

bezwecken, vom Patentschutz ausnehmen. Wenngleich diese Ausnahme als selbstverständlich gestrichen wurde, so folgert S o h a n z e, daß der Verfasser des Patentgesetzes den Gegenstand des Patentschutzes gleich wie den des Musterschutzes als gewerblich verwertbar ansah, weshalb das Wort „gewerblich“ im Patentgesetz die gleiche Bedeutung haben sollte, wie im Musterschutzgesetz. Namentlich wenn man beachtet, daß das Reichsgericht<sup>2)</sup> auch in der Auslegung des Muster- und Modellgesetzes von S o h a n z e abweicht, ist die Begründung S h a n z e's nicht durchschlagend, wobei die kurze Bemerkung der Motive über den Begriff der gewerblichen Verwertbarkeit als eine selbstverständliche Forderung noch in Betracht zu ziehen ist. Trotz dieser Schwäche der Beweisführung ist die S o h a n z e'sche Definition eine Zeitlang unbestritten anerkannt gewesen.

Wenn man die S o h a n z e'sche Definition der gewerblichen Verwertbarkeit annimmt, so muß man zu der Auffassung kommen, daß Untersuchungsverfahren im allgemeinen nicht patentfähig sind.

Über die Patentfähigkeit von Einrichtungen und Apparaten zur Ausführung analytischer Untersuchungen hat allerdings niemals ein Zweifel geherrscht. Die Einrichtungen und Apparate werden durch Verarbeitung und Bearbeitung der Rohstoffe hergestellt. Wozu die geschaffenen Gegenstände später dienen sollen, hat für die Entscheidung über die gewerbliche Verwertbarkeit keine Bedeutung, vielmehr ist nur die Art der Herstellung maßgebend. Der Zweifel über die Patentfähigkeit trifft also nur analytische Verfahren nicht Einrichtungen, Instrumente, Apparate.

Wenngleich verschiedene, aber nicht alle analytische Verfahren auch Rohstoffe betreffen und eine Bearbeitung und Verarbeitung bedeuten, so ist doch die Verarbeitung des Rohstoffes nicht der Zweck eines analytischen Verfahrens. Es muß noch etwas anderes hinzukommen, nämlich eine Geistestätigkeit, welche die körperliche Maßnahme in Verbindung mit einer sich im Geiste abspielenden Auslegung bringt. Man muß beispielsweise aus der mit Schwefelwasserstoff eintretenden Fällung oder dem Ausbleiben derselben eine im Geiste stattfindende Schlußfolgerung ziehen, um die Fällung mit Schwefelwasserstoff zu einem Untersuchungsverfahren zu machen. Diese bei analytischen Verfahren außerordentlich wichtige Geistestätigkeit kann nicht als Bearbeitung von Rohstoffen angesehen werden. Aus diesen Gründen würde man unter Anerkennung der Definition von S o h a n z e zur Ablehnung der Patentierung von Untersuchungsverfahren kommen<sup>3)</sup>.

Das Patentamt schloß sich eine Zeitlang der S o h a n z e'schen Definition an. Es wurde der Grundsatz ausgesprochen, analytische Untersuchungsverfahren sind nicht patentfähig, weil sie nicht auf die Hervorbringung wirtschaftlich verwertbarer Erzeugnisse gerichtet sind, sondern der Erkenntnis dienen<sup>4)</sup>.

Die Feststellung, ob und in welcher Menge eine zu untersuchende Flüssigkeit Eiweiß enthält, wurde als nicht patentfähig angesehen, weil die Gewinnung eines wirtschaftlich verwertbaren Erzeugnisses nicht dabei in Frage steht. Die erwähnte Erteilung des Patentes 119 062 „Verfahren zur Prüfung von Trinkwasser“ sollte nach der Auffassung des Patentamtes der Ablehnung der Patentierung analytischer Verfahren nicht entgegenstehen, weil es sich bei diesem Verfahren um die Untersuchung von Trinkwasser handelte und nicht um ein rein chemisches Verfahren. Diese Auffassung ist zweifellos nicht beweiskräftig. Die Bedeutung des vom Patentamt gegebenen Hinweises dürfte sich aus späteren Entscheidungen ergeben.

Den Ausschluß analytischer Verfahren von der Patentierung hatte auch I s a y<sup>5)</sup> für unrichtig erklärt. I s a y hatte bereits darauf hingewiesen, daß das Gesetz lediglich die Anwendbarkeit der Erfindung im Gewerbe verlange, dagegen sei die Forderung, daß die Erfindung einen Rohstoff zum unmittelbaren Objekt der Tätigkeit haben müsse, ebenso unberechtigt wie die Forderung, daß die Erfindung in der Hervorbringung wirtschaftlich verwertbarer Erzeugnisse bestehen müsse. Es sei nicht daran zu zweifeln, daß eine Erfindung, welche zum Beispiel die Ablenkung der Kathodenstrahlen oder die Dämpfung der elektrischen Wellen zum Gegenstand hat, patentfähig sei, obwohl weder Kathodenstrahlen, noch

elektrische Wellen „Rohstoff“ seien und obwohl hier kein „Erzeugnis“ hervorgebracht wird. S e l i g s o h n<sup>6)</sup> schließt sich gleichfalls der Auffassung von I s a y an. Die vom Patentamt aufgestellte Behauptung, daß nach K o h l e r<sup>7)</sup> rein wissenschaftliche Beobachtungen nicht patentfähig seien, widerspricht dem Wortlaute der K o h l e r'schen Darlegung. Diejenigen Verfahren, welche K o h l e r als nicht patentfähig erklärt, sind vollkommen anderer Art. Die Verneinung der Patentfähigkeit sprechen K e n t<sup>8)</sup> und R o b o l s k y<sup>9)</sup> aus.

(Fortsetzung folgt.)

## Die Schmelz- und Erstarrungstemperaturen der eutektischen Eisen-Kohlenstofflegierungen und die Entstehung des grauen Roheisens.

Von Prof. Dr. RUDOLF RUER.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 28./9. 1918 in der Sitzung der Fachgruppe für anorganische Chemie.)

Die Erforschung der Konstitution der Eisen-Kohlenstofflegierungen hat bekanntlich das Interesse stets in hohem Maße in Anspruch genommen, in erster Linie deshalb, weil sie in gewerblicher Hinsicht bei weitem die wichtigsten Legierungen sind, in zweiter Linie aber auch, weil die Interpretation der beobachteten Vorgänge der Forschung ungewöhnliche Schwierigkeiten bereitet hat. Die Hauptursache dieser Schwierigkeiten liegt in der Neigung der Eisen-Kohlenstofflegierungen, zu instabilen Krystallarten zu erstarren und in diesem Zustande zu verharren. Selbst sehr langsam abgekühlte Legierungen befinden sich, wie die mikroskopische Untersuchung ihres Gefüges lehrt, nicht in völlig stabilem Zustande. Fig. 1 zeigt in 1000 facher Vergrößerung den mit alkoholischer Pikrinsäure geätzten Schliff einer Legierung mit 4,37% Kohlenstoff, deren Abkühlung aus dem Schmelzflusse bis auf Zimmertemperatur in etwa 24 Stunden erfolgt war. Sie enthält eine helle Grundmasse aus reinem Eisen, welche zum Teil von schwarzen, dicken Graphitlamellen durchsetzt ist, außerdem aber noch einen Bestand-

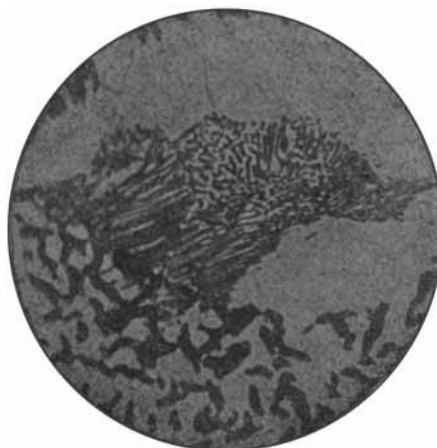


Fig. 1.

teil von deutlich eutektischem Gefüge, der im Gegensatz zum Graphit erst nach erfolgter Ätzung sichtbar wird und daher keinen Graphit enthalten kann. Er wird als Perlit bezeichnet und besteht aus reinem Eisen und sog. Zementit, einem Eisencarbid von der Formel  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Im ganzen enthält der Regulus also drei Krystallarten, reines Eisen, Graphit und Zementit, und zwar nicht nur bei einer bestimmten Temperatur, sondern innerhalb eines Temperaturbereiches von mehreren 100 Graden. Es ist daher eine Krystallart zuviel vorhanden, es kann kein Gleichgewicht bestehen.

Man beweist dieses im allgemeinen mit Hilfe der Phasenregel, doch läßt es sich in diesem speziellen Falle auch ohne Heranziehung dieser Regel einsehen. Erinnern Sie sich eines Versuches, der gewöhnlich in einer der ersten Vorlesungen über Experimentalchemie gemacht wird, nämlich der Vereinigung von Eisenspänen und Schwefel zu Schwefeleisen. Je nach den Gewichtsverhältnissen kann nach Ablauf der Reaktion entweder Eisen oder Schwefel unverbunden

<sup>1)</sup> 16./1. 1897. Entscheidungen in Zivilsachen, 38, 128. Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen, Bd. 3, Jahrg. 1897, S. 81.

<sup>2)</sup> E p h r a i m, Angew. Chem. 14, 901 [1901]. — S o h a n z e, Beiträge zur Lehre der Patentfähigkeit, Berlin 1904, S. 222.

<sup>3)</sup> Patentamt, Beschwerdeabtlg. I, 29./12. 1910, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen, 1910, 135, Patentamt, Beschwerdeabtlg. II, 8./2. 1911, Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1911, 136.

<sup>4)</sup> Kommentar, 2. Aufl., S. 45.

<sup>5)</sup> Kommentar, 5. Aufl., S. 37.

<sup>6)</sup> Handbuch des deutschen Patentrechts, S. 111.

<sup>7)</sup> Kommentar, Bd. 1, S. 100, Nr. 132.

<sup>8)</sup> Kommentar, 3. Aufl., S. 14.

zurückbleiben, nicht aber gleichzeitig beide Ausgangsmaterialien. Bei den Eisen-Kohlenstofflegierungen finden wir aber, wie Sie gesehen haben, die beiden Krystallarten Eisen und Graphit neben Zementitkrystallen. Es kann daher entweder das Gemenge aus Eisen und Graphit oder das Produkt ihrer chemischen Vereinigung, der Zementit, nicht aber gleichzeitig das Gemenge und die Verbindung einen stabilen Zustand darstellen. Dieses wäre unter gegebenen Versuchsbedingungen, also bei gegebenem Drucke, nur bei einer bestimmten Temperatur möglich, wenn nämlich das Bestreben des Eisens und des Graphits, zu Zementit zusammenzutreten, welches eine Temperaturfunktion sein muß, bei dieser

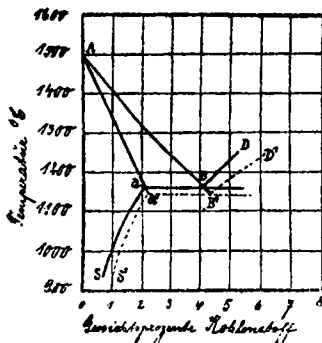


Fig. 2.

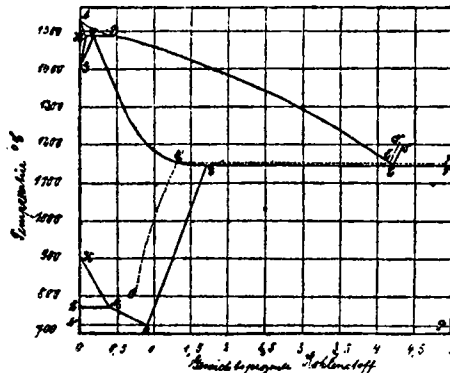


Fig. 3.

Temperatur durch Null ginge. Es ist aber schon darauf hingewiesen, daß die gleichzeitige Anwesenheit von Eisen, Graphit oder Zementit nicht nur bei einer bestimmten Temperatur, sondern innerhalb eines Temperaturbereiches von mehreren 100 Graden zu beobachten ist.

Dafür, daß das Gemenge aus Eisen und Graphit und nicht die Verbindung zwischen ihnen, der Zementit, den stabilen Zustand darstellt, sprechen folgende zwei Beobachtungen. Zunächst ist in erstarrten Schmelzen gleicher Zusammensetzung der Graphitgehalt um so größer, je langsamer die Abkühlung erfolgt ist, und ferner ist es möglich, den in erstarrten Eisen-Kohlenstofflegierungen enthaltenen Zementit durch längeres Erhitzen auf etwa 900° mit nachfol-

Fig. 2 dargestellten Erstarrungsdiagramme, welches die Vereinigung zweier Diagramme zu einem einzigen darstellt, zugrunde. Die voll ausgezogenen Linien gehören dem bei allen Temperaturen als stabil angesehenen Systeme Eisen-Graphit an, die gestrichelt gezeichneten ausschließlich dem als metastabil, d. h. nicht vollkommen stabil angesehenen Systeme Eisen-Zementit. Die dem stabilen Systeme angehörnden Kurven müssen, soweit sie nicht, wie die Kurven A B und A a gleichzeitig dem metastabilen Systeme angehören, oberhalb der ihnen entsprechenden Kurven liegen, welche zum metastabilen Systeme gehören und demgemäß unterkühlte Zustände darstellen. Es ergeben sich so drei Linienpaare, die aus je einer oberen voll ausgezogenen, ausschließlich dem Graphitsysteme angehörnden, und je einer unteren gestrichelten, ausschließlich dem Zementitsysteme angehörnden Linie bestehen.

Es ist Charpy nicht gelungen, das Vorhandensein auch nur eines solchen Linienpaares experimentell nachzuweisen. Solange ein solcher Nachweis nicht erbracht war, mußte aber das von ihm vorgeschlagene Diagramm und die ihm zugrunde liegende Annahme zweier Eisen-Kohlenstoffsysteme verschiedener Stabilität als Hypothese angesehen werden.

Es gelang zunächst, die Lage eines Kurvenpaares, nämlich den Verlauf der Kurve der Löslichkeit des Zementits im festen Eisen und der Kurve der Löslichkeit des elementaren Kohlenstoffs im festen Eisen experimentell zu ermitteln. In dem durch Fig. 3 dargestellten Realdiagramm der Eisen-Kohlenstofflegierungen, in dem die ausschließlich dem Graphitsysteme angehörnden Linien gestrichelt gezeichnet, die übrigen voll ausgezogen sind, ist die erste Kurve durch E O dargestellt und verläuft nach den neuesten Untersuchungen von P. Goerens und P. Saldau<sup>2)</sup>, sowie von N. Tschischewsky und N. Schulgin<sup>3)</sup> geradlinig zwischen E und O. Der Verlauf der zweiten Kurve E' O' ist von mir in Gemeinschaft mit N. Iljin<sup>4)</sup> mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen ermittelt worden. Da jedoch die Punkte der Kurve E' O' nur von einer Seite, und zwar von niedriger Temperatur aus bestimmt werden konnten, so ließ sich der Einwand erheben, daß das Gleichgewicht nicht erreicht worden sei, und die Werte für die Löslichkeit des elementaren Kohlenstoffs im festen Eisen zu niedrig gefunden seien.

#### I. Experimenteller Nachweis zweier eutektischer Haltepunkte.

Durch Beobachtung des Verhaltens des Zementiteutektikums bei wiederholter Schmelzung und Erstarrung habe ich kürzlich in Gemeinschaft mit F. Goerens<sup>5)</sup> den direkten Nachweis der Existenz zweier verschiedener eutektischer Horizontalen ECF und E'CF' (Fig. 3) erbringen können. Am besten eignet sich dazu eine Legierung mit etwa 2 1/2% Kohlenstoff, welche auch bei verhältnismäßig langsamer Abkühlung aus dem Schmelzflusse zunächst weiß, d. h. graphitfrei, erstarrt. Die mit einer Legierung dieser Zusammensetzung angestellten Abkühlungs- und Erhitzungsversuche sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Der Erstarrungsbeginn der geschmolzenen Legierung lag bei 1342°; der Regulus kühlte darauf ziemlich schnell bis 1110° ab, bei welcher Temperatur die eutektische Krystallisation unter freiwilliger Temperaturerhöhung bis 1127° einsetzte (Kurve 1). Nachdem der Regulus bis 1029° abgekühlt war, erfolgte seine Wiedererhitzung bis 1166°. Auf Kurve 1a, welche diesen Vorgang darstellt, ist der bei 1146° auftretende Haltepunkt sehr deutlich ausgeprägt. Die hierauf folgende Abkühlung und Wiedererhitzung sind durch die Kurven 2 und 2a dargestellt. Man sieht auf der Erhitzungskurve, daß nach dem ersten wiederum bei 1146° liegenden Haltepunkt ein schwach ausgeprägter zweiter Haltepunkt auftritt. Bei der dritten Abkühlung und Wiedererhitzung hat sich der obere, bei etwa 1153° liegende Haltepunkt auf der

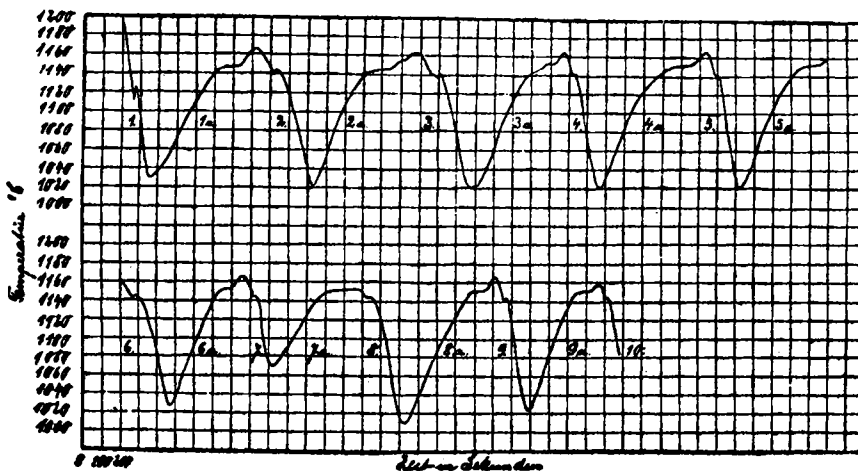


Fig. 4.

gender langsamer Abkühlung (sog. Tempern) unter Ausscheidung von elementarem Kohlenstoff zum Teil zu zerlegen. Auf der anderen Seite ist es aber bisher noch nicht gelungen, allen in einer Eisen-Kohlenstofflegierung vorhandenen Zementit durch Tempern zu zerlegen. Umgekehrt ist es sogar möglich, den Zementitgehalt einer Eisen-Kohlenstofflegierung, wie der eingangs erwähnten, auf Kosten des Graphitgehaltes dadurch zu erhöhen, daß man sie über 800° erhitzt und dann nicht zu langsam abkühlen läßt.

Dieses Verhalten kann mit Hilfe der Annahme erklärt werden, daß die Krystallisation geschmolzener Eisen-Kohlenstofflegierungen nach zwei Systemen verschiedener Stabilität erfolgen kann. Diese Annahme liegt dem von Charpy<sup>1)</sup> vorgeschlagenen, durch

<sup>1)</sup> G. Charpy, Compt. rend. 141, 948 [1905].

<sup>2)</sup> P. Goerens und P. Saldau, Stahl u. Eisen 38, I, 15 [1918].

<sup>3)</sup> N. Tschischewsky und N. Schulgin, Stahl u. Eisen 37, II, 1033 [1917].

<sup>4)</sup> R. Ruer und N. Iljin, Metallurgie 8, 97 [1911].

<sup>5)</sup> R. Ruer und F. Goerens, Ferrum 14, 161 [1917].

Erhitzungskurve 3a auf Kosten des unteren so weit verstärkt, daß die Dauer der beiden etwa die gleiche ist. Nach der vierten Erstarrung ist der untere Haltepunkt auf der Erhitzungskurve verschwunden, die Erhitzungskurve 4a läßt nur den oberen bei etwa  $1153^{\circ}$  liegenden Haltepunkt erkennen. Von da ab bringt weitere Erstarrung und Wiedererhitzung keine Veränderung der Erhitzungskurven mehr hervor. Während die Erhitzungskurven die oben beschriebene Änderung erleiden, bleiben die Abkühlungskurven von der zweiten Erstarrung an ziemlich unverändert und weisen einen innerhalb weniger Grade schwankenden Haltepunkt bei etwa  $1144^{\circ}$  auf.

Die Untersuchung der Struktur der erstarrten Reguli ergab, daß der auf den ersten Erhitzungskurven auftretende, bei  $1146^{\circ}$  liegende Haltepunkt der Schmelzung des Zementiteutektikums entspricht. Bei der wiederholten Erhitzung und Abkühlung geht das Zementiteutektikum allmählich vollständig in das Graphiteutektikum über; in dem Maße, in dem dieses geschieht, vermindert sich die Dauer der Schmelzung des Zementiteutektikums entsprechenden Haltepunkts bis zum völligen Verschwinden; dafür erscheint und verstärkt sich in gleichem Maße der bei  $1153^{\circ}$  liegende Haltepunkt, welcher der Schmelzung des Graphiteutektikums entspricht.

Damit auch Legierungen mit 3 und mehr Prozenten Kohlenstoff das charakteristische Verhalten der  $2\frac{1}{2}\%$  igen zeigen, ist es im allgemeinen nötig, sie schneller als diese aus dem Schmelzfluß erstarren

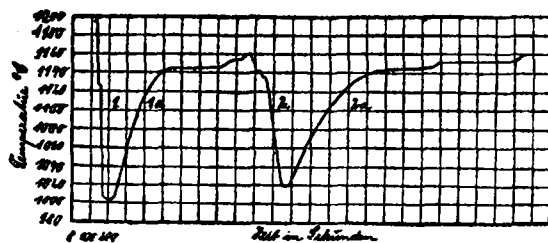


Fig. 5.

zu lassen. Dies läßt sich dadurch erreichen, daß man die Reguli außerhalb des Ofens erstarren läßt, oder sicherer noch, sie vor Eintritt der eutektischen Erstarrung in Wasser abschreckt. In Fig. 5 sind 2 Abkühlungs- und Erhitzungskurven einer Legierung mit  $3\frac{1}{2}\%$  Kohlenstoff zusammengestellt. Der Regulus wurde kurz nach dem bei etwa  $1240^{\circ}$  liegenden Erstarrungsbeginn aus dem Ofen genommen, kühlte hierdurch schnell bis zu dem bei etwa  $1126^{\circ}$  auftretenden eutektischen Haltepunkte und darauf weiter bis etwa  $900^{\circ}$  ab (Kurve 1). Bei der darauffolgenden sehr langsamen Wiedererhitzung (Kurve 1a) trat außer dem ersten, bei  $1146^{\circ}$  liegenden Haltepunkte sofort, wenn auch schwach, so doch deutlich, der bei  $1153^{\circ}$  liegende zweite Haltepunkt auf. Bei der der zweiten Abkühlung folgenden Wiedererhitzung sind beide Haltepunkte ungefähr von gleicher Stärke (Kurve 2a). Nach weiterer zweimaliger Abkühlung und Wiedererhitzung war der untere Haltepunkt völlig verschwunden, und der erkaltete Regulus zeigte die Struktur des grauen Roheisens. Man erkennt, daß das Wachsen des zweiten Haltepunktes auf Kosten des ersten um so schneller erfolgt, je kohlenstoffreicher die Legierungen sind.

Die beobachtete Lage der beiden Haltepunkte auf der Erhitzungskurve —  $1146^{\circ}$  für den unteren und  $1153^{\circ}$  für den oberen — liefern eine obere Grenze für die wahren, d. h. dem Gleichgewicht entsprechenden Schmelzpunkte des Zementit- und Graphiteutektikums. Eine untere Grenze ließ sich mit Hilfe geeigneter Abkühlungskurven ermitteln, sie lag in beiden Fällen  $2^{\circ}$  unter der oberen Grenze. In Anbetracht der Geringfügigkeit dieses Unterschiedes ergeben sich als Gleichgewichtstemperaturen für die Schmelzung und Erstarrung die Mittelwerte der entsprechenden Grenztemperaturen:  $1145^{\circ}$  für das Zementiteutektikum und  $1152^{\circ}$  für das Graphiteutektikum.

Die beiden eutektischen Haltepunkte können jeder einzeln und auch zusammen auf der Erhitzungskurve auftreten, je nachdem die vorhergehende Erstarrung des Eutektikums nur nach dem Zementitsystem oder nur nach dem Graphitsystem oder nach beiden Systemen gleichzeitig erfolgt ist. Damit ist der Nachweis zweier voneinander unabhängiger, d. h. zu zwei verschiedenen Systemen gehörender, eutektischer Temperaturen erbracht.

In den Punkt  $C'$  des Graphiteutektikums mündet die Kurve  $C'D'$  der Ausscheidung des Graphits aus geschmolzenen Eisen-Kohlenstofflegierungen, in den Punkt  $C$  des Zementiteutektikums die Kurve  $CD$  der Ausscheidung des Zementits aus geschmolzenen Eisen-Kohlenstofflegierungen. Da  $C'$  bei höherer Temperatur als  $C$  liegt, so muß  $C'D'$  wenigstens zum Teil oberhalb von  $CD$  verlaufen. Bezüglich des Verlaufes der beiden Kurvenäste nach höherer Temperatur hin gehen die Ansichten noch weit auseinander. Es sei daher nur darauf hingewiesen, daß man prinzipiell wenigstens zwei verschiedenen Möglichkeiten gegenübersteht. Es kann entweder der Kurvenast  $CD$  in seinem ganzen Verlaufe unterhalb des Kurvenastes  $C'D'$  bleiben, in welchem Falle der ausgeschiedene Zementit bei allen Temperaturen metastabil ist, oder es kann im weiteren Verlaufe ein Schneiden beider Kurvenäste eintreten. In letzterem Falle wäre bei Temperaturen oberhalb des Schnittpunktes der Zementit, unterhalb desselben der Graphit stabil. Bei der Temperatur des Schnittpunktes bestände vollständiges Gleichgewicht zwischen Graphit, Zementit und Schmelze. Der bei dieser Temperatur stattfindende Stabilitätswechsel müßte bei der Abkühlung eine Spaltung des schon ausgeschiedenen Zementits in Graphit und Schmelze mit sich bringen.

## II. Die Entstehung des grauen Roheisens.

Die Kenntnis der wahren Schmelzpunkte des Graphit- und Zementiteutektikums hat die Möglichkeit ergeben, die viel diskutierte Frage der Bildung des Graphits oder genauer des Erstarrungsgraphits in grauem Roheisen zu beantworten. Die meisten Metallurgen waren der Ansicht, daß bei der Erstarrung die Ausscheidung des Graphits nicht direkt aus der Schmelze, sondern durch nachträgliche Zersetzung schon ausgeschiedener Krystallarten, der Eisenmischkrystalle oder des Zementits, erfolge, eine Auffassung, die in der alten Regel, daß Roheisen immer zuerst weiß erstarrt, ihren Ausdruck gefunden hat.

In einer grau erstarrten Eisen-Kohlenstofflegierung, deren eutektischer Haltepunkt oberhalb  $1146^{\circ}$  lag, kann sich der eutektische Graphit nicht durch Zersetzung des kristallisierten Zementiteutektikums gebildet haben, da dessen Schmelzpunkt jedenfalls nicht über  $1146^{\circ}$  liegt. Nun wurden bei langsam erstarrenden Schmelzen mit  $3\frac{1}{2}\%$  und mehr Kohlenstoff schon bei der ersten Krystallisation aus dem Schmelzfluß häufig eutektische Haltepunkte zwischen  $1147$  und  $1150^{\circ}$  beobachtet, und zwar sowohl bei Legierungen mit untereutektischem, als auch bei solchen mit übereutektischem Kohlenstoffgehalte. Da im metastabilen Systeme vor Eintritt der eutektischen Krystallisation die untereutektischen Legierungen nur Schmelze und Eisenmischkrystalle, die übereutektischen Legierungen nur Schmelze und Zementitkrystalle enthalten, so kommt bei diesen Versuchen für die Ausscheidung des Graphits keine dieser beiden Krystallarten in Betracht, vielmehr muß sich der Graphit unmittelbar aus dem Schmelzfluß ausgeschieden haben. Weiterhin zeigte sich, daß man weich erstarrte reine Eisen-Kohlenstofflegierungen langsam von etwa  $1070^{\circ}$  ab bis an den Schmelzpunkt des Zementiteutektikums wieder erhitzen kann, ohne daß eine merkliche Graphitausscheidung eintritt. Es bedarf auch hier der Gegenwart der flüssigen Phase, d. h. der Erhitzung zum Schmelzen, um bei von Graphitkeimen freien Legierungen eine geringe, bei Graphitkeime enthaltenden Legierungen eine beträchtliche Graphitausscheidung zu bewirken.

Es fand also Graphitbildung statt:

1. bei Gegenwart von Schmelze und Eisenmischkrystallen und Abwesenheit von Zementitkrystallen,
2. bei Gegenwart von Schmelze und Zementitkrystallen und Abwesenheit von Eisenmischkrystallen.

Es fand keine merkliche Graphitbildung statt bei Gegenwart von Eisenmischkrystallen und Zementitkrystallen, solange keine Schmelze zugegen war.

Sowohl bei der Abkühlung wie bei der Erhitzung ist demnach in reinen Eisen-Kohlenstofflegierungen die Graphitbildung an die Gegenwart der flüssigen Phase und an keine der kristallisierten, Zementit- und Mischkrystalle, gebunden. Daher muß die flüssige Phase der Ort der Graphitbildung sein, und solange es sich um reine Eisen-Kohlenstofflegierungen handelt, kommt den anderen Phasen in dieser Hinsicht, wenn überhaupt, so höchstens eine ganz untergeordnete Bedeutung zu. Mit anderen Worten, die Ausscheidung des Graphits erfolgt unmittelbar aus der Schmelze und nicht durch Zerfall von schon ausgeschiedenen Krystallarten. [A. 146.]

245 to 248 pages missing in hardcopy.