

Chemische und metallographische Untersuchung prähistorischer Eisenfunde.

Von

H. Rupe und F. Müller.

Chemische Untersuchungen von prähistorischen Eisenfunden sind im Vergleich zu den zahlreichen Bronzeanalysen bis jetzt sehr wenige ausgeführt worden. Wohl das älteste Eisen, das analysiert wurde, ist das viel umstrittene Fundstück aus der Pyramide des Cheops. Dieses war nach der Analyse von *Tlayht* ein weiches, schmiedbares Eisen mit gebundenem Kohlenstoffgehalt und wenig Nickel.¹⁾

*H. Braune*²⁾ untersuchte zwei Eisenfunde aus Castaneda im Misoxertale. Auf Grund des Analysenbefundes wurde angenommen, dass das Material dieser Stücke aus mangan-phosphor- und schwefelfreien Eisenerzen gewonnen wurde. Durch Vergleich mit den bekannten Analysen der Erze von Elba kam der Verfasser unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Fundgeschichte (die Gräber wurden in der Nähe des uralten Passweges über die Alpen entdeckt), zu der Annahme, den Ursprung dieses Eisens in Etrurien zu suchen.

Um die metallurgischen Kenntnisse der Etrusker weiter zu erkunden, wurden von *St. Krzyżankiewicz*³⁾ mehrere prähistorische Eisenfunde einer chemischen Prüfung unterworfen. Abgesehen von Kohlenstoff sprach dieser auch dem Silicium eine besondere Wichtigkeit im prähistorischen Eisen zu, da ein erhöhter Gehalt dieses Elementes auch ein kohlenstoffärmeres Eisen härter macht. Auch hier wurde festgestellt, dass die meisten Eisen aus phosphor- und schwefelfreien Erzen der Etrusker hergestellt wurden.

Eine Ausnahme machte ein Nagel gallo-römischer Herkunft durch seinen hohen Phosphorgehalt; es konnte deshalb mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass dieses Fundstück im Norden der Alpen hergestellt worden war.

¹⁾ Vergl. *Beck*, Geschichte des Eisen, Bd. I, S. 86.

²⁾ *H. Rupe*, Bericht über die chemische Untersuchung prähistorischer Gräberfunde von Castaneda; Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel. Bd. XVIII, I.

³⁾ *St. Krzyżankiewicz*, Dissertation, Basel 1909.

Aus diesen Feststellungen lässt sich die Wichtigkeit der Bestimmung von Phosphor und Schwefel im prähistorischen Eisen erkennen. In dieser Abhandlung wird die chemische und metallographische Untersuchung einer Anzahl prähistorischer Eisenfunde beschrieben werden von der für unsere Gegenden ältesten Eisenzeit, der sog. Hallstatt-Zeit an bis zur historischen oder römischen Kulturepoche.

Das vorliegende Analysenmaterial stammt aus den für die eisenzeitliche Periode Mitteleuropas typischen Fundplätzen. Zwei Fragmente von Eisenwaffen aus dem Gräberfelde von Hallstatt verdanken wir der gütigen Vermittlung der Direktion der prähistorischen Abteilung des Wiener naturhistorischen Hofmuseums, während die Funde aus La Tène uns in liebenswürdiger Weise durch Herrn Dr. Vouga überlassen wurden. Aus der Epoche von La Tène III stand uns ein Eisen aus Bibracte zur Verfügung. Ferner konnten wir durch freundliches Entgegenkommen Dr. P. Sarasins ein prähistorisches japanisches Eisenschwert einer Analyse unterwerfen.

Obwohl die meisten Hallstattfunde durch und durch metamorphisiert zu sein pflegen, fanden wir doch glücklicherweise unter der schützenden Haut von Glühspan bei beiden Gegenständen noch einen guten für eine Analyse tauglichen Eisenkern vor. Ebenso bei den anderen Funden.

Die Bestimmung der wichtigsten Fremdelemente des Eisens geschah nach den bekannten Methoden des Eisenhüttenwesens.⁴⁾ Letztere sind auf das exakteste ausgearbeitet worden, werden doch an sie wegen des geringen Vorkommens von Kohlenstoff, Phosphor, Silicium und Schwefel und anderer Elemente im Eisen in bezug auf Genauigkeit sehr hohe Anforderungen gestellt.⁵⁾

Die grösste Aufmerksamkeit wandten wir naturgemäss der Kohlenstoffbestimmung zu, beruht doch auf dem Kohlenstoffgehalt die Härte, Schmied- und Giessbarkeit des Eisens. Während bisher der Kohlenstoff im vorgeschichtlichen Eisen nur kolorimetrisch bestimmt wurde, führten wir seine gravimetrische Analyse aus. Auf seine vier Abarten (bekanntlich kommt der Kohlenstoff im Eisen frei als Graphit oder als amorphe Temperkohle und gebunden als Karbid- und Härtungskohle vor), konnte dagegen schon wegen Materialmangels nicht eingegangen werden. Wir beschränkten uns daher auf die Ermittlung des Gesamtkohlenstoffes der Eisenfunde.

Dieser wurde durch die unmittelbare Verbrennung des Eisens auf nassem Wege durch die Chromschwefelsäuremethode und darauf-

⁴⁾ Siehe *Lederbur*, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 9. Aufl.

⁵⁾ Die dazu nötige Apparatur wurde von Ströhlein & Co., Düsseldorf und Hegershoff, Leipzig bezogen.

folgender Oxydation etwa entweichender Kohlenwasserstoffe schliesslich als Kohlendioxyd zur Wägung gebracht. Eine Methode, die von *Jüptner*, *Gmelin* sowie durch *Sarnström* ausgearbeitet und schliesslich von *Corlais* verbessert wurde.⁶⁾

In der Regel wurden 3 gr Einwage der entfetteten Späne in einem Corlaiskolben in gesättigter Chromschwefelsäure nach Zusatz von Kupfersulfat aufgelöst. In dem langhalsigen Kolben ist seitlich ein fast bis auf den Boden reichendes Rohr mit kugelförmiger Erweiterung eingeschmolzen, dessen trichterförmige Öffnung durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel abgedichtet ist. Innerhalb des Kolbenhalses befindet sich eingeschliffen ein Kühler, während die im ZersetzungsKolben entstehenden Gase durch ein am Kolbenhals seitlich angesetztes Glasröhrchen entweichen können. Dieses ist zunächst mit einem mit Chromtrioxyd beschickten Röhrchen verbunden, durch das die Gase in ein mit grobem Kupferoxyd angefülltes Quarzrohr gelangen, das während der Analyse in einem kleinen Ofen zur Rotglut erhitzt wird. Durch hieran angeschlossene, mit conc. Schwefelsäure und Chlorealcium beschickte Trockenröhren kommt schliesslich das Kohlendioxyd in zwei Classen'schen Natronkalkröhren, die noch mit einer dritten als Sicherheitsrohr dienenden verbunden sind. Durch Wägen der Absorptionsgefässe kann dann der Kohlenstoff berechnet werden. Während der Analyse wird durch den ganzen Apparat mit Hilfe eines Aspirators ein Kohlensäure freier Luftstrom hindurchgesogen.

Von der Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode konnten wir uns durch analysieren von Normalstahlspänen mit bekanntem Kohlenstoffgehalt durch übereinstimmende Resultate überzeugen. Es standen uns Späne mit 0,4% Kohlenstoff der Firma Dujardin & Cie. hierzu zur Verfügung. Wir fanden 0,36% Kohlenstoff darin.

Nach *Ledebur* kann der Zusatz von Kupfersulfat zur Chromschwefelsäure zwecks Verringerung der Bildung von Kohlenwasserstoffen unterbleiben. Das Röhrchen mit Chromtrioxyd, das wegen der sich eventuell bei der Verkupferung des Eisens bildenden schwefligen Säure zwischen Kolben und Kupferoxydrohr eingeschaltet wurde, kann dann bei der Zusammensetzung des Apparates wegfallen. Auch nach diesem Verfahren wurde unter gleichzeitiger Benutzung eines Kaliapparates, von *Ledebur* zur Absorption der Kohlensäure bevorzugt, mit gutem Erfolge bei Kontrollbestimmungen gearbeitet.

⁶⁾ *Lunge*, Chem.-technische Untersuchungsmethoden, Bd. 5.

Von einigen Gegenständen konnten wegen ihrer Beschaffenheit keine Bohr- oder Drehspäne gewonnen werden. Das mit der Zange oder Schere erhaltene gröbere Material wurde aber nur langsam im Zersetzungskolben angegriffen. Glücklicherweise konnten wir dieses gröbere Analysenmaterial in einem elektrisch geheizten Ofen im Sauerstoffstrom verbrennen.

Nach dieser neuen eleganten Methode wird die Einwage im Porzellanschiffchen in einem im Heraeusofen liegenden Porzellanrohr im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur zwischen 1000° und 1150° verbrannt; die Anordnung der übrigen Apparatur bleibt hingegen dieselbe wie bei der vorigen Methode. Die Messung der Temperatur geschieht durch ein Thermoelement nach *le Chatelier* aus Platin-Iridium, dessen Lötstelle zwischen Verbrennungsrohr und der inneren Ofenwand in die Nähe der Lage des Schiffchens geschoben wird. Die Ablesung der Temperatur erfolgt dann auf einem Zeigergalvanometer nach Siemens und Halske.⁷⁾

Die Bestimmung des Schwefels wurde nach dem Verfahren von *Schulte* ausgeführt. 5–10 gr Einwage wurden in einem Kolben, der zwecks Kondensierung der Wasserdämpfe mit eingeschliffenem Kühler versehen ist, mit conc. Salzsäure behandelt. Letztere wurde aus einem durch Glashahn abstellbaren birnenförmigen Trichter, dessen langes Abschlussrohr durch Glasschliff abgedichtet, durch den Kühler hindurch bis nahe an den Kolbenboden führte, vorsichtig auf die Eisenspäne geträufelt. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff gelangte nach dem Passieren einer Vorlage mit Wasser, die gegen Ende der Operation ebenso wie der Kolben zum Sieden erhitzt wurde, in eine Cadmiumacetatlösung. Zugleich wurde durch den ganzen Apparat ein durch Kupferchloridlösung gereinigter Kohlensäurestrom geleitet, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff aus dem Kolben und der Vorlage in die Absorptionsgefäße treiben zu können. Durch Umsetzung des darin gefällten Cadmiumsulfides mit einer entsprechenden Kupfersulfatlösung wurde das schliesslich erhaltene Kupfersulfid abfiltriert, gegläht und gewogen.

Während *Schulte* neuerdings bei Anwendung einer Säure von 1,19 spez. Gewichtes auf den Kohlensäurestrom verzichtet, hielten wir es doch in Anbetracht des geringen Schwefelgehaltes unseres Materials für besser, diese Vorsichtsmassregel gegen Ende der Analyse anzuwenden.

⁷⁾ Herr Dr. Diethelm war so freundlich uns den Apparat zur Verfügung zu stellen.

Auch benutzten wir zu dieser Bestimmung einen neuen Apparat von G. Preuss, dessen praktische Konstruktion wir hier erwähnen möchten.⁸⁾ Als Kondensiergefäß dient eine mit dem auf einem Erlenmeyerkolben sitzenden Kühler verbundene Pipette; innerhalb derselben befindet sich im oberen Teil eine Kugel mit seitlicher Öffnung. Die Gase gelangen zunächst in diese durch ein bis auf den Boden der Kugel reichendes Röhrechen und treten schliesslich durch die seitliche Öffnung aus der Kugel in die in die Absorptionsflüssigkeit reichende Pipette. Letztere schliesst ein durch einen im Kolben sich eventuell bildenden Minderdruck verursachtes Zurücksteigen der Cadmiumacetatlösung in den Zersetzungskolben aus. Die Analyse wäre in einem solchen Falle nicht verloren, da ja die Absorptionslösung nur in den unteren Raum der Pipette gelangen kann.

In einigen Fällen konnten nur Spuren von Schwefel beobachtet werden. Hier leistete uns das kolorimetrische Verfahren von *Eggert*⁹⁾ gute Dienste.

Ein an einem Silberdraht hängendes kleines Silberblech, mit 25% Kupfer legiert, wurde eine bestimmte Zeit in einem zylinderförmigen Glasgefäß der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Letzterer wurde durch Auflösen einer kleinen Einwage in einer Schwefelsäure von vorgeschriebener Konzentration in dem verschlossenen Gefäß entwickelt. Nach der auf dem Silberstreifen entstandenen Anlauffarbe konnte dann mit Hilfe einer Vergleichsskala der Schwefelgehalt beurteilt werden.

Kann auch dieses Verfahren auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch erheben, so wurden wir doch durch das Ausbleiben einer Anlauffarbe (eine lichtgelbe Farbe soll schon einem Gehalt an Schwefel von 0,01% entsprechen) über den minimalen Schwefelgehalt einiger Eisen orientiert. Auch die Einwage für die gewichtsanalytische Bestimmung konnte nach dieser Vorprüfung richtiger getroffen werden, da diese bei nur spurenhafem Auftreten von Schwefel von vornherein grösser gewählt werden konnte.

Silicium wurde nach dem Abdampfverfahren ermittelt. Etwa 5 gr Späne wurden in conc. Salpetersäure vorsichtig gelöst, und die Lösung dann unter beständigem Umrühren zur Trockne verdampft. Um das Ferrinitrat in Oxyd überzuführen, wurde der Rückstand sodann geglüht, wodurch auch zugleich die durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen entstandenen organischen Substanzen zerstört und eine Entwässerung der Kieselsäure erreicht wurde. Der nunmehr aus Eisenoxyd und Eisenphosphat bestehende Rückstand

⁸⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1910. Heft 42.

⁹⁾ S. *Ledebur*, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. 9. Aufl. S. 123.

wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure behandelt, in der Siedehitze gelöst und abermals zur Trockne eingedampft. Nachdem die erkaltete Masse mit Salzsäure angefeuchtet worden war, konnte schliesslich aus der durch Zusatz von Wasser erhaltenen Lösung die Kieselsäure abfiltriert und nass im Platintiegel verbrannt werden.

Die durch geringe Mengen von Eisenoxyd verunreinigte gewogene Kieselsäure wurde nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure mit Flussäure weggedampft, dann wurde nach kräftigem Glühen zurückgewogen.

Aus dem Filtrat der Kieselsäure wurde der Phosphor nach dem Eindampfen und Lösen des erhaltenen Rückstandes in Salpetersäure nach der Molydatmethode bestimmt. Wurde die Ermittlung des Phosphors in einer gesonderten Probe vorgenommen, so konnte das Eindampfen der Lösung mit nachfolgender Erhitzung des Rückstandes umgangen werden. In diesem Falle wurde durch Kochen der ursprünglichen Lösung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung eine rasche vollständige Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure erzielt. Das hierbei sich abscheidende Mangansuperoxyd musste durch Anwendung eines Reduktionsmittels, zum Beispiel durch eine Kaliumoxalatlösung vor der endgültigen Fällung des Phosphors wieder gelöst werden. Der nunmehr erhaltene Ammoniumphosphatniederschlag wurde nach *Wog* im Goochtiiegel unter Beobachtung der vorgeschriebenen Bedingungen als Phosphormolybdänsäureanhydrit gewogen.

Beschreibung der Funde.

- I. 100 mm langes Bruchstück eines Schwertes. Einschneidig, mit stumpfer, abgerundeter Spitze. Klinge 35 mm breit und 6 mm dick. Gewicht 73 gr. Fundort: Hallstatt. (Hofmuseum Wien.)
- II. Kleinere stark verbogene, mit Rostschicht überzogene Speerspitze ohne Blatt. Schaft vierkantig, innen hohl mit einem kleinen Loch im Kern endigend. Länge 83 mm. Gewicht 26 gr. Fundort: Hallstatt. (Hofmuseum Wien.)
- III. Lanzenspitze mit hoher Mittelrippe und teilweise erhaltenem Blatt (Lorbeerblatt-Form). Die Länge des Stückes betrug $18\frac{1}{2}$ cm, die Wandstärke des runden Schaftes, in dem sich nach fachmännischem Urteil noch Reste von Eschenholz befanden, etwa 5 mm. Gewicht der Waffe etwa 100 gr. Museumsnummer: 325. Fundort: La Tène. (Museum Neuchâtel.)
- IV. Fibel. Die ziemlich angegriffene Nadel war gegen 70 mm lang. Schlussstück mit Nadelrinne fehlten, dagegen liess das um den Bügel gewundene, noch erhaltene, aufwärts gebogene

- Bruchstück und die beidseitigen Windungen der Spirale die typische Form der Mittel-La Tène-Fibel erkennen. Die Dicke des Eisendrahtes betrug im Durchschnitt 5 mm, an der Spirale, die in vier Wicklungen rechts und links vom Bügel aufgerollt war, etwa 4 mm. Der vordere Teil der federnden Nadel war abgebrochen. Fundort: La Tène. (Museum Basel.)
- V. Gut erhaltener Ring aus sehr weichem Eisen. Durchmesser des Eisens: 8,2 mm. Der äussere Radius wies 50,8 mm auf. Gewicht 52,3 gr. Fundort: La Tène. (Museum Neuchâtel.)
- VI. Ebenfalls ein Ring. Der äussere Durchmesser des sehr wenig angegriffenen Stückes war 9,6 cm, der Querschnitt gegen 9 mm breit. Fundort: La Tène. (Museum Neuchâtel.)
- VII. Kleinerer Ring von etwa $3\frac{1}{2}$ —5 mm Dicke. Äusserer Durchmesser des ganzen Fundes 42 mm. Stärke des Ringes nicht überall gleichmässig. Ebenfalls aus La Tène. (Museum Neuchâtel.)
- VIII. Fragmente einer Gürtelschnalle. *Mâle de ceinturon*. Das stark verrostete Fundstück fiel beim reinigen teilweise auseinander. Auf 1— $1\frac{1}{2}$ mm starken Blechstücken, deren Ränder auf der Rückseite umgebogen waren, sass eine etwas stärkere Öse. Die schwer biegbaren Eisenbleche liefen zu beiden Seiten derselben zu einer Spitze aus. Das ganze Stück war etwa 100 mm lang und 42 mm breit. Ein 23 gr wiegender Blechstreifen konnte noch zur Analyse verwendet werden. Fundort: La Tène. (Museum Neuchâtel.)
- IX. Vierkantiges, spitz verlaufendes Werkzeugstück, ohne Kopf, aus sehr gutem, hartem Material. Das Eisen war unganzz, da beim Abdrehen der Späne mehrere hohle Stellen beobachtet wurden. Fundort: La Tène. (Museum Neuchâtel.)
- X. Eisenbarren aus Bibracte. La Tène III. Schwach gebogenes, 210 mm langés, 12—15 mm breites, vierkantiges Eisenstück mit etwas verjüngten Enden. Gewicht 130 gr.¹⁰⁾
- XI. Gut erhaltenes, einschneidiges Schwert mit geradem Rücken und Dorn. Spitze schräg abgebrochen. Der Rücken der Klinge war 8—6 mm breit, ihre Breitseite betrug an der Spitze 16 mm, in der Mitte 17 mm, am Knauf 30 mm. Länge 580 mm. Die geradlinig verlaufende Schneide hatte ungefähr eine Dicke von 1 mm. Beim Abdrehen des Analysenmaterials erwies sich letzteres als sehr zähe. Die äussere Schicht liess sich mit der

¹⁰⁾ Wir verdanken dieses interessante Fundstück der Freundlichkeit des bekannten französischen Prähistorikers *J. Déchelette* in Roanne, gefallen als Hauptmann der französischen Territorialarmee vor dem Feinde am 14. Oktober 1914.

Metallsäge nur schwer durchschneiden, dagegen war der innere Eisenkern weich. Fundort: Japan. (Basler Museum.)

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Analyse Nr.	Gegenstand	% C	% S	% P	% Si
1	Hallstattschwert . .	0,17 0,18	0,0075	0,01	0,04
2	Hallstattspeerspitze .	0,63	Spuren	0,045	0,046
3	Latène-Lanzenspitze .	0,532 0,105 0,263	0,019	0,05	0,255
4	Mittel-Latèenefibel . .	0,17 0,12	0,006	0,012	0,08
5	Ring	0,22 0,20	0,031	0,122	0,056
6	Ring	0,37 0,40	0,019	0,008	0,079
7	Kleinerer Ring. . .	0,51 0,48	Spuren	0,021	0,34
8	Gürtelschnalle . . .	0,54 0,38	Spuren	0,067	0,03
9	Werkzeugstück . .	0,80 0,89 0,91	0,0103	0,01	0,25
10	Bibracteeisen . . .	0,08 0,06	Spuren	0,092	0,095
11	Japanisches Schwert .	0,32 0,41	Spuren	0,023	0,071

Die von uns analysierten Eisenfunde unterscheiden sich von den durch *H. Braune* und *St. Krzyzankiewicz* untersuchten Objekten in vielen Fällen durch ihren geringen Schwefel- und Phosphorgehalt. Sie scheinen daher aus einem besseren Material geschmiedet worden zu sein. Auch die gut übereinstimmenden Kohlenstoffbestimmungen berechtigten uns zu dieser Annahme.

Um einen besseren Einblick in das bereits bekannte Analysenmaterial zu gewinnen, mögen zunächst die interessanten Resultate

der von *H. Braune* und *St. Krzyżankiewicz* ausgeführten Untersuchungen von Hallstatt- und La Tène-Eisen angeführt werden.

Analyse Nr.	Gegenstand	o/o C	o/o S	o/o P	o/o Si
1	Eisenstäbchen aus Castaneda .	0,14 0,28	0,012	0,057	0,08
2	Sichel aus Giubiasco	0,150 0,446 0,724	0,0090	0,149	0,033
3	Fragment einer Sichel	0,183 0,198 0,206	nicht bestimmt	0,038	0,038
4	Blechstücke einer Ciste	0,156 0,140 0,166	0,018	0,015	0,042
5	Henkelring einer Ciste	0 149 0,224 0,349	0,005	0,022	0,065
6	Bruchstück eines Armringes aus Tiefenau	0,060 0,063 0,066	0,011	0,117	0,021
7	Draht aus Cerinasca, etrus- kisches Grab	nicht bestimmt	0,094	0,037	0,168
8	Nagel aus einer gallo-römischen Fundsicht	0,070 0,137 0,369	0,014	0,300	0,031
9	Nagel aus Tiefenau	0,119 0,331 0,550	0,013	0,157	0,037

Unter diesen Analysen finden sich nun einige Stücke mit auffallend hohem Phosphor- und Schwefelgehalt. Diese Tatsache veranlasste *H. Rupe* zu der Annahme, dass das Material dieser Funde von den Urbewohnern der heutigen Schweiz aus einheimischen Eisenerzen gewonnen wurde. Er betrachtet diese Eisen als Produkte einer jüngeren eisenzeitlichen Stufe, im Gegensatz zu den phosphor- und schwefelarmen Stücken, die in einer älteren Zeit aus dem Süden im-

portiert wurden.¹¹⁾ Dort bezogen die Etrusker ihre Eisenerze ja aus den berühmten Minen der Insel Elba, wo der Roteisenstein als schön kristallisierter phosphor- und schwefelfreier Eisenglanz schon im grauen Altertum abgebaut wurde.

Da nach *H. Braune* das wegen seiner Reinheit so bevorzugte schwedische Holzkohlenroheisen, das bekanntlich aus den phosphorfreien Magneteisensteinerzen von Dannemara gewonnen wird, im Holzkohlenhochofen 0,01—0,02% Phosphor aufnimmt, ist es gewiss nicht befremdend, wenn wir in den Produkten der alten Etrusker, die doch sicherlich in Anbetracht ihres primitiven Schmelzprozesses einen bedeutend grösseren Kohlenbedarf benötigten, den Phosphor in geringen Mengen nachweisen können.

Dasselbe gilt auch vom Schwefel, der bei den damaligen niedrigen Temperaturen nur zum Teil in die Schlacken übergehen konnte. Auf Grund dieser Erwägungen wurden die auf der zweiten Tabelle aufgeführten Eisen Nr. 1, 6, 7 und 8 als einheimische Erzeugnisse der jüngeren Eisenzeit erklärt. Die Herkunft des Eisens der Analyse Nr. 5 konnte nicht sicher beurteilt werden, dagegen liessen die Analysen der Funde Nr. 2, 3, 4 und 9 ein sehr reines Eisen erkennen, das sicher aus toskanischen Erzen erhalten wurde.

Versuchen wir nunmehr den Ursprung des Analysenmaterials festzustellen, so kommen wir unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Fundgeschichte dieser Eisenproben zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Das *Hallstattschwert* wurde aus sehr kohlenstoffarmen und daher sehr weichem Eisen geschmiedet. Da auch sein Phosphor- und Schwefelgehalt sehr gering ist, wurde es sicher aus Etrurien eingeführt, wenn nicht die steiermärkischen Eisengruben schon damals abgebaut wurden. Da das dort gewonnene Eisen ebenfalls sehr rein ist, könnte in diesem Falle das Eisen aus Noricum stammen.¹²⁾

2. Auch die *Hallstattspeerspitze* besteht aus ganz vorzüglichem Material. Nach dem sehr hohen Kohlenstoffgehalt zu urteilen liegt hier unbedingt ein Stahl vor, entstanden durch häufiges Ausglühen im Kohlenfeuer und Aushämmern, wobei das Eisen allmählich Kohlenstoff aufnahm. Der etwas höhere Phosphorgehalt darf nicht befremden, da dies Element bei der nachträglichen Kohlung des Stückes sich anreicherte. Da das Silicium in der gleichen Menge wie

¹¹⁾ *H. Rupe*, Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Bd. XXI.

¹²⁾ Ganz unmöglich ist das nicht. *Beck* (Geschichte des Eisens I. 559) meint, dass das Alter der Eisenwerke in Noricum über die Zeit der Römerherrschaft hinausgehen dürfte. Norisches Eisen war längst berühmt, ehe die Römer die Provinz in Besitz nahmen.

in Nr. 1 auftritt, ging der Stahl gewiss aus demselben Materiale hervor.

3. Interessanten Aufschluss über die *La Tène-Lanzenspitze* erbrachte hier die Kohlenstoffanalyse. Nach dieser hat anscheinend der prähistorische Schmied versucht, das Eisen nachträglich in Stahl überzuführen. Während der innere Kern¹³⁾ nämlich nur 0,1 % C enthielt, war der mittlere Teil der Waffe bereits kohlenstoffreicher. An der Spitze aber war der Kohlenstoff beinahe bis zu der im weichen Stahl vorhandenen Menge angereichert. Demnach scheint die Spitze zwecks späterer Härtung nachträglich unter Holzkohle geglüht worden zu sein.

Durch seinen höheren Schwefel- und reichlichen Phosphorgehalt weicht das Material beträchtlich von den beiden Hallstatteisen ab, ebenso durch das reichlich vorkommende Silicium. Es handelt sich in diesem Falle wohl um ein einheimisches Produkt.

4. Ganz andere Verhältnisse treffen wir bei der *La Tène-Fibel* an. Mit Ausnahme des Siliciums gleicht ihr reines Eisen in der Zusammensetzung ganz dem Material des Hallstattschwertes. Sie wurde demnach vermutlich aus etruskischem Eisendraht geformt, und ist vielleicht das Werk eines Metallkünstlers des Südens.

5. Der Analysenbefund dieser Probe eines Ringes aus *La Tène* weicht durch den hohen Phosphorgehalt von den bisher erhaltenen Resultaten wesentlich ab. Daher konnte trotz des sehr weichen Materials der bereits oben beschriebene grosse Riss im inneren Eisenkern entstehen. Der Ring wurde also aus einem kaltbrüchigen Eisen geformt. Merkwürdigerweise war die Schweissstelle, die den Ring zu einem Ganzen verband, nicht aufzufinden. Das Eisen stammt sicher aus den Erzlagern nordwärts der Alpen.

6. Ebenfalls ein so vorzüglich zusammengeschmiedeter *Ring*. Nach dem höheren Kohlenstoffgehalt handelt es sich aber um ein zäheres Stück, das auch bedeutend weniger Phosphor enthält. Ebenso spricht der relativ niedrige Schwefelgehalt für ein ausgezeichnetes Schmiedeeisen. Sicher kein inländisches Material.

7. Das gleiche gilt für den *kleinen Ring*, der im Gegensatz zu den beiden anderen offen war. Abgesehen von dem hohen Siliciumgehalt wurde nach dem nur spurenhafte Auftreten des Schwefels und verhältnismässig geringem Phosphorgehalt ein sehr vorzügliches Eisen für die Herstellung des sehr gefälligen Stückes bevorzugt. Es macht fast den Eindruck, als ob absichtlich ein etwas zäheres Material

¹³⁾ Der innere Kern konnte vom Schaft aus für die Analyse angebohrt werden.

gewählt wurde. Könnte es sich doch nach dem höheren Kohlenstoffgehalt hier bereits um einen weichen importierten Stahl handeln.

8. *Gürtelschnalle*. Sie zeichnet sich durch ihren niedrigen Siliciumgehalt aus. Da auch von Schwefel nur Spuren gefunden wurden, wäre ihr Material sehr rein, wenn nicht der höhere Phosphorgehalt nachgewiesen worden wäre. Der höhere Kohlenstoffgehalt scheint die Härte der Blechteile sehr begünstigt zu haben. Auch dieses Stück werden die La Tène-Schmiede selbst angefertigt haben aus im eigenen Lande gefundenen Erzen.

9. Ein *Werkzeugstück*. Zweifelloes Stahl, dessen Güte noch durch den niedrigen Phosphorgehalt erhöht wird. Schwefel und Silicium kommen in denselben Mengen wie in Nr. 3 vor. Ein so vorzügliches Produkt konnte man in La Tène wahrscheinlich noch nicht aus eigenen Erzen erhalten. Also wohl Importware.

10. Das Eisenstück aus Bibracte ist ein ausserordentlich reines, sehr weiches Eisen, das schon seiner Fundgeschichte nach eine Ausnahmestellung einnimmt. Trotzdem unterscheidet es sich durch hohen Phosphor- und Siliciumgehalt bedeutend von dem reinen etruskischen Eisenfunde Nr. 1. Das reichliche Auftreten der beiden Elemente beruht wohl darauf, dass der Barren nur oberflächlich überschmiedet wurde. Seiner Bestimmung nach sollte er gewiss noch zu Schmiedearbeiten Verwendung finden. Wir kommen hier in eine Zeit, in welcher schon sicher nordwärts der Alpen eine blühende Eisenindustrie vorhanden war.

11. *Japanisches Schwert*. Auch die Japaner verarbeiteten schon in prähistorischen Zeiten vorzügliche Eisensorten. Der Analysenbefund des Schwertes beweist dies. Merkwürdigerweise scheint das Stück trotz des niedrigen Kohlenstoffgehaltes gehärtet zu sein. Über seine mutmassliche Herstellung soll im metallographischen Teil unserer Arbeit ebenfalls berichtet werden, in seiner Zusammensetzung steht es unserm La Tène-Eisen nahe.

Metallographischer Teil.

Lieferten auch die bisher ausgeführten Untersuchungen wichtige Anhaltspunkte für die chemische und archäologische Beurteilung der von uns beschriebenen vorgeschichtlichen Funde, so konnten doch die angewandten Methoden keinen genügenden Aufschluss über die Beschaffenheit ihres Materials und dessen Herstellungsweise geben. Und gerade die Erforschung der *Technik* der alten Metallkünstler erschien uns als der wichtigste Teil dieser Untersuchung.

Vor allem musste noch das eigenartige Auftreten des Kohlenstoffes im prähistorischen Eisen näher untersucht werden. Während

bei den meisten Eisenfunden in Anbetracht ihres reinen weichen Materials ein weit geringerer Kohlenstoffgehalt erwartet wurde, als tatsächlich die Analyse ergeben hatte, konnte bei einigen härteren, kohlenstoffreicheren Proben wie beim modernen Eisen ein stahlähnlicher Charakter angenommen werden. Letztere Erscheinung war aber wegen des hohen Alters der Funde unter Berücksichtigung ihrer primitiven Darstellungsweise nicht erwartet worden.

Derartige Feststellungen konnten nur mit Hilfe der Metallographie durchgeführt werden. Auch *St. Krzyzankiewicz* brachte in seiner Arbeit einige in siebenfacher Vergrösserung ausgeführte Photogramme, die die ungleichmässige Zusammensetzung der von ihm untersuchten Eisen erkennen liessen. Aber während damals die Metallographie sich noch in ihrer ersten Entwicklungsstufe befand, ist heute die neue Wissenschaft infolge ihrer hohen Entfaltung auf metallurgischem Gebiete von der grössten Bedeutung geworden. Besonders ihre mikroskopischen Prüfungsmethoden von erstarrten Legierungen sind derartig verbessert worden, dass wir nunmehr grossartige Aufschlüsse über das Kleingefüge von Eisenkohlenstoff- und Kupferlegierungen besitzen. Da jetzt die Metallurgie ohne ein gleichzeitiges metallographisches Studium ihrer Legierungen, zu denen wir ja auch das technische Eisen rechnen müssen, da es ja den Kohlenstoff aufzulösen vermag, nicht mehr denkbar ist, wird es gewiss angebracht sein, zunächst einen kurzen Überblick über ihre Entwicklung zu bringen.

Den ersten Versuch, die physikalischen Umwandlungen und Strukturänderungen, die das Eisen bei seiner Behandlung erfährt, zu ergründen, machte schon 1863 *Sorby*; doch erlangten seine Arbeiten keine besondere Würdigung. Erst als 1878 *Martens* unabhängig von *Sorby's* Arbeiten seine Untersuchungen veröffentlichte, wurden die Gelehrten auf die Metallographie aufmerksam, berührte sie doch die Gebiete der Physik, Kristallographie und Chemie. Um die Vervollkommnung der thermischen Analyse, welche die Messung der hohen Schmelztemperaturen von Metallen und Legierungen ermöglicht, erwarben sich *Le Chatelier* und *Roozeboom* hohe Verdienste. Letztere stellten ferner auf Grund der Löslichkeitskurven der Salzhydrate für die Legierungen ein Zustandsdiagramm auf, aus dem man deren Entstehungsgeschichte, sowie ihren fertigen Aufbau bei gewöhnlicher Temperatur entnehmen kann.

Neben *Le Chatelier*, dem wir ausser den wichtigsten Methoden der thermischen Analyse noch die mikroskopische Ausrüstung der Metallographie verdanken, widmeten sich dieser neuen Forschung der Franzose *Osmond*, die Engländer *Robert-Austin* und *Stead*. Von den

deutschen Forschern besitzen wir die metallographischen Lehrbücher von *Ruer*, *Guertler*, *Tamann* und *Behrens*.

Bevor wir jedoch zu diesen Prüfungen übergehen, sollen noch kurz die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Eisens berührt werden. Das Eisen hat bekanntlich im geschmolzenen Zustande die Fähigkeit, einen Teil des Kohlenstoffes, der zur Verhüttung der Erze notwendig war, aufzunehmen, wodurch es erst die für die technische Verwendung so nützlichen Eigenschaften erhält. Auch bei geringen Gewichtsmengen desselben kann sich die Sphäre dieses wichtigsten Fremdelementes im Eisen ausserordentlich erweitern. Ein Eisen mit 0,05—0,5⁰/₀ Kohlenstoffgehalt zeichnet sich durch Weichheit und Schweissbarkeit aus. Einen erhöhten Kohlenstoffgehalt von 0,6—1,5⁰/₀ weist der Stahl auf, dessen Härte bekanntlich durch Abschrecken bedeutend gesteigert werden kann.

Bis mit etwa 1,5⁰/₀ Kohlenstoff kann das Eisen bei Temperaturen bis gegen 1000⁰, wobei es sich nur im teigigen Zustande befindet, geschmiedet werden. Aber ein hoher Phosphor-, Schwefel- und Siliciumgehalt beeinträchtigen die Schmiedbarkeit des Eisens. Denn Schwefel und ebenso der Sauerstoff macht es in glühendem Zustande rotbrüchig, während Phosphor den Kaltbruch des Eisens verursacht. Ein ähnlicher schädlicher Einfluss tritt auch bei der Bearbeitung des Eisens unterhalb 350⁰ ein, da zwischen 250⁰ und 350⁰ ein Blabruch entstehen kann. Je kohlenstoffärmer und reiner nun ein Eisen ist, desto grösser ist seine Schweissbarkeit; letztere wird jedoch schon durch eine geringe Menge von Schwefel wieder aufgehoben.

In der neueren Zeit zieht man keine scharfe Grenze mehr zwischen Schmiedeeisen und Stahl, so dass auch kohlenstoffärmere Eisen unter letzterer Bezeichnung im Handel sind.

Ob man schon im Altertum in bewusster Weise den Stahl herzustellen verstand, wird noch sehr bezweifelt. Wahrscheinlich verdankten die in jenen Zeiten so berühmten chalybischen, lydischen und indischen Eisensorten ihre hervorragende Qualität von vornherein den vorzüglichen Eisenerzen, aus denen sie verhüttet worden waren. Wir sind der Ansicht, dass die vorgeschichtlichen Schmelzer jedenfalls nur Schmiedeeisen darstellen konnten. Zur Verhüttung des Eisens stand nur Holzkohle zur Verfügung, ein Verfahren, das bis zum Mittelalter allgemein üblich war und noch heute im waldreichen Schweden in Anwendung kommt.

Durch die in Ägypten, Nubien und Ostsudan ausgeführten Forschungsreisen von *Russeger* hat man über die älteste Art der Eisendarstellung Aufklärung erhalten können.¹⁴⁾ Wurde doch dabei

¹⁴⁾ *Beck*, Geschichte des Eisens Bd. I, S. 98.

festgestellt, dass im nördlichen Kordafan die Verhüttung des dort reichlich vorkommenden und leichtflüssigen Raseneisensteins noch in derselben primitiven Weise erfolgt, wie sie von den alten Ägyptern auf ihren Denkmälern geschildert wird.

In Kordafan wurden in kugelförmigen Sandlöchern unter Anwendung eines Blasebalges mit Holzkohle vermengte kleine Eisen-erzstückchen unter einem Haufen von Holzkohlen zu einem zusammengebackenen Erzkuchen und Schlackenstücken verarbeitet. Von letzteren wurden die reduziertes Eisen enthaltenden porösen Exemplare zusammen mit den Erzstücken in derselben Grube nochmals verhüttet, bis man eine graupige weisse Eisenmasse erhalten hatte. Diese wurde zerschlagen und die von der Schlacke befreiten Eisenstücke als brauchbares Eisen verwendet.

In ähnlicher Weise werden wohl auch die nördlich des Taurus wohnenden Chalyber, Moscher und Tiberaner ihr Eisen hergestellt haben, das an die Assyrer abgeliefert, bekanntlich von deren Königen in grossen Magazinen aufgestapelt wurde. Durch die wichtigen Ausgrabungen von *Victor Place* wurde in Khossabad ein derartiges ungeheueres Depot von Roheisenluppen aufgedeckt. Obwohl diese Eisenmasseln nach einer Untersuchung weiches schmiedbares Eisen waren, haben die Assyrer nach der Ansicht *Becks* auch den Stahl gekannt. Denn nur mit Stahlwerkzeugen konnte dieses Volk seine Skulpturen und Inschriften in den harten Basalt vom Mons Maius einmeisseln, den sie neben den leicht zu bearbeitenden Abarten für ihre Denkmäler bevorzugten.¹⁵⁾ Auch in Europa werden auf ähnlichen primitiven Herdfeuern die Eisenerze verhüttet worden sein. Auf Elba selbst wurden die Eisenerze nach *Diodor* nur zu Rohluppen verarbeitet, dagegen fand man Spuren von etruskischen Schmelzstätten in Popolonia und Gherodessa. Reste solcher prähistorischer Schmelzöfen hat man auch in den Gebieten der norischen Provinz, besonders aber in der Schweiz im Berner Jura gefunden. Dabei ist noch nicht aufgeklärt, ob in frühester Zeit auch schon durch Gebläse die Wirkung des natürlichen Luftzuges in den Öfen gesteigert werden konnte. In den durch den Berner Bergrat *Quiquerez* beschriebenen vorgeschichtlichen Herdöfen des Berner Juras wurden die Bohnerze jedenfalls nach der Art der Rennherde bei natürlichem Luftzug verhüttet. In die mit plastischem Ton ausgestrichenen Öfen führte bis zum Boden des Herdes von aussen ein nach innen verjüngter Kanal, während der Hohlraum des Ofens vom Boden schräg aufwärts steigend in einen etwa 2,5 m langen Schlot auslief. Die ganze aus 30 bis 40 cm starken Tonwänden bestehende Anlage wurde durch Steine gestützt

¹⁵⁾ Vergl. *Beck*, Geschichte des Eisens, Bd. I, S. 141.

und erhielt noch durch darüber geworfenes Erdreich einen sicheren Halt.¹⁶⁾

Die durch diesen direkten Prozess gewonnenen Eisenluppen mussten mit grosser Mühe und Ausdauer dichtgehämmert und gereinigt werden, bevor sie für Schmiedearbeiten Verwendung finden konnten. Immerhin müssen die alten Eisenleute ein gutes brauchbares Schweiss- und Schmiedeeisen schliesslich erhalten haben, das dem durch den in waldreichen Gegenden noch angewandten Frischprozess gewonnenen modernen Produkte an Güte nicht viel nachkam.

Dieser moderne Frischprozess konnte sich erst entwickeln, als man dazu überging, die im Schachtofen erhaltenen Luppen zerkleinert nochmals unter Windzufuhr einem Feuer auszusetzen, um eine Entkohlung des Eisens zu erreichen. Auf die indirekte Darstellung des Schmiedeeisens folgte dann im Mittelalter die Umwandlung desselben in Stahl.

Da sowohl im modernen Frisch- als auch im vorgeschichtlichen Schmiedeeisenprozess das Metall nur in einem teigigen Zustande erhalten wurde, ist dem Kohlenstoff keine Möglichkeit gegeben, sich vollständig im Eisen aufzulösen. Die kohlenstoffreicheren Partien durchziehen das Schmiedeeisen, besonders nach der Verarbeitung, bandförmig, ganz im Gegensatz zum modernen Gusseisen, das ja den Kohlenstoff vollständig aufnehmen kann.

Gusseisen konnte erst im 15. Jahrhundert rationell hergestellt werden, als man in den bereits sehr hohen Stücköfen auch mit Holzkohle derartig hohe Temperaturen zu erreichen vermochte, dass alles Roheisen verflüssigt wurde. In diesem Zustande des Eisens werden seine Fremdelemente gleichmässig verteilt. Nur Phosphor und Schwefel haben das Bestreben, sich bei dem in den Coquillen erfolgenden Abkühlen des Eisens in dessen Kernzone anzureichern. Sie bilden die für das Flusseisen so typischen Seigerungsstellen.

Durch geeignete Ätzung von Eisenproben kann schon mit blossen Auge das verschiedenartige Gefüge dieser beiden Eisensorten erkannt werden, wodurch es möglich ist, die Beschaffenheit eines Eisens und die Art seiner Herstellung sicher zu erkennen. Während wir so beim Schmiedeeisen die einzelnen Schweisslinien, die es als kohlenstoffreichere Stellen bandförmig durchziehen, wahrnehmen, treffen wir im Schweisstahl mehr ein eigentümlich flammendes schwarzes Gefüge an, wie es sich als wellenförmige Struktur auf den berühmten Damaszenerklingen vorfindet. Im Flusseisen dagegen werden wir die Seigerungserscheinungen als dunkle runde Partien antreffen.

¹⁶⁾ Heierli, Urgeschichte S. 323; H. Rupe, Aus der Urgeschichte des Eisens.

Doch nicht nur über die Herstellungsweise und die Materialverschiebungen des Eisens kann uns eine metallographische Untersuchung Aufschluss geben, ihre mikroskopischen Methoden gestatten auch den Gefügebau des Eisens zu erkennen. Dessen Strukturelemente sollen daher zunächst kurz beschrieben werden.

Der *Ferrit* ist der weiche Hauptbestandteil des kohlenstoffarmen reinen Eisens. Er tritt nach der Ätzung in Polyedern auf, die dadurch entstehen, dass seine Körner sich gegenseitig in ihrem Wachstum beengen.

Cementit ist die chemische Verbindung des Eisens mit dem Kohlenstoff von der Formel Fe_3C . Es ist der härteste Bestandteil im Eisen, wird daher durch Ätzmittel nicht angegriffen. Ist der Kohlenstoffgehalt bedeutend höher, so tritt bei gleichzeitiger Anreicherung von Silicium eine teilweise Abscheidung des Kohlenstoffes als Graphit oder Temperkohle auf. Dieser Fall ereignet sich im grauen Roheisen und Gusseisen, während im weissen Roheisen im Cementit Perlit vorhanden ist.

Auch die *Perlitkristalle* sind härter als der Ferrit. Sie weisen nach der Ätzung einen braunen oft perlmutterähnlichen Glanz auf. Als eutektoidische Mischung von Cementit und Perlit treten sie in langsam abgekühlten kohlenstoffreicheren Eisensorten auf. Während der Perlit in derartig abgekühlten Stahlsorten in Lamellen sich vorfindet, erscheint er nach langem Anlassen gekörnt von Ferritflächen eingeschlossen.

Wird die durch langsame Abkühlung bedingte regelmässige Lagerung der Perlitkristalle gestört, zum Beispiel durch das Ablöschen des auf Rotglut erhitzten Stahles, so gehen sie in ein nadelförmiges Gefüge über, das nach seinem Entdecker als *Martensit* bezeichnet wird. Es ist der härteste Bestandteil der abgeschreckten Kohlenstoffstähle. Im Gegensatz zum Cementit, dessen Flächen auch auf den mit alkoholischer Salzsäure behandelten Schliffproben stets spiegelblank erscheinen, wird er von jenem Ätzmittel verschieden stark angegriffen. Bei vollkommener Unterkühlung von Stahlproben bis mit etwa 2% Kohlenstoffgehalt, soll das Material fast eine feste Lösung von Eisenkarbid in γ -Eisen vorstellen.

In der letzteren allotropen Modifikation befindet sich das Eisen bekanntlich bei der Erstarrung aus seinem flüssigen Zustande. Bei langsamer Abkühlung des γ -Eisens geht es bei etwa 910° in die β -, und schliesslich gegen 780° in die magnetische α -Modifikation über.

Da die Umwandlung des Eisens bei diesen Temperaturen unter Freiwerden von Wärme erfolgt, die eine vorübergehende Verzögerung der fortschreitenden Abkühlung verursacht, wurden diese Temperaturgrade als Haltepunkte bezeichnet.

Ausser den bereits angeführten Gefügeteilen kennt man noch *Austenit*, *Troostit*, *Osmondit*, *Sorbit* und *Ledeburit* im Gefügebau der höheren Kohlenstofflegierungen. Es sind meistens Übergangsbestandteile zwischen Martensit und Perlit, die wir nur erwähnen wollen, da sie für unsere Untersuchungen nicht in Betracht kommen. Nur der *Troostit* hat hier für uns insofern Interesse, als sich seine dem Martensit ähnelnde Struktur von harten, durch Pikrinsäure sich braunfärbenden Körnern beim Ablöschen von Stählen in weniger schroff wirkenden Flüssigkeiten, wie zum Beispiel in einem Ölbad, bilden sollen.¹⁷⁾

Durch die thermische Analyse und auf Grund der Haltepunktsbestimmungen wurde nun gefunden, dass die Gefügezustände der Eisenkohlenstofflegierungen bei langsamer Abkühlung innerhalb bestimmter Temperaturen stabil sind, wie der fachmännische Ausdruck lautet. Durch plötzliche Abkühlung gestört, nimmt aber dieser Zustand gerade die entgegengesetzten Eigenschaften an, besitzt doch in diesem Stadium das Gefüge eines Stahles eine so auffallend hohe Empfindlichkeit, dass schon bei Anlasstemperaturen von 230—250° die Wirkung des Abschreckens teilweise aufgehoben wird, indem das Gefüge bestrebt ist, in den der jeweiligen Temperatur entsprechenden Zustand des langsam abgekühlten Eisens wieder überzugehen.

Das Zustandsdiagramm der Eisenkohlenstofflegierungen sieht ähnlich aus wie das einer Eiskochsalzlösung.¹⁸⁾ Der Aufbau solcher Legierungen konnte durch die graphische Beobachtung der Umwandlungstemperaturen ihrer Strukturelemente innerhalb 1000 und 600° erklärt werden, indem man die Temperaturen auf eine Ordinatenachse, ihren Kohlenstoffgehalt dagegen auf eine Abszissenachse eintrug. Innerhalb der Temperaturen von 1000 bis 700° herrscht der martensitische Zustand, aus dem sich bei Eisensorten bis mit 0,95% Kohlenstoff von etwa 900° an je nach dem Prozentgehalt des jeweiligen Kohlenstoffgehaltes Ferritkristalle ausscheiden, während die kohlenstoffreicheren Legierungen mit 0,95—1,6% zwischen 1000 und 700° Cementit in der festen martensitischen Mutterlauge bilden. Unterhalb 700° geht aber der martensitische Zustand bei 0,95% Kohlenstoff in den festen perlitischen Zustand über, der bei weniger Kohlenstoffgehalt Ferrit, im andern Falle Cementit enthält. Diese für das

¹⁷⁾ S. B. Dessau, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierungen. Braunschweig 1910.

¹⁸⁾ Es soll hier nur das Zustandsdiagramm beschrieben werden, das für unsere Eisenerze in Betracht kommt. In den eigentlichen Diagrammen sind die Gefügezustände der Eisenkohlenstofflegierungen von 0—6% C innerhalb der Temperaturen von 1505—400° berücksichtigt; vergl. Desch-Caspari, Metallographie. S. 214, und Tammann, Lehrbuch der Metallographie, S. 250.

System Eisenkohlenstoffe so charakteristische Erscheinung wurde gleichfalls als Eutektikum angenommen. Denn ebenso wie in der eutektischen 23 % Kochsalzlösung, je nach der Konzentration Eis- oder Kochsalzkrystalle eingeschlossen wurden, finden wir im eutektoiden perlitischen Zustand des Eisens zwischen 700 und 600° bis 0,95 % Kohlenstoff Ferritkristalle, in kohlenstoffreicheren Eisensorten dagegen Cementit vertreten.

Als die zum Abschrecken geeignetste Temperatur des Stahles — Werkzeugstähle können nebenbei bemerkt bis 1,8% Kohlenstoff enthalten — wurde ein Erhitzen auf 800° gefunden. Je rascher die Abkühlung erfolgt, desto dichter werden die Eisenkarbidnadeln sich bilden und so einen günstigen Einfluss auf die Härte ausüben. Wie schon erwähnt, wird letztere durch Erhitzen wieder teilweise aufgehoben. Doch auch diese für die Brauchbarkeit des Stahles so nachteiligen Eigenschaften hat man mit Hilfe des Zustandsdiagrammes überwinden können, indem man durch die Beobachtung der Umwandlungstemperaturen des Aufbaues der nickel-, chrom-, wolfram- oder vanadinhaltigen Eisensorten beweisen konnte, dass ihre Übergangstemperaturen zwischen martensitischem und perlitischem Zustand weit unter 700° zu liegen kommen. Dadurch gelang es, die vorzüglichen modernen Spezialstähle für Werkzeuge und Maschinenteile herzustellen, die auch trotz der bei starker Beanspruchung eintretenden Erwärmung ihren martensitischen Zustand behalten können.

Geht schon hieraus die ungeheure Bedeutung der Metallographie für die moderne Eisenindustrie hervor, so wird uns andererseits auch ihre wichtige Rolle als Ergänzung der chemischen Analyse verständlich. Denn erst durch den metallographischen Befund ist es dem Chemiker möglich, die richtige Auswahl seines Analysenmaterials zu treffen. Gibt ihm doch das mikroskopische Bild Aufschluss über den annähernden Kohlenstoffgehalt des Eisens, über Anreicherungsstellen von Phosphor und Schwefel in Flusseisenproben und über das Auftreten von Schlackeneinschlüssen, durch deren Verschiedenheit zugleich eine Unterscheidung des Schweiss- von Flusseisen möglich ist.

Während im Schmiedeeisen die Zusammenschweissung des Materials beurteilt werden kann, lassen die Seigerungsstellen je nach ihrem Auftreten eine Beurteilung des Flusseisens zu. Durch die Ätzung von Tempergussproben erhalten wir ferner Auskunft, ob die Entkohlung des weissen Roheisens richtig gelungen ist, im cementierten Eisen aber werden wir den Verlauf der Kohlung des ursprünglich kohlenstoffarmen Eisens begutachten können.

Einen Einblick in die metallographische Erforschung der modernen Stahlsorten gewinnen wir am besten durch den von Prof. *Strauss* in Bonn anlässlich der Hauptversammlung des Vereins

Deutscher Chemiker im Sommer 1914 gehaltenen Vortrag,¹⁹⁾ während *Martens* im II. Teil seiner Baumaterialienkunde über die Materialbeurteilung der verschiedenen Eisensorten wohl am eingehendsten unterrichtet. Prof. *Heyn* vergleicht darin in seiner Einleitung die Gefügebilder der geätzten Schliffproben mit Urkunden, die über das Entstehen und die Art der Behandlung des Eisens berichten. Wir möchten diese Bezeichnung auch für unsere metallographischen Aufnahmen anwenden, durch die wir eine Urkunde über die Technik und das Material der vor mehr als 2000 Jahren lebenden Schmiede und Bronzegießer im folgenden Teil unserer Untersuchungen vorlegen möchten.

Metallographische Beobachtung der Eisenfunde.²⁰⁾

Für die Untersuchung wurden 10—15 mm dicke Scheiben mit der Metallsäge quer zur Längsrichtung von den betreffenden Stücken abgeschnitten. Das Schleifen der einzelnen Proben erfolgte auf mit Schmirgelpapier beklebten Holzscheiben, wobei der Schliff durch einen in einer eisernen Führung befindlichen Halter behutsam dem Schleifmaterial genähert wurde. Letzteres bestand aus sechs verschiedenen Körnungen. Von der gröbsten Körnung wurde allmählich bis zum feinsten Korn „000“ übergegangen.

Die Schliffe wurden makroskopisch und mikroskopisch untersucht. Für die makroskopische Prüfung wurden die Schleifproben mit einer Kupferammoniumchloridlösung von der Verdünnung 1 : 12 behandelt, um schon mit unbewaffnetem Auge Aufschluss über das Material zu erhalten. Die Ätzdauer erstreckte sich genau auf 60 Sekunden, worauf der sich auf dem Schliffe bildende Kupferniederschlag im fließenden Wasser mit einem Wattebausch entfernt, und der Schliff sofort durch Betupfen mit Alkohol getrocknet wurde.

Für die mikroskopische Prüfung diente als Ätzmittel eine Lösung von 1 cem Salzsäure vom spez. Gewichte 1,19 in 100 cem absolutem Alkohol. Die Ätzdauer schwankte hier zwischen 3 und 15 Minuten. Die Beobachtung und mikrophotographische Aufnahme der Schliffe wurde im Laboratorium für angewandte Chemie des Herrn Prof. Dr. *H. Kreis* ausgeführt, welcher den einen von uns in liebenswürdigster Weise in die mikrophotographische Praxis einführte.

¹⁹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1914. Bd. I. S. 633: *B. Strauss*, Mikroskopische Stahluntersuchung.

²⁰⁾ Unter teilweiser Benutzung von *E. Heyn* und *E. Borner*, Metallographie, Sammlung Götschen 1909; *E. Preuss*, Die praktische Nutzenanwendung der Prüfung des Eisens, Berlin 1913, und *Desch-Caspari*, Metallographie.

Zwecks der metallographischen Untersuchung mussten die geätzten Flächen der Proben genau senkrecht zur optischen Achse des Mikroskopes zu stehen kommen. Dies wurde, da uns bei der einfachen mikroskopischen Ausrüstung kein justierbarer Objektisch zur Verfügung stand, durch eine ebenso einfache wie praktische Einrichtung nach *Stead*²¹⁾ erreicht, die es ermöglicht, die Schliffflächen genau parallel zum Objektträger zu bringen. Die Schliffproben wurden mit der geätzten Fläche nach unten auf eine Glasplatte (Objektträger) gelegt. Nachdem auf die Rückseite eine kleine Menge Plasticin gebracht worden war, wurde ein passender Messingring mit genau parallel geschliffenen Rändern darüber gelegt. Darauf wurde ein zweites Objektträgerglas behutsam auf die Plasticinmasse gedrückt, bis seine Fläche die parallelen Ränder des Ringes gleichmässig berührten, wobei der Objektträger mit der anhaftenden Probe umgekehrt auf den Mikroskoptisch gebracht wurde.

Bei schwacher Vergrößerung erfolgte die Beobachtung der Schliffe durch Beleuchtung mittelst eines Planparallelglases, das in einem Halter im Winkel von 45° unter dem Objektiv des Mikroskopes befestigt war.

Für stärkere Vergrößerungen wurde ein Vertikalilluminator nach Zeiss mit kurzgefasstem Objektiv, über dem sich ein total reflektierendes Prisma im Tubus befand, gebraucht. Mit den Huygen'schen Okularen 1, 2 und 4 und dem Objektiv C wurden 100-, 125- und 222-fache Vergrößerungen erreicht. Die Entfernung zwischen Objektiv und Okular betrug während der Beobachtung 190 mm.

Während für die flüchtige direkte Beobachtung, zum Beispiel zur Kontrolle der Ätzwirkung, eine kleine Glühlampe in entsprechender Anordnung als Lichtquelle genügte, musste für die Mikrophotographie hingegen zur Verwendung des elektrischen Lichtbogens in Form einer Liliputbogenlampe nach Leitz mit verstellbarer Beleuchtungslinse gegriffen werden.

Ein kleines Wassergefäß zur Absorption der Wärmestrahlen, Mattscheiben und Irisblende, sowie Lichtfilter auf einer kleinen optischen Bank zentriert, wurden dabei vorgeschaltet. Ihre Anordnung erfolgte nach den von *H. Desch* gemachten Angaben.

Bei Anwendung des Zeissilluminators wurden ausserdem noch zur Ablenkung der Randstrahlen zwischen Objektiv und Prisma Blenden verschiedenen Durchmessers eingeschoben.

²¹⁾ Vergl. *Desch-Caspari*, Metallographie, S. 94.

Während für die subjektive Beobachtung sowie für die Aufnahmen der makroskopischen Gefügebilder an Stelle eines Farbfilters eine Mattscheibe genügte, musste für die Mikrophotographie zur Erreichung eines monochromatischen Lichtes eine in einer Küvette befindliche Kaliumbichromatlösung in den Lichtstrahl eingeschaltet werden. Auch mit einem grünen Farbfilter wurde erfolgreich gearbeitet.

Die photographischen Aufnahmen wurden mit einer an einer Stahlsäule befestigten und daran verschiebbaren Vertikalkamera im Dunkelzimmer ausgeführt. Für die makroskopischen Bilder befand sich das in einem Tubus durch Mikrometerschraube verstellbare Objektiv direkt an der Kamera. Als Plattenmaterial kamen hierbei Trockenplatten von Lumière-blau in Anwendung. Ihre Belichtungsdauer variierte bei Vorlage der Mattscheiben zwischen 3 und 5 Minuten.

Für die stärkeren Vergrösserungen erfolgten die Aufnahmen durch ein Mikroskop von Zeiss hindurch, das auf justierbaren Stellschrauben auf dem Fuss des Statives ruhend, durch eine unstarre Verbindung eines lichtdichten Messingverschlusses mit der Kamera verbunden wurde. In den Hohlraum einer auf dem Objektivbrettchen des Apparates befestigten doppelwandigen Messinghülse wurde ein einfaches Messingrohr, dessen mit Samt abgedichteter Boden durch das Okular auf dem Tubus des Mikroskopes festgehalten wurde, durch behutsames Herablassen des Balges geschoben. Darauf fand durch eine Justierung der unter dem Fuss des Mikroskopes befindlichen Stellschrauben die parallele Einstellung des mit Kreuztischbewegung ausgerüsteten Objektisches zur Einstellung der Kamera statt. Die zunächst ohne Apparat bewirkte Einstellung des Bildes wurde nach dem Aufsetzen der Kamera mit Hilfe einer Einstellupe durch die Mikrometerschraube des Objektisches endgiltig vollzogen.

Die linearen Vergrösserungen, durch die verschiedenen Okulare hervorgerufen, wurden durch die photographische Aufnahme eines Objektmikrometers festgestellt.

Als Plattenmaterial wurden für die Mikroaufnahmen neben Silbereosin- besonders die orthochromatischen Perutz-Peroxantoplaten mit gutem Erfolge verwendet. Ihre Belichtungszeit hing von der Natur der Schiffe und von dem Gebrauch der FarbfILTER, Mattscheiben und der Grösse der Blenden ab, die zur Erlangung eines klaren Bildes je nach Bedarf eingeschaltet werden mussten. Sie lag ungefähr zwischen 5 und 15 Minuten. Als Entwickler wurde Metol-Hydrochinon mit gutem Erfolge benutzt.

Ausführung der metallographischen Untersuchung nebst speziellen Notizen zu den einzelnen Aufnahmen.²²⁾

I. Hallstattschwert.

Die ganze Unvollkommenheit, der ganze primitive Zustand in der ersten Jugend der Eisentechnik der Hallstattzeit, zeigt sich hier wieder wie in dem in der Dissertation von *St. Krzyżankiewicz* beschriebenen Eisenstück von Castaneda. Immerhin können wir trotzdem dieser alten Eisentechnik unsere Bewunderung nicht versagen. Denn wenn auch die Kunst des Verhüttens auf einer sehr niedrigen Stufe stand, so war die Kunst des Schmiedens schon sehr hoch entwickelt. Da es den Schmieden damals nicht möglich war, aus den Rennfeuerherden grosse homogene Stücke zu erhalten, so wurde das Schwert aus lauter einzelnen dünnen, nur wenige Millimeter dicken drahtartigen Barren geschmiedet, welche durch längeres Hämmern mit einander verschweisst wurden. Das Schwert war einschneidig, und in sehr hübscher Weise lassen sich auf der Photographie (Fig. 1) die einzelnen parallel zu einander laufenden Schweisslinien erkennen. Durch Hämmern wurde der Rücken des Schwertes abgeflacht, denn man sieht deutlich, wie die Schweiss-



Fig. 1.



Fig. 2.

²²⁾ Herrn Professor Dr. A. Bernoulli sagen wir auch an dieser Stelle herzlichen Dank für freundliche Mithilfe bei der Beurteilung der metallographischen Aufnahmen.

linien nach beiden Seiten auseinander getrieben worden sind. Ferner sind dunkle Schlackeneinschlüsse und in der Mitte des Bildes ein Riss infolge schlechter Verschweissung sehr gut sichtbar. Das ganze gibt ein äusserst klares, schönes Bild von dem Stande der Schmiedekunst der Hallstattleute.

Mikroskopische Prüfung: Beobachtung des Schliffes bei 100facher Vergrösserung. Ätzmittel: Salzsäurealkohol, Einwirkung etwa 6 Minuten.

Schliff gelb gefärbt, von bläulich hindurchschimmernden Linien unterbrochen, die an einzelnen Stellen stärker werden. In der Nähe des Schwertrückens grosse dunkle Perlit- und hellere Ferritkristalle,

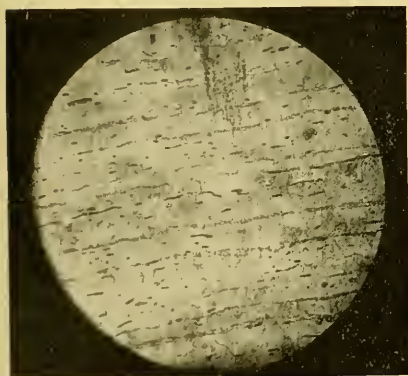


Fig. 3.



Fig. 4.

letztere aber sonst in überwiegender Anzahl vorhanden. Ferrit erscheint infolge längerer Ätzung gelb gefärbt.

Das Stück muss unterhalb 700° mechanisch bearbeitet worden sein, da die Kristallstreckung deutlich wahrnehmbar ist (vgl. Lichtbild 3). Ferner Beobachtung von Schweisschlacke.

Lichtbild 2 zeigt bei 100facher Vergrösserung die Materialverschiebung am Rücken der Klinge. Die dunklen Partien sind dunkelbraune Perlitkristalle, während der Ferrit gelblich gefärbt vorherrscht. Wegen der Grösse der Kristalle kann eine sehr langsame Abkühlung des Eisens angenommen werden.

Aufnahme 3 stellt eine Stelle aus der Mitte dar. Streckung der Kristalle. Gefüge ähnelt demjenigen des kaltgewalzten Flusseisens, von diesem aber wegen der vorhandenen Schweisseisenschlacke unterscheidbar.

Auf Bild 4 ist in der Mitte die Schlacke mit Einsprenglingen gut zu erkennen. Typisch für Schweisseisen!

II. Hallstattspeerspitze.

Makroskopische Prüfung: Beim Durchsägen des Stückes erwies sich die Randzone als sehr hart, während der mittlere Kern bedeutend weicher war und mit dem Messer geritzt werden konnte. Auf dem Schliff war ein ganz feiner kleiner Riss sichtbar. Das durch das Kupferammoniumchlorid hervorgerufene Gefügebild hat ein ganz anderes Aussehen, als das des vorher untersuchten Schweisseisens. Seine dunklen Partien deuten eher auf Seigerungsstellen von Flusseisen hin, das aber die Alten nicht kannten. Immerhin besteht



Fig. 5.

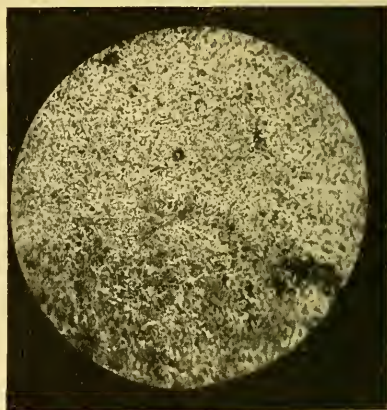


Fig. 6.

das Stück aus einem einheitlichen Kern, über den anscheinend das Blatt der Speerspitze geschweisst worden war. Wenigstens lassen die an den Rändern sitzenden, von dem Kern durch eine Schweisslinie sich deutlich abhebenden kleinen Eisenteilchen darauf schliessen (Fig. 5).

Mikroskopische Prüfung: Nach einer Ätzung von 3 Minuten Auftreten von Ferrit und dunklem Perlit. In der Mitte des Schliffes erschien das Gefüge dunkler als an den Rändern, die teilweise helle unangegriffene Partien aufweisen. Ferner Auftreten von schwarzen runden Punkten an einigen Stellen in der Nähe der Randzone. In den mittleren Partien des Schliffes wurde ein ausserordentliches feines Gefüge beobachtet. Schlackeneinschlüsse konnten nicht sicher festgestellt werden, es ist aber anzunehmen, dass die dunklen

Stellen im Gefüge von durch das Schleifen herausgerissener Schlacke herrühren.

Auf Lichtbild 6 ist das feine nadelige Gefüge, wie es dem Martensit eigentümlich ist, gut erkennbar. Seine charakteristische Struktur, die sich trotz des hohen Alters nicht verändert hat, beweist, dass das Eisen durch Abschrecken gehärtet worden ist.

Lichtbild 7 zeigt das Gefüge der Randzone links von den dunklen Partien, welche die makroskopische Prüfung ergab. An dieser Stelle, die keine hellere Randzone hatte, zeigt das Gefügebild eine gröbere Struktur. Diese lässt erkennen, dass das Material bedeutend kohlenstoffreicher ist als das des weichen Hallstattschwertes. Die dunklen Stellen sind wahrscheinlich durch ausgebrochene Schlackenstückchen entstanden. Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. *Bernoulli* war dieses Eisen viel leichter härtbar als das vorhergehende Stück, da infolge des relativ hohen Kohlenstoffgehaltes der Umwandlungspunkt Martensit, Ferrit und Perlit viel niedriger als bei Probe 1 liegt.

III.

Mittel-La Tène-Lanzenspitze.

Makroskopische Prüfung: Nach der üblichen Ätzung waren die einzelnen Lagen, aus denen die Spitze zusammengesweisst wurde, zu erkennen. Auch hier wurden wie beim ersten Eisenfund beim Frischprozess die ein-

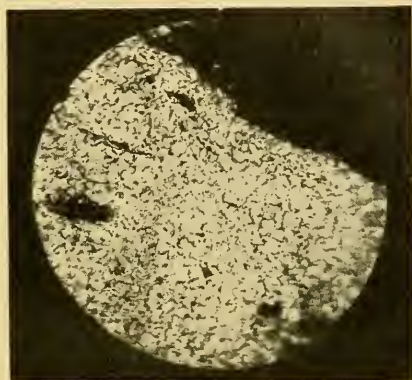


Fig. 7.



Fig. 8.

zelen Luppen anscheinend vor dem entkohlenden Einfluss des Sauerstoffes geschützt. Es erscheinen daher diese kohlenstoffreicheren Stellen als breite dunkle Linien zwischen dem zusammengeschweissten Material, wodurch dessen Bearbeitungsweise so gut sichtbar wurde. Schon bei dieser schwachen Vergrößerung konnte das Auftreten von Schlacken beobachtet werden. Der Umstand, dass der innere Kern nach der Analyse viel geringeren Kohlenstoffgehalt aufwies, 0,1 % gegen 0,53 % in der Randzone, deutet darauf hin, dass ein zäheres, besseres Material auf den weichen Eisenkern geschweisst und mit ihm zusammen zum Blatt ausgereckt und geschmiedet wurde. Während bei der Hallstattspeerspitze die Mittelrippen im Querschnitt sich symmetrisch gegenüberstanden, hat hier eine beträchtliche Verschiebung des Materials durch Hämmern stattgefunden (Fig. 8).

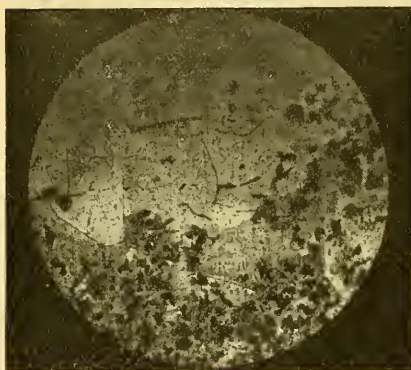


Fig. 9.

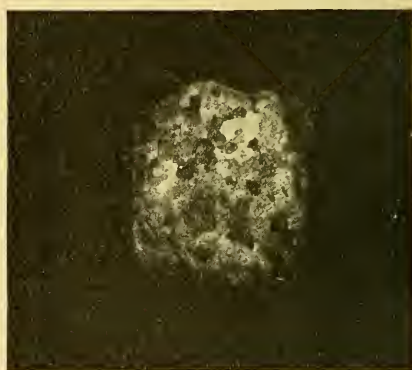


Fig. 10.

Mikroskopische Prüfung: Bei hundertfacher Vergrößerung wurden nach der Ätzung grosse Flächen von reinem Ferrit von polyedrischer Körnung beobachtet. Da die würfelige Struktur bei siliciumhaltigem Eisen besonders gut sichtbar werden soll, wäre diese Erscheinung auf den verhältnismässig hohen Siliciumgehalt — er betrug 0,25 % — zurückzuführen.

Daneben konnten einzelne Partien grosser dunkler Perlitkristalle, die in den durch die makroskopische Prüfung erschienenen dunklen Linien ganze Nester bildeten, festgestellt werden. Letztere könnten eher mit Temperkohle verglichen werden, deren Nachweis jedoch wegen Mangel einer erheblich stärkeren Vergrößerung nicht erbracht werden konnte.

Da im Gefügebild weder Martensit noch Troostit konstatiert werden konnten, ist die Waffe sicher nicht durch Abschrecken gehärtet worden.

Neben kleinen Schlackeneinschlüssen zeigt Lichtbild 9 eine Übergangsstelle zwischen den grossen Ferritflächen und den kohlenstoffreicheren Partien. Leider gelang es uns nicht, die beschriebenen Waben des Ferrits auf der photographischen Platte festzuhalten, immerhin sind wenigstens die reinen Ferritflächen gut sichtbar. Auch in diesem Gefüge wurden kleinere Risse beobachtet. Nach der Grösse der Kristallkörner scheint das Eisen unterhalb 700° nach erfolgter langsamer Abkühlung geschmiedet worden zu sein.

Aus den Photographien ist der Fortschritt der La Tène-Zeit gegenüber der Hallstattzeit deutlich zu ersehen. Konnten doch nun bedeutend stärkere Luppen verarbeitet werden.

IV. Mittel-La Tène-Fibel.

Makroskopische Prüfung: Zunächst wurde der Bügel mit dem Bruchteil des Schlussstückes der Nadelrinne angeschliffen, um festzustellen, ob letzterer durch Verschweissung mit jenen verbunden worden war. Hierbei löste sich das betreffende Stück vom Bügel los, wobei es sich zeigte, dass das Schlussstück am Ende in ein breites Band ausgeschmiedet nach Art der Herstellung der Mittel-La Tène-Fibeln um den eigens dazu verdickten mittleren Teil des Bügels gewunden worden war. Der innere Teil des verstärkten Bügels wurde zu diesem Zwecke flach gehämmert. Die in der Randzone auftretende Streckung der Kristalle, die auf



Fig. 11.

dem Bild Nr. 11 deutlich wahrnehmbar ist, lässt diesen Vorgang erkennen. Nach dem vergrößerten Querschnitt der Nadel wurde die Fibel aus einem vierkantigen Eisendraht hergestellt, in dessen Eisenkern aber eine durch Bearbeitung bedingte Materialverschiebung nicht beobachtet werden konnte (vgl. die Aufnahme 11).

Dagegen zeigte sich im Gefüge der Spirale eine durch ihre Wicklung verursachte Streckung der Kristalle. Auf einem Längsschnitt der Spiralfeder wurde letztere Veränderung festgestellt.

War schon auf diesen Schlifffen eine gröbere Struktur des reinen kohlenstoffarmen Eisens zu erkennen, so treten in Fig. 10 nach erfolgter Ätzung mit Kupferammoniumchlorid schon bei 11facher Vergrößerung ausserordentlich grosse Ferrit- und Perlitkristalle

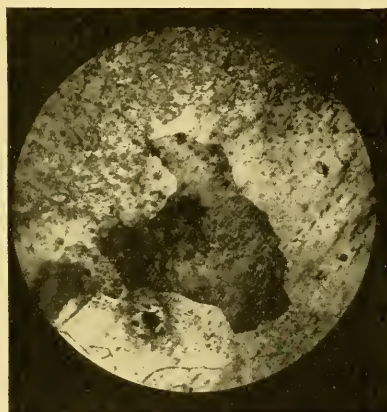


Fig. 12.



Fig. 13.

auf, die bei 100facher Vergrößerung geradezu ins riesenhafte anwachsen.

Mikroskopische Prüfung: Das eigenartige Gefüge von Fig. 12 wurde durch 6 Minuten langes Ätzen mit alkoholischer Salzsäure erhalten. Neben den ungeheueren Kristallbildungen sind über der ganzen Schlifffläche kleine dunkle Punkte verteilt; anscheinend körniger Perlit, der nebenbei bemerkt auch in sehr langsam angelassenen Stählen angetroffen wird. Schlackeneinschlüsse konnten auf diesem Schliffe ebenfalls nicht positiv nachgewiesen werden, eventuell rührt die grosse, runde, dunkle, hellumränderte Partie von herausgebrochener Schlacke her.

Das Gefüge gleicht dem eines bei höherer Temperatur durch längere Zeit hindurch erhitzten Eisens. Durch andauerndes Erhitzen zwischen 700 und 800° zeigt zum Beispiel Flusseisen nach dem Ätzen

ein ebensolches grobes Gefüge, ohne dass dabei eine Sprödigkeit des Materials eintritt. *E. Preuss*²³⁾ hat so nach 36stündigem Erhitzen von modernen Eisenproben im Hempel'schen Glühofen ganz ähnliche Resultate erhalten. Dabei wurde interessanterweise beobachtet, dass Wachsen der Kristalle unter anderem auch von der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Eisens abhängt, da das Gefüge verschiedener Eisensorten trotz der gleichen Erwärmungsdauer und des gleichen Erwärmungsgrades nach dem Ätzen bei Anwendung der gleichen Vergrößerung auffallende Abweichungen im Wachstum der Kristalle aufwies.

Nach Ansicht von Herrn Prof. *Bernoulli* scheint alles Eisen von Schmucksachen und dergleichen Gegenständen durch Anlassen

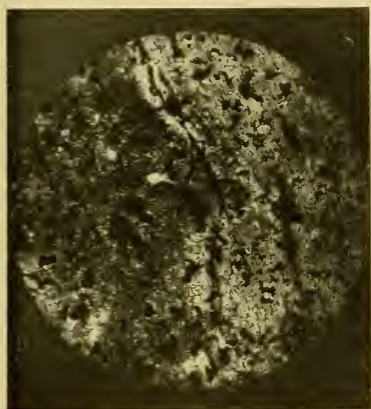


Fig. 14.

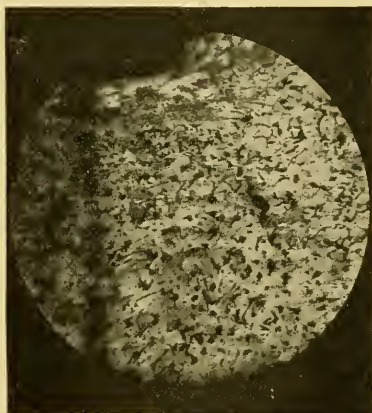


Fig. 15.

absichtlich weich gemacht worden zu sein. Wir gehen daher nicht wohl fehl, anzunehmen, dass das Material der Fibel vielleicht durch tagelanges Glühen einen ähnlichen Prozess durchgemacht hat. Der etwas erhöhte Siliciumgehalt scheint die Festigkeit des kohlenstoffarmen Eisens begünstigt zu haben. Auch dieses Bild zeigt einen Fortschritt über die Hallstattechnik.

V. Ring Nr. 1 aus La Tène.

Nach der makroskopischen Prüfung wurde der Ring aus Schweisseisen geschnitten. Die einzelnen Teile, aus denen er zusammengeschweisst wurde, waren ganz besonders gut sichtbar. Eine grössere Anzahl gut ausgeschmiedeter Eisenluppen wurden dem Bilde

²³⁾ *E. Preuss*, Prüfung des Eisens, Berlin 1913, S. 70.

zufolge beim Schmieden in ihrer Lage verschoben, ja sogar umgebogen und geknickt. Die breiten schwarzen Partien sind wohl Seigerungserscheinungen von Phosphor, dessen auffallend hoher Gehalt von 0,12 % die Analyse schon ergeben hatte. In der Mitte des Stückes ist das Zusammenschweissen misslungen. Der an dieser Stelle stark gekrümmte breite Riss ist wahrscheinlich infolge von Kaltbearbeitung entstanden (Fig. 13).

Mikroskopische Prüfung: Bei 125facher Vergrößerung wurde auf dem Schliff nach der Ätzung mit Salzsäurealkohol in den mittleren Partien eine grössere Ausbildung der Ferrit- und der dunklen Perlitkristalle beobachtet als an den anscheinend kohlenstoffärmeren Randzonen; hier konnte sich ja auch das Gefüge schneller abkühlen als im inneren Teil des Ringes.



Fig. 16.

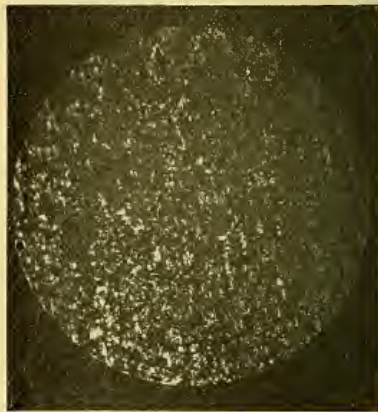


Fig. 17.

Lichtbild 14 zeigt uns die Struktur des inneren Kerns, dessen breite dunkle Streifen grösstenteils aus Perlit bestehen, während in den helleren Partien neben Schlackeneinschlüssen gut auskristallisierter Ferrit ausser dem Perlit auftritt. Demnach wurde das Eisen vorsichtig zur Aus schmiedung der Ringform angelassen und bei relativ langsamer Abkühlung weiter mechanisch bearbeitet. Dadurch wird die auf Fig. 15 besonders gut sichtbare Drückung der Kristalle, die in der Nähe des Randes beobachtet wurden, ohne weiteres verständlich.

Das ganze ist ein Stück ziemlich grober Arbeit und scheint fabrikmässig hergestellt worden zu sein.

VI. Ring Nr. 2.

Makroskopische Prüfung: Es zeigt sich ein ganz anderes Gefügebild, als es die Ätzung des Ringes Nr. 1 erbracht hat. Konnte man das Material des letzteren ohne weiteres als Schweisseisen bezeichnen, so fehlen hier alle Anzeichen dafür. Weder die Lagen von zusammengeschweissten Luppen, noch die Spuren einer Materialverschiebung sind auf dem Bild erkennbar. Dagegen fielen auf der linken Hälfte des Schliffes grosse dunkle Partien auf, die mehr den örtlichen Anreicherungen von Phosphor und Schwefel im modernen Flusseisen gleichen. Der Ring scheint aus einer einzigen Luppe geschmiedet worden zu sein, wobei sich durch Bearbeitung bei höherer Temperatur diese dunkle kohlenstoffreichere Zone bilden konnte.

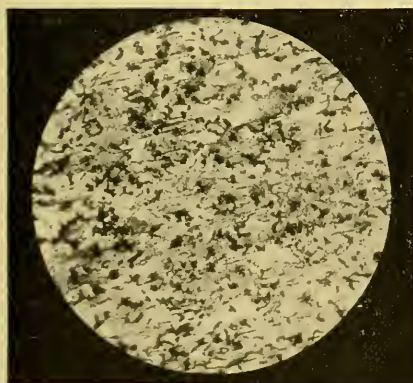


Fig. 18.



Fig. 19.

Dem Lichtbild nach Fig. 16 wurde das Eisen nur unvollkommen ausgeschmiedet. Die kleineren dunklen Stellen sind gewiss durch das Herausbrechen von Schlackenstückchen während des Schleifens entstanden. Bemerkenswerterweise wurde im Material kein Riss beobachtet; eine Kaltbearbeitung des Ringes hat demnach nicht stattgefunden.

Die mikroskopische Prüfung erbrachte bei 125facher Vergrösserung die gewünschte Aufklärung, sowohl über die oben beschriebenen dunklen Stellen im Gefüge des Eisens, als auch über dessen Behandlungsweise. Nr. 17 ist das Gefügebild der dunklen Seigerungszone, die nach dem reichlich vorkommenden Perlit bedeutend mehr Kohlenstoff enthält, als die helleren Partien des Querschnittes. Nach Fig. 18 bestehen diese aus wohlausgebildeten Ferrit- und Perlitkristallen, die sich ihrer Grösse nach von höheren Tem-

peraturen sehr langsam auf mindestens 700° abkühlen konnten und wahrscheinlich auch unterhalb dieser Temperatur keine andere Behandlung erfahren haben.

Das Eisen besitzt demnach die Struktur eines langsam abgekühlten Schmiedeeisens, dessen Gesamtkohlenstoff von 0.4% sehr gleichmässig im Gefüge auftritt. Wüsste man nicht, dass das Stück aus dem Lager von La Tène stammte, so könnte man es für ein *modernes Flusseisen* halten.

VII. Ring Nr. 3.

Makroskopische Prüfung: In diesem Gefüge, Fig. 19, sind nach dem Ätzen mit Kupferammoniumchlorid ebenfalls keine Anzeichen einer Schweissung oder Materialverschiebung zu erkennen.



Fig. 20.

Der kleine Ring wurde daher wohl in ähnlicher Weise hergestellt als sein grösserer Vorgänger. Die auffallende Homogenität seines Materials lässt sich durch den geringen Durchmesser des Stückes erklären. Offensichtlich besteht sein Gefüge in der Mitte hauptsächlich aus Perlit, während die helleren, anscheinend kohlenstoff-säureärmeren Randstellen eher Ferrit zu sein scheinen.

Die mikroskopische Prüfung wurde bei 125facher Vergrösserung vorgenommen.

Ein sehr feines, dichtes Gefüge von Perlit- und Ferritkristallen liess eine rasche Abkühlung vermuten, die wahrscheinlich durch den geringen Durchmesser des $0,5\%$ Kohlenstoff enthaltenden Ringes begünstigt wurde. Die helleren Partien des Randes konnten durch Ritzen mit einer Stahlnadel als weiche Ferritstellen erkannt werden.

Fig. 20 stellt das Gefügebild in der Nähe des Randes dar. Es ähnelt dem Gefüge eines getemperten Eisens von gleichem Kohlenstoffgehalt, ebenso dem eines ausgeglühten Stahles.

VIII. Gürtelschnalle.

Makroskopische Prüfung: Zunächst wurde der Rücken der Öse des Hackens in der Längsrichtung angeschliffen und geätzt. Nach Art der dunklen Partien scheint hier durch Hämmern eine Verzerrung des Gefüges bewirkt worden zu sein. Kleinere Risse, Schlacken, so-

wie durch Rost angegriffene Stellen sind ferner auf der Schlifffläche gut sichtbar. Wie bei der Beschreibung des Stückes erwähnt wurde, sass die Öse durch ihre umgebogenen, flach ausgeschmiedeten Enden auf der eigentlichen Schnalle. Sie wurde mit derselben durch Nieten verbunden. Auf Abbildung 21 ist die durch Hämmern bedingte Materialverschiebung im Nietkopf noch sehr gut sichtbar. Zugleich sehen wir, dass die zusammengenieteten Teile der Schnalle aus Schweisseisenblech hergestellt wurden.

Mikroskopische Prüfung:
Nach einer Ätzung von 6 Minuten konnte auf dem Querschnitt eines der Blechfragmente bei 100facher Vergrösserung das Gefüge aufgenommen werden. Dasselbe bestand nach dem mikroskopischen Bild, Fig. 22, aus Ferritflächen mit netzförmiger Äderung und dunkelbraunen grossen Partien, die mit schwarzen runden Stellen büschelartig durchsetzt waren. Nach längerem Ätzen glichen die dunklen Teile eher grossen Perlitflächen, so dass man vermuten könnte, die Blechstücke hätten eine ähnliche Behandlung erfahren wie die eiserne Fibel. Eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Bild Nr. 14 liegt jedenfalls vor.

*IX. Stück eines Werkzeuges
oder Nagels.*

Makroskopische Prüfung:
Wie der durch die Analyse er-



Fig. 21.

mittelte hohe Kohlenstoffgehalt von 0,90% erwarten liess, hat der Querschnitt das Gefüge eines kohlenstoffreichen Eisens, dessen Zusammensetzung sogar sich dem Eutektikum nähert. Der durch das Ätzmittel dunkel gefärbte Schliff, Fig. 23, wird nur in der Nähe des Randes von grösseren hellen Partien unterbrochen, deren wellenförmige Form an das dem Schweisstahl eigentümliche flammige Gefüge erinnert. Da schon mit unbewaffnetem Auge auf dem ungeätzten Schliff ein feiner Riss erkannt wurde, fand wohl eine Kaltbearbeitung des Materials statt.

Durch die Ätzung mit alkoholischer Salzsäure wurde unter dem Mikroskop ein Gefüge sichtbar, wie es bisher noch nicht beobachtet worden war. Lichtbild 24 zeigt den Gefügebau der mittleren Zone.



Fig. 22.

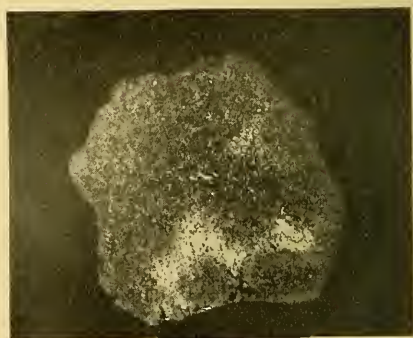


Fig. 23.

Ihre Grundmasse besteht fast ausschliesslich aus Perlit, über den der Ferrit seiner geringen Menge zufolge in Form eines weissmaschigen Netzes verteilt ist. Die feinverteilten, zwischen der Ferritädern auftretenden helleren Partien sind wahrscheinlich Cementit. Da der Umwandlungspunkt für Martensit, Cementit und Graphit bei etwa 700° liegt, dürfte diese Stelle des Eisenkerns nach dem freundlichen Gutachten von Herrn Prof. *Bernoulli* etwas hypereutektisch sein.

Die Struktur der auf dem makroskopischen Bild auffallenden hellen Flächen finden wir auf Lichtbild 25 vor. Es gleicht einem Gefüge von Austenit neben Martensit mit beginnender Cementitbildung, wie es bei abgeschreckten Stählen mit 0,9—2% Kohlenstoff durch langsames Anlassen erhalten wird. Da letztere nach *Tammann* dadurch in ihrem Aufbau den langsam abgekühlten stabilen Stählen gleichen, nimmt es uns nicht wunder, wenn die beiden Strukturbilder

dem Gefüge eines modernen Stahlgusses mittlerer Körnung gleichen. Deren gröbere Struktur geht übrigens bei 850—900° in ein feinkörniges Gefüge über.

Das Eisen wurde also höchst wahrscheinlich gehärtet. Es ist daher eher das Bruchstück eines Werkzeuges als das eines Nagels. Seine stahlähnlichen Eigenschaften musste es durch nachträgliches Erhitzen über 250° bei langsamer Temperatursteigerung zum grossen Teil wieder verloren haben.

X. Eisenbarren aus Bibracte.

Die metallographische Prüfung liess in Übereinstimmung mit den erhaltenen Analysenresultaten ein ganz vorzügliches Material er-

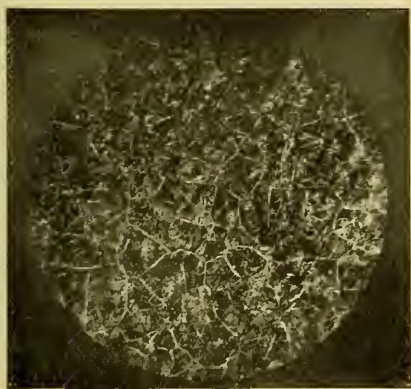


Fig. 24.

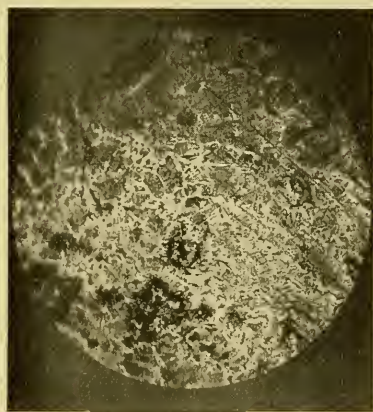


Fig. 25.

kennen. Kein Wunder, stammt doch das Eisen aus einer Epoche, in der in Gallien bereits eine hochentwickelte Eisenindustrie blühte, deren Technik unter der Herrschaft der Römer bedeutend verbessert wurde. Nach der makroskopischen Prüfung, Fig. 26, könnte sogar hier ein Flusseisen vorliegen, wenn nicht durch die mikroskopische Beobachtung die für Schweisseisen so typischen Schlacken nachgewiesen worden wären. Jedenfalls sind die durch Kupferammoniumchlorid auf dem Querschnitt des Stückes hervorgerufenen dunklen Partien Anreicherungen von Phosphor, der merkwürdigerweise in dem sonst so reinen Eisen bis zu 0,1% gefunden wurde.

Auf Lichtbild 27 finden wir eine schöne Bestätigung der Kohlenstoffanalyse, die nur einen Gehalt von 0,08% ergeben hatte. Das Gefüge besteht fast aus reinem Ferrit, der nur von kleinen Perlit-

kristallen und etwas Schlacke durchbrochen wird. Im Ferrit tritt ferner eine durch den höheren Siliciumgehalt anscheinend begünstigte netzförmige Abgrenzung von einigen Stellen auf.

Bestimmend für die Beurteilung des Materials war die Aufnahme 28, die ebenfalls in 125facher Vergrößerung erfolgte. Sie führt uns jene Stelle mit dem so typischen Schlackeneinschluss vor Augen. Als breites Band, in dessen Grundmasse die für die Schweiss-eisenschlacke charakteristischen helleren Partien sehr deutlich hervortreten, durchzog sie einen Teil des Gefüges.

Herr Prof. *Bernoulli* ist geneigt, das Stück wegen seiner vorzüglichen Qualität bereits für Kultureisen anzusprechen, da ein so

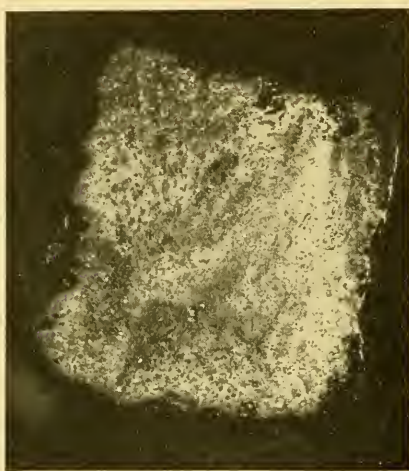


Fig. 26.

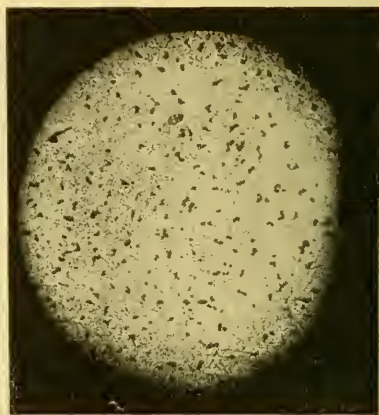


Fig. 27.

geringer Kohlenstoffgehalt von nur 0,08% nur durch eine sehr hochentwickelte Eisentechnik erreicht werden konnte. Da ja in Bibracte auch noch in römischer Kaiserzeit gallische Schmelzwerkstätten betrieben wurden, könnte in diesem Falle ein vielleicht noch gallisches aber schon von römischer Technik beeinflusstes Produkt vorliegen.²⁴⁾

XI. Japanisches Schwert.

Für die makroskopische Untersuchung wurde die Klinge in der Nähe der Spitze und unterhalb des Dornes angeschliffen. Letztere

²⁴⁾ In *Becks* Geschichte des Eisens wird z. B. berichtet, dass man die Zerstörung einer von Bulliot ausgegrabenen Schmelz- und Schmiedestätte auf Grund der in ihr gemachten Münzfunde in die Zeit zwischen 27 und 10 vor Chr. datiert.

Stelle ergab ein auffallend ähnliches Gefügebild, wie der Querschnitt des Hallstattschwertes aufwies, nur erschienen nach der Ätzung die dem Schweisseisen eigentümlichen dunklen Striemen breiter. Auf Lichtbild 30 durchlaufen sie schon mehr in Form eines dunklen Bandes das Eisen, wobei sie zugleich am Rücken der Klinge genau wie bei dem Hallstattschwert eine eigenartige Materialverschiebung erkennen lassen. Dabei sind 4 bis 5 ganz feine Linien auf der Schlifffläche sichtbar, die beweisen, dass die Klinge aus verschiedenen Lagen zusammengeschweisst wurde. Wir finden hier also die gleiche Technik wie bei dem Schwerte aus Hallstatt.

In der Nähe der Spitze rief dagegen die Ätzung mit Kupferammoniumchlorid ein ganz anderes Gefügebild hervor. Zwar waren



Fig. 28.



Fig. 29.

die vier Schweisslinien gerade noch mit unbewaffnetem Auge teilweise wahrnehmbar, aber an Stelle des oben beschriebenen mittleren dunklen Striemenbandes traten durch das Ätzmittel auf beiden Seiten des Schliffes zwei gleichmässige dunkle Streifen auf, wie sie dem Gefüge des Schweisstahles eigentümlich sind.

Fig. 29 stellt dieses Gefüge in 11facher Vergrösserung dar. Die dunklen Zonen, von denen die obere entsprechend der Materialverschiebung gekrümmt erscheint, laufen an der Schneide zusammen, so dass dieser Teil der Ätzprobe eine gleichmässige dunkle Partie bildet. Ferner konnte im mittleren Teil des Gefüges eine längliche Schlackenstelle bemerkt werden. Diesem Gefügebild zufolge scheint der obere Teil des Schwertes durch eine bei höherer Temperatur erfolgte nachmalige Behandlung eine Umwandlung im Gefüge durchgemacht zu haben.

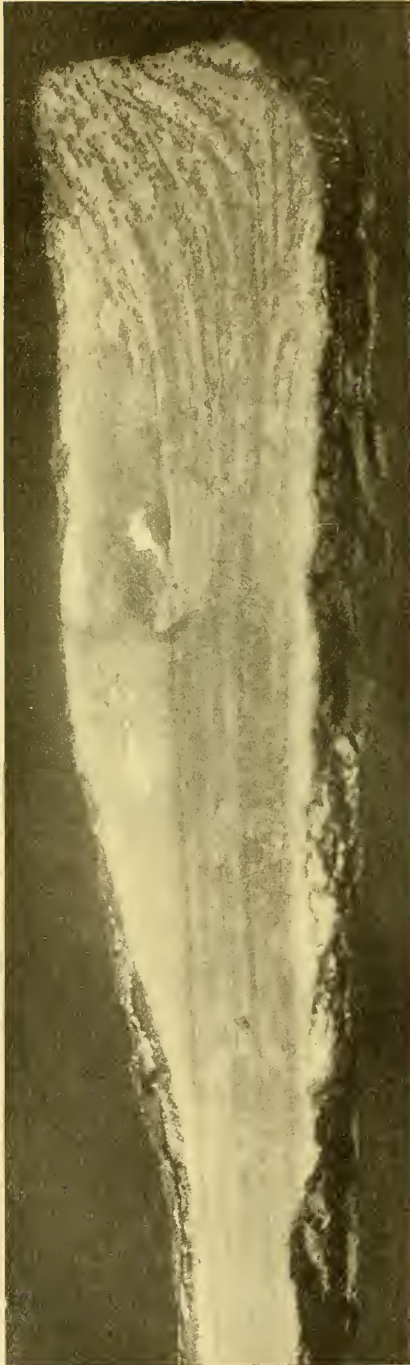


Fig. 30.

Mikroskopische Prüfung: Nach der Behandlung mit Salzsäurealkohol erschienen dies oben beschriebenen dunklen Zonen des makroskopischen Gefügebildes zunächst aus einer feinen Körnung zu bestehen. Während in der Mitte der breiten Schliffhälfte grössere Ferrit- und Perlitkristalle sich vorfanden, traten auf dem sonst dunkelgrauen Untergrund, besonders jedoch an der Spitze, dieselben weissen Äderungen von Ferrit hervor, wie sie das Gefüge von Fund IX bereits aufwies.

Die Aufnahmen Nr. 31 und 32 zeigen auf ihrer linken Bildhälfte die eigenartige Ferritabscheidung in den dunklen Zonen, während rechts davon die ungleichmässige, nadelförmige martensitische Struktur auf goldgelbem, körnigem Untergrund, der mit dem Gefüge von Ferrit verglichen werden könnte, vortrefflich erkannt wird. Auch auf den gut sichtbaren Schlackeneinschluss soll zugleich noch hingewiesen werden (Fig. 32).

Die Martensitnadeln beweisen, dass das aus Schmiedeeisen und Stahl zusammengeschweisste Schwert zweifellos gehärtet worden ist. Die gröbere, dem feinkörnigen Stahlguss ähnliche Struktur lässt aber vermuten, dass das martensitische Gefüge durch höheres Erhitzen sich grösstenteils umgewandelt hat, wodurch seine härtenden Eigenschaften wieder aufgehoben wurden.

Die alten Japaner verstanden also ihre Waffen auf nur unvollkommene Weise zu härten. Nach älteren Überlieferungen sollen die Japaner ihre Waffen aus Rückständen von Eisenstangen, die jahrelang im Boden der Zersetzung preisgegeben wurden, geschmiedet haben.²⁵⁾ Die schliesslich noch übrig gebliebenen unangegriffenen Eisenteile hätten dann durch Zusammenschmieden jenen vorzüglichen Stahl für Waffen gegeben.

Die makroskopischen Aufnahmen bestätigen uns, dass man in der Hallstatt- und La Tène-Zeit durch das bei dem primitiven Schmelzprozess angewandte direkte Verfahren nur ein ungleichmässiges, zum Teil sogar zu hoch gekohltes und daher sehr unhomogenes Eisen darstellen konnte. Es war ein Produkt, das durch

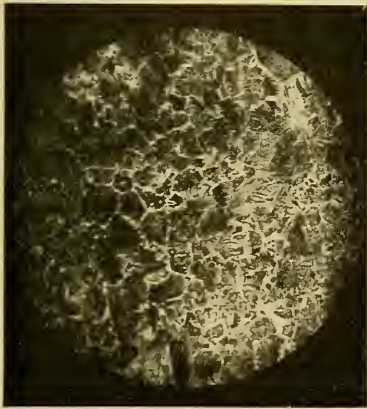


Fig. 31.

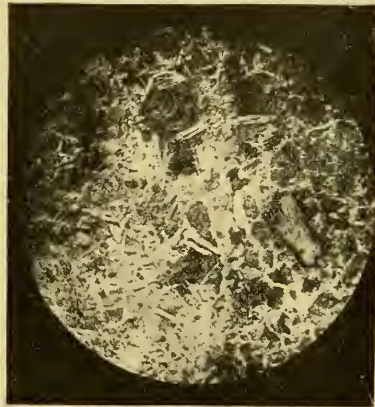


Fig. 32.

das Rennfeuer infolge des gänzlichen Mangels von sauerstoffreichen Schlackenzusätzen, wie sie zum Beispiel bei der heutigen Darstellung von Schweisseisen im Puddelofen Verwendung finden, nur sehr mangelhaft von seinen schädlichen Beimengungen befreit werden konnte. Daher war das Eisen durch den teilweise sehr hohen Phosphorgehalt oft kaltbrüchig. Andererseits wurde dieser schädliche Einfluss gerade durch den höheren Siliciumgehalt wieder aufgehoben, da ein solcher die Festigkeit der kohlenstoffärmeren Eisenfunde ausserordentlich förderte. Auf die kohlenstoffreicheren Eisenproben scheint er dagegen ungünstig eingewirkt zu haben, da ein erhöhter Siliciumgehalt die Härte solcher Eisen bei langsamer Abkühlung herabsetzen soll.

²⁵⁾ *Swedenborgius, De ferro, 1734.*

Den prähistorischen Schmieden stand also ein technisch noch sehr unvollkommenes Eisen zur Verfügung, das sie aber durch eine hochentwickelte Schmiedekunst vortrefflich meistern konnten. Überdies konnten sie vielfach ganz ausgezeichnete Erze benutzen, wie die Erze aus Elba und eventuell auch solche aus Steiermark und Kärnten, die sich durch grosse Reinheit auszeichneten. (Fast vollständige Abwesenheit von P. und S.)

Die mikroskopische Beobachtung erbrachte sogar den Beweis, dass die Alten den Stahl kannten; seine Härtung scheinen sie dagegen nur unvollständig verstanden zu haben. Vielleicht machten sie in dem Bestreben, schöne Anlauffarben zu erzielen, aus Unkenntnis der schädlichen Anlasswirkung durch ein nachträgliches Erhitzen auf zu hohe Temperaturen das gehärtete Gefüge ihres Rennstahles wieder weicher, oder sie bewirkten durch ein Glühen der fertigen Gegenstände unter Holzkohlen zwecks nochmaliger Härtung der äusseren Schicht die auffallende Umwandlung des martensitischen Gefüges. Letztere Annahme hätte um so mehr eine Berechtigung, da nach *Desch*²⁶⁾ in gehärteten Stählen nach teilweisen Tempern häufig Troostit im Gefüge aufzutreten pflegt, und gerade diesen Gefügebestandteil glauben wir auf den betreffenden Gefügebildern mit beobachtet zu haben.²⁷⁾

²⁶⁾ *Desch-Caspari*, Metallographie, T. 221.

²⁷⁾ Nach Abschluss dieser Untersuchungen erschien im chemischen Zentralblatt 1914 eine Abhandlung von *H. Hanemann*,*) die mir leider im Original**) nicht zugänglich war. Dieser Autor fand bei der metallographischen Untersuchung eines altkeltischen Gerätes von der Steinburg bei Römhild interessanterweise neben Ferrit, Perlit und Schlacke ebenfalls Martensit im Gefüge, während das Gefügebild einer keltischen Axt mit der gleichen Fundgeschichte lediglich Ferritkörner mit eingelagerter Schlacke erkennen liess. Die Axt wurde demnach aus einem sehr weichen Material geschmiedet, während es sich bei dem ersteren Fund um einen Rennstahl handelt, der nachträglich gehärtet worden war. Die auffallende Tatsache, dass in der ältesten eisenzeitlichen Epoche für denselben Gegenstand bald Eisen, bald ungehärteter Stahl verwendet wurde, erklärt sich Hanemann durch die mangelhafte Beherrschung des Rennprozesses. Er nimmt daher eine zufällige Kohlhung an und glaubt, dass die Alten erst nach der Gewinnung des Eisens dieses auf seine Eigenschaften hin prüften. Dies alles stimmt mit den von mir gemachten Beobachtungen und Schlüssen aufs beste überein.

*) Chemisches Zentralblatt 1914, I. S. 1980.

**) Oesterr. Ztschr. für Berg- und Hüttenwesen 62, 183—87. 4/4. 1914.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: [27_1916](#)

Autor(en)/Author(s): Rupe Hans, Müller F. P.

Artikel/Article: [Chemische und metallographische Untersuchung prähistorischer Eisenfunde 108-148](#)