

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins deutscher Chemiker.

XX. Jahrgang.

Heft 23.

7. Juni 1907.

Alleinige Annahme von Inseraten bei August Scherl, G. m. b. H., Berlin SW 68, Zimmerstr. 37/41 und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 53/54

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Oberrnstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Chemnitz Sa.**, Marktgräben 3. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Halle a. S.**, Große Steinstr. 11. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 89. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, 1. **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstr. 25 (Donnfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Strasbourg l. E.**, Gießhausgasse 1822. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1. **Wien I**, Graben 28. **Würzburg**, Franziskanergasse 5^{1/2}. **Zürich**, Bahnhofstr. 89.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Freite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 10.50 M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

H. Wedding: Über die Fortschritte in der Flußeisenerzeugung 945.
J. Lewkowitsch: Moderne Anschauungen über die Konstitution der Seife 951.

Referate:

Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren 957; — Agrikultur-Chemie 967; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie (Mineralarten) 971.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Der Außenhandel der Vereinigten Staaten im Jahre 1906 979; — Kanada: Prämien für Metallraffinerien in Ontario; — Chinarinde in Indien und Java; — Australien; — Deutsche Erzabschlüsse in Rußland; — Schweden 981; — Wien; — Frachtmäßigung auf Steinsalz 982; — Berlin; — Hamburg: Handel mit technischen und medizinischen Drogen und Chemikalien; — Die Explosionen in der Roburitfabrik in Witten; — Handelsnotizen 983; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Deutsche Chemische Gesellschaft 985; — Chemische Gesellschaft zu Heidelberg; — Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin; — Verband deutscher Spiritus- und Spirituoseninteressenten 986; — Deutscher Verein von Gas- und Wasserfachmännern; — Verein der Gas- und Wasserfachmänner in Österreich-Ungarn; — American Chemical Society; — Personal- und Hochschulinrichtungen; — Eingelaufene Bücher; — Bücherbesprechungen 987; — Patentlisten 988.

Verein deutscher Chemiker:

Rheinisch-Westfälischer Bezirksverein: III. Monatsversammlung in Gelsenkirchen am 8./5. 1907; — Bezirksverein Mittelfranken: Prof. Dr. F. Henrich: „Über die Radioaktivität der Luft und der Quellen“ 992.

Über die Fortschritte in der Flußeisenerzeugung.

Von Geh. Bergrat Prof. Dr. H. WEDDING¹⁾.

(Eingeg. d. 29./4. 1907.)

M. H.! Ich bin gern dem Wunsche Ihres Vorstandes gefolgt, Ihnen einen Vortrag über das Flußeisen, d. h. das im geschmolzenen Zustande gewonnene schmiedbare Eisen, und über die Fortschritte zu halten, die bei seiner Gewinnung gemacht worden sind.

Ein geschmolzenes Metall hat zwei Vorzüge, welche seinen Wert weit über ein nur in heißem Zustande gewonnenes Metall erheben: 1. Die Möglichkeit, es in Formen zu gießen und darin zu bestimmten Gestalten erstarren lassen zu können, ohne daß es nötig wäre, Druck für die Gestaltung anzuwenden, 2. die Fähigkeit, es in geschmolzenem Zustande von anderen Beimengungen mit verschiedenem spezifischen Gewichte ohne Schwierigkeit trennen zu können. Hieraus erklärt sich, daß im Altertume der Legierung von Kupfer und Zinn, der Bronze, vielfach der Vorzug vor dem Eisen gegeben wurde, welches man nur in einem teigigen Zustande zu gewinnen verstand.

¹⁾ Vortrag, gehalten im Märkischen Bezirksverein am 20. Februar 1907.

Es sind daher tatsächlich diejenigen Zeiten, in denen es gelang, flüssiges Eisen herzustellen, die wichtigsten Wendepunkte auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens. Zwei solcher Wendepunkte sind zu verzeichnen. Der erste ist derjenige, an dem es gelang, ein flüssiges Eisen in Form von geschmolzenem Roheisen unmittelbar aus den Erzen darzustellen, der zweite der, an welchem es gelang, ein kohlenstoffarmes, daher schmiedbares Eisen in den flüssigen Aggregatzustand zu versetzen. Beide Vorgänge sind nicht auf bestimmte Tage oder Jahre zurückzuführen, sondern haben sich allmählich vorbereitet und entwickelt. Die beiden Entwicklungsstufen stützten sich auf Fortschritte auf anderen Gebieten. Vor allen Dingen war es erforderlich, diejenigen Erfahrungen zu sammeln, welche es möglich machten, die für die Schmelzung des Eisens nötigen Hitzgrade hervorzurufen, und man darf daher wohl sagen, daß diejenigen Erfindungen, welche es ermöglichten, die Hitzgrade zu steigern, gleichzeitig auch die Ursachen für jene Wendepunkte im Eisenhüttenwesen waren. Jahrtausende hindurch war das Eisen lediglich in teigigem Zustande unmittelbar aus Erzen in schmiedbarem Zustande durch die sogen. Rennarbeit gewonnen worden, bis infolge der Erhöhung der Öfen, in denen diese Arbeit zuletzt ausgeführt wurde, und der infolgedessen gesteigerten Temperatur ein kohlenstoffreiches Eisen in geschmolzenem Zustande erfolgte. Schon in den ältere-

ren Öfen, deren Zweck und Aufgabe es war, schmiedbares Eisen in teigigem Zustande in der Form von Klumpen, sogen. Wölfen, zu gewinnen, fiel zuweilen ein flüssiges Eisen, welches man mit dem Namen *Graglach* bezeichnete. Die Übersetzung dafür ist etwa *Dünstein* oder *Dünlech*. Man hielt dieses Eisen für ein durch Schwefel verunreinigtes Eisen und vermied seine Erzeugung daher soviel wie möglich, ja die Hüttenleute, welche bei den Öfen beschäftigt waren, in denen durch Rennarbeit nur schmiedbares Eisen hergestellt werden sollte, waren vielfach mit harten Strafen bedroht, wenn nennenswerte Mengen eines solchen Graglachs erfolgten. Man wußte nicht, daß die Ursache der Erzeugung des flüssigen Eisens der verhältnismäßig hohe Kohlenstoffgehalt war, aber da sich das Eisen, welches man so erhielt, nicht schmiedbar, sondern spröde zeigte, so konnte man es ohne weiteres nicht gebrauchen und warf es entweder fort oder setzte es bei den Arbeiten, welche dazu dienten, die mit Schlacken stark verunreinigten Wölfe in schlackenfreieres, schmiedbares Eisen umzuwandeln, in kleinen Mengen mit zu, um es nicht verloren zu geben, warf es auch wohl von neuem in die Gicht derselben Öfen, aus denen es entstanden war. Erst gegen Schluß des 15. Jahrhunderts, keinesfalls wenigstens vor dessen Mitte, kam man auf den Gedanken, ein solches Eisen *absichtlich* in Öfen, die man wegen ihrer größeren Höhe *Hochöfen* nannte, darzustellen. Es mag sein, daß schon im Altertume zuweilen geschmolzenes Eisen in ganz kleinen Mengen erzeugt wurde, denn einzelne Reste, namentlich römische Fingerringe, lassen darauf schließen, daß sie aus einem geschmolzenen Eisen erzeugt worden waren, aber, obwohl über die Erzeugung des Eisens im Altertume überhaupt äußerst wenige Mitteilungen bestehen, kann man nur die Schlußfolgerung ziehen, daß, wenn wirklich geschmolzenes Eisen hergestellt worden war, man sich zu diesem Zwecke der Schmelzung kleiner Mengen kohlenstoffarmen Eisens mit Holzkohle zusammen in Tontiegeln, die von außen erhitzt wurden, bediente. Jedenfalls erlangte man erst in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts die Überzeugung, daß das in einem Hochofen mit Holzkohle unter Anwendung verhältnismäßig starker Gebläse, die der Regel nach in Balgen bestanden, erschmolzene *Roheisen* für manche Zwecke sehr brauchbar war, denn wenn dieses Roheisen auch spröde, also nicht durch Schmieden in bestimmte Gestalten zu bringen war, so konnte man ihm doch durch Guß die gewünschte äußere Gestalt geben.

Es waren hauptsächlich zwei Zwecke, welche man damit verfolgte. Der wichtigste war die Herstellung von gußeisernen Geschossen. So hatte Ludwig XI. gußeiserne Kugeln im Jahre 1470 bei der französischen Artillerie eingeführt, und König Carl von Frankreich benutzte gußeiserne Kugeln 1495 bei dem Kriege zur Eroberung des Königreichs Neapel. Erst gegen Ende des Jahrhunderts, keinesfalls vor dem Jahre 1488 fing man an, das flüssige Roheisen auch in Formen verwickelterer Art zu gießen und es zur Herstellung von verzierten Ofenplatten zu verwenden. So soll eine alte Ofenplatte aus dem Jahre 1488 im Pfarrhause zu Ravengiersbach in Hessen gefunden worden sein, und im Jahre 1508 schenkte Graf Johann I. dem Grafen Philipp dem Älteren von Waldeck als Aussteuer zwei eiserne

Öfen²⁾. Lange Zeit hindurch waren solche Ofenplatten als höchst wertvolle Gegenstände nur Schmuck von Schlössern oder öffentlichen Gebäuden, z. B. Rathhäusern. Später erst nahmen sie ihren Weg in die Häuser reicher Bauern und Bürgersleute. Genau weiß man nicht, wann und wo die ersten Öfen entstanden sind, welche absichtlich auf Roheisen beständig betrieben wurden. Wahrscheinlich erzeugte man nur ab und zu vorübergehend in den eigentlich für die Rennarbeit bestimmten Öfen Roheisen, indem man mehr Kohlen aufgab und den Gebläsewind verstärkte; es scheint, daß erst nach dem Jahre 1492 im Harz, im Siegerlande und an der Saar eigentliche Hochöfen für den alleinigen Zweck der Roheisendarstellung entstanden.

Sehr allmählich verbesserte man diese Öfen durch Erhöhung, Verbesserung ihrer Form und Verstärkung der Gebläse und kam damit zu Vorrichtungen, welche jahre-, ja jahrzehntelang ununterbrochen betrieben werden konnten. Als der Mangel an Holz zwang, von der Benutzung der Holzkohle für die Erzeugung des Roheisens abzusehen, ging man, zuerst in England, dazu über, zu versuchen, fossile Brennstoffe, Steinkohle oder die aus derselben erzeugten Koks zu demselben Zwecke zu verwenden. Erst mit dem Ende des 18. Jahrhunderts wurde dieses Verfahren auch nach Deutschland überführt, wo in Gleiwitz der erste Hochofen auf dem Festlande von *Wedding* errichtet wurde und in dauernden Betrieb kam, nachdem man in Malapane aber auch in anderen Gegenden, z. B. bei Saarbrücken, vorübergehende aber mißlungene Versuche nach dieser Richtung hin angestellt hatte.

Das Roheisen aber, welches man so gewonnen hatte, mußte, um es in schmiedbares Eisen umzuwandeln, Frischprozessen, d. h. Oxydationsvorgängen unterzogen werden, einmal, um den darin zu viel enthaltenen Kohlenstoff zu entfernen, da erst unter der Grenze von 2,3 im Hundert Kohlenstoff die Schmiedbarkeit beginnt, und zweitens, um es von anderen Stoffen, namentlich *Mangan*, *Silicium*, *Phosphor* und *Schwefel* zu befreien, welche unvermeidlich bei der hohen Reduktionstemperatur im Hochofen in das Roheisen übergehen, aber schon in geringen Mengen die Brauchbarkeit des schmiedbaren Eisens teils vermindern, teils ganz in Frage stellen können. Diese Frischarbeiten führten indessen stets wieder nur zur Herstellung eines teigigen, keines geschmolzenen Eisens, weil mit dem Kohlenstoffgehalt auch die Schmelzbarkeit abnimmt, und man es nicht verstand, diejenigen Hitzgrade zu erzeugen, bei denen auch ein kohlenstoffarmes oder gar kohlenstoffreies Eisen schmelzbar ist. Dieses Eisen, *Schweißisen* genannt, weil es aus einzelnen Eisenkörnern bei der Erstarrung zusammenschweißt ist, war infolgedessen mit der teils aus den oxydierten Elementen des Roheisens, teils aus Zuschlägen oder aus Teilen des Ofenfutters gebildeten Schlacke innig gemengt. Die ältesten Verfahren wurden ebenfalls wieder mit Holzkohle ausgeführt, und wiederum war es in England, wo man zuerst aus Mangel an Holzkohle seine Zuflucht

²⁾ Der Verfasser hat die wichtigsten alten Ofenplatten in der Festschrift des Harzvereins für Geschichte und Altertumskunde 1892 beschrieben und abgebildet.

zur Steinkohlenfeuerung nahm, und wo durch Cort 1783 der Puddelprozeß erfunden wurde, der allerdings erst eine gewisse Vollkommenheit und Brauchbarkeit durch eine 1818 gemachte Erfindung von Rogers erlangte, der an Stelle des Sandbodens einen mit Eisenschlacke, d. h. einer basischen Sohle bedeckten Boden benutzte. Der Puddelofen hat von dieser Zeit an ziemlich seine Gestalt und das Puddelverfahren seinen Vorgang beibehalten; es wurden nur verhältnismäßig wenig Verbesserungen eingeführt, wenn auch eine Menge von Versuchen, so die mechanische Bewegung der Kratze, die Drehung der Öfen, die bald als Zylinder, bald als Teller gebaut waren, angestellt worden waren. Immerhin konnte man mit allen diesen Prozessen nichts weiter erreichen, als daß ein schlackendurchzogenes teigiges Eisen gewonnen wurde, welches durch nachfolgende Schweißprozesse gereinigt werden mußte. Die Versuche, ein schmiedbares Eisen im geschmolzenen Zustande herzustellen waren immer gescheitert. Es wurden zwar viele Versuche in dieser Beziehung gemacht, aber erst Huntsman, ein Sohn deutscher Eltern, welcher 1704 in Lincolnshire geboren war, brachte es nach vieler Mühe und vergeblichen Versuchen fertig, einen an sich bereits fertig gestellten Stahl, mit anderen Worten ein verhältnismäßig kohlenstoffreiches schmiedbares Eisen in einem Tiegel zu schmelzen. Er war der Erfinder der Tiegelgußstahlfabrikation. Nach vielen Versuchen, die er in seiner Heimat angestellt hatte, siedelte er, um sich freier bewegen zu können, und um vor neidischen Blicken unredlicher Mitbewohner geschützt zu werden, nach Handsworth über, einem kleinen Orte in der Nähe von Sheffield. Dies geschah im Jahre 1740. Aber auch hier hatte er unendlich viel Mühen zu bestehen, bis es ihm endlich gelang, mit Zuhilfenahme der besten Koks, die in einem kleinen Schachtöfchen bei starkem Zuge verbrannt wurden, diejenige Temperatur zu erhalten, welche notwendig war, um den Stahl zu schmelzen. Immerhin war dies der erste Vorgang, durch den es möglich war, ein flüssiges schmiedbares Eisen zu erhalten. Der Prozeß wurde allmählich weiter ausgebildet, aber man konnte nicht auf andere Ofenarten kommen; denn sobald man den Tiegel verließ, genügte die Temperatur nicht mehr, um den Stahl zu schmelzen, und flüssig zu erhalten. Zwar gelang es Krupp in Essen, durch Zusammengießen des Inhalts von zahlreichen Tiegeln einen großen Stahlblock zu erzeugen, so daß er 1855 in Paris bereits einen solchen von 5000 kg ausstellen konnte, aber es waren doch nur kleine Mengen, welche gleichzeitig in einem Gefäße verschmolzen werden konnten. Es gehörten wiederum notwendige Erfindungen der Wärmetechnik dazu, weitere Fortschritte in dem Schmelzen des schmiedbaren Eisens zu machen. Es war dies die Erkenntnis Bessemer's, daß die Verbrennung der Nebenbestandteile des geschmolzenen Roheisens genügt, um die nötige Wärme nicht nur zur Ausführung des Oxydationsprozesses selbst zu erhalten, sondern auch diejenige Wärme zu gewinnen, welche nötig ist, um ein kohlenstoffarmes, selbst kohlenstoffreies Eisen in flüssigem Aggregatzustande zu erhalten, ferner die Erkenntnis von Siemens, daß die zu gleichem Zwecke nötige Flammenwärme im Herdofen erzielt werden kann, wenn

Luftgas (Kohlenoxydgas) und Verbrennungsluft in Wärmespeichern, d. h. mit feuerfesten Steinen ausgesetzten Kammern, vorgewärmt werden. Die Wärmespeicherfeuerung war bereits für mancherlei andere Zwecke angewendet worden, aber noch nicht für das Eisenschmelzen. Ein Elsässer, namens Martin, versuchte, nachdem er sich mit Siemens in Verbindung gesetzt hatte, dessen System auf Stahlschmelzerei zu übertragen, und zwar zuvörderst in einer ähnlichen Weise, wie dies durch das Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen im Tiegel bereits im Kleinen durch Réaumur ausgeführt worden war, der dieses Verfahren in seinem im Jahre 1722 nachgelassenen Werke ausführlich beschrieben hat. Es wäre dieses Verfahren wohl schneller zur vollkommenen Ausbildung gekommen, wenn es nicht vorher durch das Bessemer'sche Verfahren in den Schatten gestellt worden wäre.

Mit dem Bessemer'schen Verfahren war zum ersten Male die Möglichkeit gegeben, geschmolzenes schmiedbares Eisen, dem der Vortragende zuerst den jetzt allgemein gebräuchlichen Namen Flußeisen gab, in großen Mengen in einem Gefäße darzustellen. Allerdings hatte Bessemer einen Fehler begangen, welcher genau genommen, schon durch die früheren Versuche als solcher gekennzeichnet war. Er hatte, wie sein Vorgänger Cort für das Frischen im Flammofen, so für die Ausfütterung seiner Birne ein Futter genommen, welches aus Kieselsäure bestand. Die Folge davon war, daß es sich als unmöglich zeigte, den Phosphor aus dem Eisen zu entfernen. Aber Bessemer mußte auch noch eine andere schlimme Erfahrung machen. Wenn es ihm auch gleich anfangs gelang, die fremden Elemente mit Ausnahme des Phosphors aus dem Eisen zu entfernen, so zeigte sich, daß am Schlusse des Verfahrens gleichzeitig mit dem Verschwinden des letzten Restes von Kohlenstoff, Sauerstoff in das Eisen übergeführt wurde, und daß man ein Flußeisen erhielt, welches für die Technik unbrauchbar war. Es war deshalb eine sehr wichtige Zusatzerfindung von Bessemer's treulosem Freunde Mushet, diesen letzteren Übelstand durch den Zusatz von Spiegeleisen zu beseitigen. Das Spiegeleisen wirkte mit seinem Mangengehalte desoxydierend auf das sauerstoffhaltige Eisen und führte ihm gleichzeitig den gewünschten geringen Kohlenstoffgehalt wieder zu. Damit war dieser Prozeß vorläufig abgeschlossen. Aber sehr bald zeigte sich, daß nur wenige Roheisenarten überhaupt brauchbar waren, da die meisten einen zu hohen Phosphorgehalt besaßen. Man fand bald, daß der höchste Phosphorgehalt, welcher in einem schmiedbaren Eisen für die Technik noch geduldet werden konnte, 0,1 im Hundert nicht übersteigen durfte, daß also das anzuwendende Roheisen noch weniger davon besitzen mußte. Da war es wiederum ein Engländer, Namens Thomas, dem es gelang, durch Zusammenfügung einiger Einrichtungen und Vorkehrungen ein verbessertes Bessemer'sches Verfahren ausfindig zu machen. Zunächst setzte er in das Gefäß statt des sauren ein basisches, aus mit Teer ver kittetem Dolomit bestehendes Futter und vermied dadurch die Kieselsäure, welche die Ausscheidung des Phosphors verhindert hatte. Zweitens vervollständigte er das Verfahren dadurch,

daß er das Einblasen von Luft über die gänzliche Entkohlung hinaus durch eine sogen. Nachblaseperiode fortsetzte, endlich die gebildete Phosphorsäure durch Zuschlag von gebranntem Kalkstein an Kalkerde band und so in die Schlacke führte, die außerdem dadurch zu einem wertvollen Düngemittel gestaltet wurde. Diese drei Dinge mußten zusammenkommen, um aus einem, zudem an sich siliciumarmen Roheisen allen Phosphor entfernen zu können. Freilich gehörte nun zur Erreichung der erforderlichen Wärmemenge ein nicht zu niedriger Phosphorgehalt, mindestens $1\frac{1}{2}$, besser $2\frac{1}{2}$ —3 im Hundert.

Die Darstellung des Flußeisens im Flammofen nach dem *Martinschen* Verfahren blieb lange Zeit auf ein Zusammenschmelzverfahren von Roheisen und schmiedbarem Eisen, aus denen beiden man dann ein Eisen mittleren Kohlenstoffgehalts erhielt, beschränkt. Indessen, solange man dazu eine aus Sand, d. h. Kieselsäure bestehende Sandsohle angewendete, konnte man, wie beim sauren *Bessemer'schen* Verfahren, nur die besten Arten von Roheisen benutzen. *Thomas* hatte indessen in seiner Patentbeschreibung den Fehler begangen, die basische Sohle auch für die Flammöfen zu empfehlen, ohne sich diese im Patentanspruch schützen zu lassen. Bald nahm man in der Technik diese Erfindung auf, und es wurden Flammöfen mit basischem Futter gebaut. Nunmehr hatte man den großen Vorteil, daß sich ein Eisen beliebiger Beschaffenheit verwenden ließ, sowohl Roheisen als schmiedbares Eisen, welches man als Alt-eisen oder Schrott beliebiger Zusammensetzung ankaufen konnte. Neben diesem großen Fortschritt stellte sich von selbst ein anderer ein. Man konnte jetzt gerade wie in der *Bessemer'schen* Birne verfahren und das Eisen ganz und gar von seinem Kohlenstoffgehalt und dann vom Phosphorgehalt befreien, um es nachher wieder zu desoxydieren und zu kohlen.

So war es denn gelungen, in diesem Ofen ebenfalls ein schmiedbares Eisen in flüssigem Zustande zu erzeugen, welches allen Anforderungen entsprach, ja sogar das Eisen der *Bessemer'schen* Birne deshalb übertraf, weil man durch Schöpfproben die Beschaffenheit des Eisens im Ofen jederzeit beurteilen und seine Zusammensetzung nach Belieben verändern kann. Man benutzte daher den sogen. *Siemens-Martinofen*, in dem man dieses Verfahren ausführte, hauptsächlich nur zu den allerbesten Eisenarten, während man die *Bessemer'sche* Birne für Schienen, Träger, Winkeleisen und ähnliche gewöhnlichere Eisenarten ausnutzte.

Indessen wieder waren es die Fortschritte in der Feuerungstechnik, welche weitere Änderungen des Verfahrens ermöglichten. Man verstand es, die Gasfeuerung, welche notwendigerweise für den Flammofen benutzt werden mußte, um die nötigen hohen Temperaturen unter Anwendung der Wärmespeicher hervorzurufen, so zu verbessern, daß der Verbrauch an Brennstoffen immer geringer wurde, und daß schließlich der Aufwand nicht größer war als derjenige, den man nötig hatte, um das Gebläse für die *Bessemer'sche* Birne zu betreiben, und nun konnte man die zahlreichen Roheisensorten im Flammofen verarbeiten, welche, weil sie zwischen 0,1 und 1,5 im Hundert Phosphor

enthielten, für die Birne unbrauchbar waren. Ein Hindernis bestand noch lange Zeit darin, daß es nicht möglich war, in dem Flammofen ein bereits geschmolzenes Roheisen, d. h. ein Eisen, welches unmittelbar aus dem Hochofen oder aus einem Mischer entnommen war, zu verwenden. Anfangs ließen sich die Böden der Öfen, in denen man dies ausführen wollte, nicht halten; doch auch hierin machte man allmählich Fortschritte, und es macht jetzt keine Schwierigkeiten mehr, ein solches flüssiges Roheisen zu benutzen. Eine zweite Schwierigkeit war nicht chemischer, sondern ökonomischer Natur. Sie bestand darin, daß das schmiedbare Eisen, welches man zusetzte, also der Schrott, bei günstiger Eisenkonjunktur zu hoch im Preise stand oder garnicht zu beschaffen war. Hier hatte *Wilhelm Siemens* in England bereits den Weg gezeigt, der neben dem vergeblichen Versuche, Rennarbeiten auf seinem Werke in Landore zu treiben, wenigstens auf das wichtige Ergebnis gekommen war, daß man Roheisen sehr wohl in schmiedbares Eisen umwandeln könne, wenn man zur Oxydation an Stelle des Sauerstoffs der Luft den Sauerstoff von Eisenoxyden, also von Erzen, nähme, einen Vorgang, den man übrigens schon von der Erzstahlbereitung im Tiegel und dem Erzpuddeiprozeß her kannte. Es entwickelte sich daraus der sogen. *Erzflammofenflußeisenprozeß*, der kurzweg mit *Siemensprozeß* bezeichnet wird. Mit dieser Verwendung von Eisenerzen stellte sich indessen eine weitere Schwierigkeit heraus. Reiche und von Bergarten freie Erze in so hinreichender Menge zu erhalten, daß die Schlackendecke nicht zu stark wird, und die Einwirkung der Flamme, welche doch nur darüber hinstreicht, nicht allzusehr zu verlangsamen oder gar zu verhindern, war sehr schwierig. Man mußte daher an Mittel denken, die überschüssige Schlacke möglichst zu entfernen, und da haben sich dann im Laufe der Zeit drei Verfahren ausgebildet. Nach dem ersten setzt man den Ofen auf Wiegen, um ihn kippen und die Schlacken abgießen zu können. Eine solche Einrichtung, wie sie von *Talbot* in England getroffen ist, hat einen zweiten Vorteil: Man kann nun einen Teil des Eisens im Ofen belassen und braucht daher nicht durch kalten Einsatz oder durch heißen Einsatz auf die kalte Sohle eine schnelle Temperaturveränderung herbeizuführen, die dem Ofen stets nachteilig sein muß.

Eine zweite Einrichtung ist in Polen von *Surcycycki* eingeführt worden. Sie besteht darin, daß man den feststehenden Ofen mit 2 oder 3 Abstichöffnungen versieht. Aus der oberen kann man dann eine gewisse Menge Schlacke ablassen, aus der zweiten alle Schlacke, und aus der dritten sticht man das fertige Eisen ab. Die Unsicherheit hierbei, die Höhe der Abstichöffnungen richtig zu treffen, führte schließlich auf dem Werke von *Hoesch* in Westfalen zu einer dritten Art, welche darauf beruht, daß das gesamte Produkt des Ofens, also flüssiges Eisen und Schlacke in eine gemeinschaftliche Pfanne abgestochen werden, aus dieser die Schlacke abgossen und das Eisen in den Ofen zurückgegeben wird. Dieses Abgießen der Schlacke hat außerdem noch den Vorteil, daß man, wenn es wünschenswert ist, die zuerst gebildete, der Regel nach kieselsäurereiche Schlacke durch eine kalk-

reiche Schlacke ersetzen oder eine eisenreiche Schlacke ganz vermeiden kann. Gerade der Umstand, daß wenn Eisen in dem Ofen zurückgelassen wird, Vorgänge, die vorhin als notwendig bezeichnet wurden, nämlich die Desoxydation und Kohlung des Flußeisens, nicht in dem Ofen selbst ausgeführt werden können, führte umso mehr zu Versuchen, eine spätere Kohlung durchzuführen, zumal man vielfach fand, daß die Kohlung, die durch Ferromangan oder Spiegeleisen hervorgerufen wird, nicht für die Festigkeit genügte, die in der Praxis, z. B. für Eisenbahnschienen, verlangt wird. Es kam also darauf an, außerhalb des Ofens eine weitere Kohlung durchzuführen. Diese weitere Kohlung wird gegenwärtig auf drei verschiedene Weisen erlangt. Entweder läßt man den aus der Birne oder dem Flammofen ausfließenden Strom von flüssigem Eisen sich mit einem Strom von gemahlenem, aschenfreiem Koks oder Anthrazit kreuzen, oder man bringt und wirft in die Pfanne hinein Säcke oder Papierdüten, welche mit Kohlenstaub gefüllt sind, oder man formt aus gebranntem und gelöschtem Kalk und Kohle Ziegel, die man in die Pfanne legt, ehe der Eisenstrom darauf fließt.

Das ist ein Bild des gegenwärtigen Standes der Eisenerzeugung in dem mit Wärmespeichern ausgerüsteten Gasflammofen. Indessen bleibt noch ein weiterer Fortschritt übrig, den zu machen bisher vergeblich versucht ist, der aber wohl schließlich doch auch gelingen wird. Es ist nämlich notwendig, gerade wie beim Hochofenprozeß, aus dem flüssigen Roheisen Flußeisen ununterbrochen darzustellen, d. h. also das flüssige, vom Hochofen oder aus dem Mischer kommende Roheisen ununterbrochen von dem Überschuß an Kohlenstoff und den für das schmiedbare Eisen nachteiligen Bestandteilen, ebenso auch vom Sauerstoff zu befreien und mit dem nötigen Kohlenstoff zu beladen, so daß es beständig oder in gewissen Zeitabständen abfließen oder abgestochen werden kann. Dies ist bisher noch nicht gelungen, aber es ist augenblicklich die bedeutendste Aufgabe des Eisenhüttenmannes, danach zu streben.

Das Eisen, welches man in der Bessemerbirne oder im Flammofen gewinnt, ist noch nicht von der gleichen Beschaffenheit, wie ein guter Tiegelstahl, und das rührt daher, daß dieses Eisen beständig entweder mit dem Sauerstoff der Luft oder dem Sauerstoff von Oxyden, mit Schlacke und Ofenwandungen in Berührung steht. Im Tiegel dagegen ist das sonst fertige Eisen, welches nur umgeschmolzen wird, durch den Tiegel und den Deckel desselben von dem Einfluß der Luft abgeschlossen. Mit Recht hat daher der im Tiegel erzeugte Stahl einen erheblicheren Wert im Handel, als der im Martinofen oder in der Bessemerbirne erzeugte.

Nun ist in der neuesten Zeit der Versuch hinzugekommen, statt der Reinigung des Eisens im Tiegel, den elektrischen Ofen anzuwenden und damit zu versuchen, gleichzeitig größere Mengen, als es im Tiegel möglich ist, von den letzten Resten von Unreinlichkeiten zu befreien. Es sind unter den zahlreichen vorgeschlagenen Verfahren hierfür drei Methoden zu nennen. Die erste Methode ist diejenige von Kjellin, die in Gysinge in Schweden erfunden worden ist. Sie beruht darauf, daß man

einen ringförmigen Ofen benutzt, in dem sich das Eisen von Schlacke bedeckt befindet, und in dessen Zentrum der eine Arm eines Elektromagneten angeordnet wird. Durch Induktion wirkt nun der elektrische Strom auf das Eisen, welches er schmilzt und flüssig erhält und auf diese Weise unter einer verhältnismäßig hohen Temperatur tunlichst reinigt. Die Gestalt der Rinne gewährt die Möglichkeit, jeden einzelnen Teil des Eisens so zu behandeln. Die Rinne ist mit Deckeln überdacht, welche den Zutritt der Luft absperren, soweit dies nicht schon durch die Schlacke geschieht.

Eine zweite Vorrichtung ist die von Stassano. Es ist ein Schachtofen, in welchem das Eisen durch den Lichtbogen von mehreren, gewöhnlich drei, Kohlenelektroden erhitzt wird. Das Eisen wird durch die Strahlung des Lichtbogens in den flüssigen Zustand versetzt und in diesem so lange erhalten, bis es vollständig gereinigt ist.

Beide Methoden haben ihre Vorzüge, aber auch ihre Schattenseiten. Der Kjellinsche Ofen ist überhaupt schwer zu behandeln, und deshalb sind auch besonders Abänderungen des Ofens, wie sie z. B. vom Franzosen Gin erfunden worden sind, der das Eisen in einem Zickzackkanal behandeln will, fast unausführbar. Der zweite Ofen hat den Nachteil, daß das Eisen niemals ganz von Luft abgesperrt werden kann, wenn auch die Schlackendecke dazu zum großen Teile beiträgt.

Es hat sich daher als ganz besonders nützlich ein dritter Prozeß herausgestellt, der von Héroult erfunden ist. Dieser beruht darauf, daß man das bereits entkohlte und nahezu ganz gereinigte Eisen in einen kippbaren Herdofen bringt und nun die Kohlenelektroden nicht etwa, was falsch wäre, in das Eisenbad tauchen läßt, denn dann würde das Eisen ja gekohlt, und in Roheisen umgewandelt werden, sondern nur so tief in eine Schlackendecke einführt, daß der Widerstand zwischen den Elektroden in der Schlacke größer ist, als der durch die Schlackendecke und das Eisenbad hindurch von einer Elektrode zur anderen. Auf diese Weise ist es möglich, das Eisen vollständig von der Luft abgeschlossen zu behandeln, und man kann nun infolge der Kippbarkeit des Ofens die Schlacke beliebig entfernen, und nachdem die sämtlichen fremden Bestandteile des Eisens oxydiert sind, durch Aufgabe einer neuen eisenfreien basischen Schlackendecke das Eisen vor der Aufnahme von Sauerstoff und anderen Stoffen schützen. So kann man dann dadurch einen Stahl erlangen, welcher dem im Tiegel erzeugten gleichwertig ist, ja sich sogar besser als dieser verhält.

Die elektrischen Methoden sind durchaus noch nicht auf der Höhe ihrer Vollkommenheit angelangt, aber sie zeigen doch wenigstens den Weg zur vervollkommnung der Flußeisenerzeugung. Man darf allerdings nicht erwarten, daß man durch sie etwa unmittelbar aus den Erzen ein brauchbares Flußeisen darstellen kann, vielmehr werden sie stets nur anwendbar sein und auch ökonomisch brauchbar erscheinen, wenn man ein beinahe fertiges Eisen nur noch gewissermaßen der letzten Revision aussetzt, wie das ja auch der Zweck des Tiegelprozesses bisher gewesen ist.

Das ist nun der gegenwärtige Stand der Flußeisenerzeugung, und man sieht, daß es gelungen ist,

durch Herstellung flüssigen Eisens, selbst ohne jeden Kohlenstoffgehalt einen hohen Grad der Vollkommenheit zu erreichen, ohne daß man doch sagen kann, daß wir hiermit schon am Ende wären.

Die Erfahrung lehrt indessen, daß man in der Praxis leicht Fehler begehen kann, und daß daher jedes Eisen nach der Fertigstellung noch auf seine Eigenschaften geprüft werden muß. Bisher dienten dazu zwei Verfahren, die chemische Analyse und die Festigkeitsprüfung. Abgesehen davon, daß man wissen muß, ob man ein reines Kohlenstoffeisen oder ein solches, welches mit wünschenswerten Elementen legiert ist, vor sich hat, muß man auch wissen, welche Zerreißfestigkeit, welche Proportionalitätsgrenze das Eisen besitzt, kurz man muß die mechanischen Eigenschaften kennen, ehe man es mit Sicherheit verwerten darf. Aber vielfach genügen diese Prüfungen noch nicht. Selbst wenn chemische Analyse und Festigkeitsprüfung günstige Ergebnisse gehabt hatten, treten bei der Verwendung manche scheinbar unaufklärbare Eigenschaften hervor, und da muß man dazu übergehen, unter dem Mikroskop das Kleingefüge des Eisens zu prüfen. Zu diesem Zwecke werden kleine Proben mit einer hohen Politur versehen, geätzt und dann unter starker Vergrößerung (bis zu 2000fach linear) betrachtet. Man findet dann, daß das Eisen im wesentlichen aus drei Bestandteilen besteht. Das nahezu reine Eisen ist ein deutlich kristallisierter Körper, der bei dem erstarrten Eisen in Polyedern auftritt, und den man Ferrit nennt. Er ist der wichtigste Teil. Ein zweiter Bestandteil ist das kohlenstoffhaltige Eisen, welches der Regel nach der chemischen Zusammensetzung Fe_3C entspricht, also Drittelkohlenstoffeisen ist. Dieses Eisen wird Zementit genannt, während man den Kohlenstoff, der darin enthalten ist, als Carbidkohlenstoff bezeichnet.

Je nach der Art der Abkühlung und der Höhe des Kohlenstoffgehaltes findet sich nun der eine oder der andere Bestandteil in überwiegender Menge vor. Indessen beide Bestandteile scheiden sich, je nach der Art und Schnelligkeit der Abkühlung, einzeln aus, bis endlich ein Gleichgewichtszustand, der sogen. eutektische Zustand eintritt, in welchem nun beide Körper in Form eines unveränderlichen Gemenges erstarren und das Erstarrungsprodukt, welches sich unter dem Mikroskop als ein gewöhnlich streifenartig erscheinendes Gemenge von Zementit und Ferrit kennzeichnet, nennt man Perlit wegen seines perlmutterartigen Glanzes.

Während sich die beiden Bestandteile einzeln oder als dritter Bestandteil gemeinschaftlich kennzeichnen, wenn das Eisen langsam abgekühlt wird, kann man durch eine plötzliche Abschreckung des erhitzten Eisens bemerken, daß keiner von diesen Bestandteilen einzeln auftritt, sondern die kohlenstoffhaltige Legierung als einheitliches Produkt erstarrt und zwar in Nadeln, welche sich gewöhnlich gruppenweise unter Winkeln von 60° kreuzen, daher gleichseitige Dreiecke bilden. Man nennt dieses Produkt, welches sich in dem Eisen um so vollkommener zeigt, je plötzlicher die Abkühlung erfolgt war, Hartit. Es gibt zwar eine Menge von anderen mit verschiedenen Namen belegte Abkühlungsprodukte, welche Gemenge oder Übergänge von dem einen zu dem andern Gefügebestandteile sind, was

man sich ja denken kann, da es praktisch kaum möglich ist, eine Abkühlung ganz plötzlich herbeizuführen, und daher verschiedene Zwischenprodukte entstehen, umsomehr, als auch noch die übrigen Elemente des Eisens außer Kohlenstoff einen nicht unerheblichen Einfluß ausüben.

Diese mikroskopischen Untersuchungen scheinen auf den ersten Blick nur eine theoretische Bedeutung zu haben. In Wirklichkeit aber liegt die Sache anders. Man kann durch sie die Art der Behandlung des Stahls nachweisen, man kann sehen, ob ein Stahl plötzlich oder langsam abgekühlt ist, und man kann nun schließen, für welche Zwecke man einen bestimmten Abkühlungsgrad am besten gebrauchen kann, kurz diese mikroskopische Untersuchung ist allmählich zu einem unentbehrlichen Bestandteil der Prüfung des Eisens eines jeden Eisenhüttenwerkes, welches schmiebares Eisen in flüssigem Zustande erzeugt, geworden. Noch ist dieses Feld der Untersuchung fern von Vollkommenheit. Hier bieten sich noch viele Schwierigkeiten der Erklärung. Warum sich trotz der verschiedenen Kohlenstoffgehalte immer doch nur die beiden Gefügebestandteile zeigen, warum bei einer plötzlichen Abkühlung überhaupt ein nadelartiges Produkt entsteht, warum in dem eutektischen Gemenge ein scheibenartig abgelagertes Produkt sich zeigt — das sind Dinge, die noch schwer zu erklären sind.

Ich schließe meinen Vortrag mit der Bitte an Sie, meine Herren Chemiker, uns Eisenhüttenleute hierin zu unterstützen.

Hat die physikalische Chemie auch in der neueren Zeit sehr viel geleistet, so bedarf doch gerade die Praxis des Eisenhüttenwesens ganz besonders ihrer wissenschaftlichen Unterstützung.

Der Einfluß, welchen verschiedene Temperaturen und Druckverhältnisse auf die Gruppierung der Elemente haben, ist noch wenig aufgeklärt. Daß der elektrische Reinigungsprozeß so günstigen Einfluß auf die Ausscheidung aller fremden Elemente, selbst des Schwefels, aus dem Eisen hat, kann der hohen Temperatur zugeschrieben werden, welche erreicht wird. Welche Zeiten für die Erhitzung, welche für die Abkühlung am günstigsten sind, wann sich der vom Eisen aufgenommene Sauerstoff am besten ausscheidet, ohne daß man zu fremden Desoxydationsmitteln die Zuflucht zu nehmen braucht, welche Gefügebestandteile in kohlenstoffhaltigem Eisen Wolfram, Chrom, Titan bilden, und unzählige andere Fragen sind zu lösen und bieten wegen ihrer praktischen Bedeutung gerade für den Chemiker einen ganz besonderen Reiz. Bei der Flußeisenerzeugung ist man von den geringen Temperaturen älterer Verfahren allmählich auf die höchsten erreichbaren gekommen und hat dadurch die wichtigsten Erfolge erzielt. Wie wir annehmen, daß es Temperaturen gibt, bei denen sich alle Stoffe in ihre Elemente auflösen, so gibt es sicherlich Möglichkeiten unter Anwendung bestimmter Temperaturen die Gruppierung der Elemente nach Wunsch zu beeinflussen und eine oder die andere Gruppierung durch die Schnelligkeit der Abkühlung festzuhalten. Ohne ein genaues Studium des Kleingefüges, zu welchem das Laboratorium der Kgl. Bergakademie in Berlin die beste Gelegenheit bietet, ist die Lösung aller dieser Fragen unmöglich.