfen.

### Literaturnachweis.

- <sup>1</sup> *Annales de Chemie et de Physique* **56** (1859), 408.
- <sup>2</sup> *C. R.* **108** (1889), 1112.
- <sup>3</sup> *C. R.* **119** (1894), 185.
- <sup>4</sup> *C. R.* **125** (1897), 841.
- <sup>5</sup> *Revue de Metallurgie* **7** (1910), 657.
- <sup>6</sup> BURGESS-LE CHATELIER, Messung hoher Temperaturen. Berlin 1913, S. 425.
- <sup>7</sup> HENNING, Temperaturmessung. Braunschweig 1915, S. 275.
- <sup>8</sup> *Ann. d. Phys.* **40** (1913), 609.
- <sup>9</sup> *Z. anorg. Chem.* **88** (1914), 365.
- <sup>10</sup> *Metallurgie* (1910), 321.
- <sup>11</sup> *Metallurgie* (1911), 268.
- <sup>12</sup> Stahl und Eisen (1916), 646.
- <sup>13</sup> *Revue de Metallurgie* (1910), 705.
- <sup>14</sup> *The Journal of the Iron and Steel Institute* **1** (1911), 249.
- <sup>15</sup> *C.-B.* **2** (1902), 499.
- <sup>16</sup> *C.-B.* **1** (1908), 341.
- <sup>17</sup> *C.-B.* **2** (1911), 1412.
- <sup>18</sup> *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 414.
- <sup>19</sup> *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 402.
- <sup>20</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* (1917), 49.
- <sup>21</sup> *Zeitschr. f. analyt. Chem.* **33** (1894), 513.
- <sup>22</sup> *Z. anorg. u. allg. Chem.* **97** (1916), 312.

**Breslau, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Januar 1918.