

dungen. 3. Aufl. 7. u. 8. Lfg. Hamburg u.
Leipzig 1910. L. Voß. & M 6,—

Bücherbesprechungen.

Die Elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie. Unter Mitwirkung von Dr. F. Haber, o. Professor der physikalischen Chemie und Elektrochemie an der Techn. Hochschule in Karlsruhe, verfaßt von Alexander Moser, Dozent für technische Elektrochemie an der Kaiserl. Techn. Hochschule in Moskau. Monographien über angewandte Elektrochemie. XXXVI. Band. Halle a. S. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. 1910. XVI + 205 Seiten.

Preis geh. M 10,—

Eine hoherfreudliche Leistung: Mit erstaunlichem Fleiß ist alles unter sorgfältiger Quellenangabe gesammelt. Theoretiker und Praktiker werden diese Zusammenfassung des recht ausgedehnten und zerstreut liegenden Gebietes gleichermaßen willkommen heißen. Aber das Buch gibt viel mehr als eine treue und lückenlose Sammlung: mit wissenschaftlichem Geist wird jede Erscheinung auf ihre theoretische Grundlage geprüft und so der Fülle des empirisch Gefundenen die Übersichtlichkeit verliehen. — Nach einer geschichtlichen Einleitung, die uns bis zum Beginn elektrochemischer Beobachtung, somit über ein Jahrhundert, zurückführt, wird der bedeutende Stoff in vier Kapiteln vor uns ausgebreitet: Die Elektrolyse ionisierter Verbindungen, die elektrolytische Oxydation, deren Theorie Haber darlegt, die elektrolytische Substitution und endlich (räumlich und sachlich der bedeutendste Teil) die elektrolytische Reduktion, wobei wieder Haber die wichtigsten theoretischen Vorstellungen entwickelt. Ein alphabetisches Sachverzeichnis, das in der nächsten Auflage vielleicht zweckmäßig noch durch ein Namenverzeichnis ergänzt werden könnte, und ein Verzeichnis der berücksichtigten Patente beschließen das inhaltreiche Buch. — Haber schreibt am Ende des Vorwortes, das er dem Buche mit auf den Weg gegeben hat: „Ich habe Gelegenheit gehabt, der Entstehung der einzelnen Abschnitte zu folgen und dabei die Kenntnis und die Sorgfalt würdigen zu lernen, mit der sie verfaßt sind. Ich schöpfe daraus die Überzeugung, daß die Leistung von Herrn Moser den Beifall der Fachgenossen finden wird.“ Diese Überzeugung wird wohl jeder teilen, der das vom Verlag Knapp in der bekannten Weise gut ausgestattete Werk zur Hand nimmt.

G. Haas. [BB. 197.]

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von Richard Meyer, Braunschweig. XIX. Jahrgang 1909. Braunschweig 1910. Friedr. Vieweg & Sohn. Geh. M 18,—; geb. in Lnwd. M. 19,—, in Halbfz. M 20,—

Laut Vorwort hat weder die Anordnung des Stoffes, noch die Reihe der Mitarbeiter des trefflichen Buches eine Änderung erfahren. aj. [BB. 185.]

Das Pharmazeutische Institut der Universität Berlin. Herausgegeben von Prof. Dr. Hermann Thoms, Direktor des Pharmazeutischen In-

stitutes der Universität Berlin. Mit 48 Abbild. Berlin 1910. Verlag Gebr. Borntraeger.

Preis M 12,—

Eine Festschrift zum Berliner Universitätsjubiläum! Wer sich auch aus der Ferne über die Einrichtung dieses vorbildlichen Institutes orientieren will, der greife zu dem interessanten Buch. Eine Abhandlung über: „Die Entwicklung des pharmazeutischen Unterrichts an der Universität Berlin seit deren Begründung im Jahre 1810 bis zum Jahre 1910“ leitet die Schrift ein. Wohlgefundene Photographien, Grundrisse, Pläne usw. machen den Inhalt vielgestaltig. Kieser. [BB. 198.]

Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Delegierte einiger Verbände, die sich mit der öffentlichen Gesundheitspflege in Österreich beschäftigen, haben am 22./10. in Wien einen **Zentralausschuß für öffentliche Gesundheitspflege** gebildet. Die Geschäftsführung der Zentralstelle liegt für das erste Jahr in Händen der **Österreichischen Gesellschaft für Gesundheitspflege**, Vorsitzender Prof. Dr. Schattenfroh; Sitz des Zentralausschusses ist in Wien IX, Kinderspitalgasse 15.

Am 27./10. fand in Berlin die diesjährige **Hauptversammlung des Verbandes deutscher Eisen- und Stahlindustrieller** statt. Den Vorsitz führte Rechtsanwalt Meyer (Ilsseder Hütte).

Der **Landesverein der Ungarischen Eisenhändler** wird von Mai bis Juni 1911 im Budapester Industriepalast eine **Internationale Ausstellung von Neuheiten und Patenten der Eisen- und Maschinenindustrie** veranstalten.

Auf die Bitte des Vorstandes der **Deutschen Chemischen Gesellschaft** hat Prof. Dr. M. Dennstedt, Hamburg, einen zusammenfassenden Vortrag: „Über neuere Fortschritte auf dem Gebiete der forensischen Chemie“ übernommen. Der Vortrag wird am 3./12. abends 7 Uhr im Hörsaal des Hofmannhauses stattfinden. Im Anschluß an den Vortrag findet im Palasthotel, W., Königgrätzer Str. 130/131, ein gemeinschaftliches Abendessen statt, für welches man Anmeldungen baldmöglichst an die Geschäftsstelle der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin W 10, Sigismundstr. 4, richten wolle. — Am 14./12. abends 8 Uhr findet im Hofmannhaus die **ordentliche Generalversammlung** statt.

Herbstversammlung des Iron and Steel Institute. Buxton, 27./9. bis 1./10. 1910.

Die sehr gut besuchte Herbstversammlung des Iron and Steel Institute fand unter dem Vorsitz des Präsidenten des Institutes, des Herzogs von Devonshire statt. Namens der Stadt begrüßte Herr Mill die Anwesenden in herzlichen Worten, für welche den Wohlwollenden den Dank aussprach.

Sodann teilte er noch mit, daß Herr Stead als Vizepräsident und Herr Samuelson als Beirat gewählt worden sind.

Den ersten Vortrag von C. de Schwarz, Lüttich: „*Brikettieren von Eisenerzen*“, verlas in Abwesenheit des Vf. der Sekretär des Iron and Steel Institute, Herr Loyd.

Die Frage der Eisenerzbrikettierung nimmt von Jahr zu Jahr an Bedeutung zu nicht nur infolge der Tatsache, daß Eisenerz im allgemeinen und Mauterz immer seltener werden, sondern auch infolge der durch die modernen Hochöfen bedingten Forderungen bezüglich der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften des Erzes. Durch die Verwendung von besseren und wirksameren Sprengstoffen in den Erzminen und infolge des langen Transportes, der häufigen Umladung, welche die Erze durchmachen, bevor sie an den Bestimmungsort gelangen, nimmt der Gehalt an feinkörnigem und staubförmigem Erz zu, sehr zum Nachteil des Hochofenbetriebes, in welchem infolge der größeren Höhe des Ofen selbst, des hohen Druckes des Gebläsewindes und der Verwendung der Hochofengase für Gasmaschinen ein Material gefordert wird, welches weder zu feinkörnig, noch staubförmig ist. Da in den modernen Hochöfen der Wind einen verhältnismäßig hohen Druck besitzt, wird nämlich ein beträchtlicher Teil des feinen Erzes weggeblasen, gelangt in die Abgase und führt so zu den bekannten Mißständen. Dies ist um so mehr von Nachteil, als die Hochofengase fast allenthalben zum Antrieb von Gasmaschinen verwendet werden, und man für diese Zwecke ein vollkommen staubfreies Gas benötigt. Im Hochofen dringt das feine Erz rascher vor als die größeren Erzstücke der gleichen Charge; es ist daher nicht lange genug dem reduzierenden Einfluß des Kohlenmonoxys ausgesetzt und verläßt die Reduktionszone nur unvollkommen vom Sauerstoff befreit, in der Carbonisationszone backt es daher mehr zusammen.

Von den zahlreichen Methoden für die Eisenerzbrikettierung kann bis jetzt nicht eine erfolgreich ganz allgemein verwendet werden. Einige Verfahren haben sich in der Praxis bewährt, jedoch nur für bestimmte Erzsorten oder unter bestimmten lokalen Verhältnissen und Bedingungen. Die Untersuchungen zeigten, daß sich das Verfahren immer der Natur des Erzes anpassen muß und zwar sowohl der physikalischen Beschaffenheit als speziell der chemischen Zusammensetzung. Die meisten Verfahren für die Brikettierung von feinkörnigem Eisenerz erweisen sich als zu kostspielig, nicht nur infolge der großen Anlagekosten und hohen Herstellungspreise, sondern indirekt auch dadurch, daß infolge des großen Zusatzes an Bindemitteln der Eisengehalt stark herabgedrückt wird. Vf. stellt folgende Bedingungen auf, die für eine erfolgreiche Brikettierung notwendig sind: 1. Die Eisenerzbrikette müssen widerstandsfähig gegen mechanische Einwirkungen sein, sie müssen mindestens einem Druck von 2000 Pfd. pro Quadratzoll standhalten und dürfen, wenn sie aus einer Höhe von 10 Fuß auf eine Gußeisenplatte fallen, nicht in Staub zerfallen, höchstens in Stücke zerbrechen. 2. Sie müssen hitzebeständig sein, auf 900° erhitzt, können sie zu sintern beginnen, dürfen aber nicht

in kleine Teile zerfallen. 3. Sie müssen, ohne weich zu werden, einige Zeit im Wasser liegen können. 4. Sie müssen Dampf von 150° aushalten können ohne zu zerbröckeln. 5. Sie müssen einen gewissen Grad von Porosität zeigen, damit im Hochofen das Kohlenmonoxyd in das Innere der Briketts dringen kann, um seine reduzierende Wirkung auszuüben. Zur Untersuchung der Porosität bringt man die getrockneten Briketts in Wasser, sie müssen in 25 Minuten je nach der Natur des Erzes mindestens 12,5 bis 16% Wasser absorbieren. 6. Das verwendete Bindemittel darf schädliche Substanzen, wie Schwefel und Arsen, nicht in einem Ausmaß enthalten, welches auf die Qualität des erzeugten Roheisens nachteiligen Einfluß haben könnte. 7. Die Brikettierungskosten dürfen den Unterschied des Preises von feinkörnigem Erz und Mauterz nicht übersteigen.

Die verschiedenen Brikettierungsverfahren kann man einteilen in solche, welche ein Bindemittel verwenden, und in die ohne Bindemittel arbeitenden. Bei ersteren unterscheidet man wieder Verfahren mit anorganischen und solche mit organischen Bindemitteln. Bei den Verfahren ohne Bindemittel müssen in der Regel die Briketts mit hohen Kosten erhitzt werden, nur in Ausnahmefällen kann von der Erwärmung Abstand genommen werden, nämlich wenn das Eisenerz eine bestimmte Menge von Tonerde enthält, welche als Bindemittel wirkt. So wird in Rußland in Kertsch und in Deutschland in Ilsede Eisenerz ohne Zusatz von Bindemitteln und ohne Erhitzen brikettiert. In Kertsch wird Bohnerz mit 8% Wasser vermengt und unter einem Druck von 5600 Pfd. pro Quadratzoll gepréßt. In Ilsede wird Tonerz (toniges Brauneisenerz) mit den Abfällen der Eisenerzwäscher sowie mit Walzschlacke und anderen eisenreichen Abfällen vermengt und diese Mischung, welche nicht mehr als 6% Wasser enthalten darf, wird bei 75° unter einem Druck von 4000 Pfd. pro Quadratzoll gepréßt. Man hat nun versucht, Eisenerzen, welche keinen Ton enthalten, diesen zuzusetzen, um so mit Hilfe eines billigen Bindemittels ohne die hohen Erhitzungskosten Briketts herzustellen. Es zeigte sich jedoch, daß ein verhältnismäßig hoher Zusatz von Ton notwendig ist; außerdem enthält die gewöhnliche Tonerde ziemlich viel Kieselerde, und ist daher ein besonderer Zusatz von Kalkstein erforderlich. Man hat daher in der Praxis den Zusatz von Ton als Bindemittel aufgegeben und verwendet ihn höchstens dort, wo eisenhaltiger Ton zur Verfügung steht. Man versuchte auch, den Zusatz von Bindemitteln und das Erwärmen zu vermeiden durch Anwendung besonders hoher Drucke, die bis auf 11 000 Pfd. pro Quadratzoll gesteigert wurden; die so erhaltenen Briketts sind zwar fest und gegen mechanische Einwirkungen widerstandsfähig, aber sie dehnen sich in der Hitze stark aus und zerfallen dann, außerdem sind sie sehr dicht, was einen Nachteil für die Reduzierbarkeit bedeutet. Von allen Verfahren zur Erzbrikettierung ohne Bindemittel hat sich das von Grönal für Magneteisenerz am besten bewährt. Das Roherz, welches 27—58% Eisen enthält, wird in Steinbrechern zerkleinert und dann in einer Kugelmühle zermahlen. Aus dem erhaltenen Sand wird das reine Magneteisenerz, das sogenannte „Konzentrat“, durch magnetische Sepa-

ratoren extrahiert. Das Konzentrat, welches 67 bis 71% Eisen enthält, wird angefeuchtet und ohne weiteren Zusatz in Briketts gepreßt und in einem Ofen mit Generator- und Hochofengas erwärmt; erwärmte komprimierte Luft wird durch ein Körting-gebläse in solcher Menge zugeführt, daß eine stark

oxydierende Flamme entsteht, wodurch das Magnet-eisen, Fe_3O_4 , zu Eisenoxyd, Fe_2O_3 , oxydiert wird. Der Schwefelgehalt nimmt während dieses Prozesses ab; über die chemische Zusammensetzung der Roherze, Konzentrate und Briketts verschiedener Sorten orientiert folgende Tabelle:

	Roherz			Konzentrat			Briketts		
	Fe %	S %	P %	Fe %	S %	P %	Fe %	S %	P %
Flogberget	27,3	0,31	0,003	67,4	0,04	0,003	65,3	0,007	0,003
Herräng	40,2	1,21	0,003	67,3	0,17	0,002	65,5	0,003	0,007
Lulea	58,2	0,11	0,23	71,1	0,015	0,005	69,3	0,005	0,005
Strassa	46,8	0,03	0,015	69,2	0,015	0,003	67,1	0,005	0,003
Cornwall U. S. A.	30,6	1,60	0,012	69,9	0,036	0,003	67,9	0,010	0,005

Die nach den Gröndalverfahren hergestellten Briketts sind hart und porös und für den Hochofen durchaus geeignet; doch sind die Herstellungs-kosten ziemlich bedeutend, weshalb das Verfahren mit Ausnahme von Schweden nicht sehr verbreitet ist. In Schweden arbeiten gegenwärtig 27 Gröndal-ofen mit einer Gesamtleistung von ungefähr 3000 t Briketts pro Jahr. Der Wert des Gröndalverfahrens für Schweden liegt darin, daß in diesem Lande der Hochofenbetrieb fast ausschließlich auf Verwen-dung von Holzkohle beruht. Die Schlacke der Holz-kohlenöfen ist sauer und absorbiert keinen Schwefel, infolgedessen geht fast der ganze Schwefel in das Roheisen statt in die Schlacke. Aus diesem Grunde verwenden die schwedischen Hochofenwerke kein Eisenerz mit mehr als 0,015% Schwefel. Wie die obenstehende Tabelle zeigt, enthalten die Roherze bedeutend mehr Schwefel, und es ist daher unum-gänglich notwendig, den Schwefelgehalt herab-zusetzen und zwar nicht nur durch Verwendung des magnetischen Separators, sondern auch durch Er-hitzen der Briketts auf eine hohe Temperatur (bis 1400°) in einer oxydierenden Flamme. Der Eisen-gehalt in den Briketts wird zwar etwas herabgesetzt infolge der Umwandlung des Magnetits, Fe_3O_4 , in das Oxyd, Fe_2O_3 , doch wird dieser Nachteil mehr als kompensiert durch die Herabsetzung des Schwefelgehaltes und durch die Tatsache, daß Fe_2O_3 sich leichter reduzieren läßt und im Hochofen weniger Brennstoff braucht als das schwarze Eisenoxyd Fe_3O_4 . Da die Holzkohle von Jahr zu Jahr seltener und infolgedessen teurer wird, so ist die Frage der Brennstoffersparnis für Schweden von besonderer Be-deutung. Die Untersuchungen haben gelehrt, daß Briketts aus Fe_3O_4 im Hochofen pro Tonne Roheisen 300 Pfd. Holzkohle mehr verbrauchen als Briketts von Fe_2O_3 bei gleichem Eisengehalt. Diese Differenz im Feuerungsverbrauch bedeutet eine Verminderung der Herstellungskosten von ca. 6 s. 6 d. pro Tonne Roheisen zugunsten des Fe_2O_3 gegen Fe_3O_4 . Der Erfolg des Gröndalverfahrens ist daher trotz der großen Kosten für Schweden gerechtfertigt, desgleichen eignet es sich für alle Länder, in denen schwefelhaltige Erze mit Holzkohle verarbeitet werden. Da der Schmelzpunkt und infolgedessen die Sintertemperatur des Magnetits verhältnismäßig niedrig ist, so beginnen die aus „Konzentraten“ (Fe_3O_4) hergestellten Briketts bei einer Temperatur von 800—900° zu sintern und sich zu härtten. Nichts destoweniger wird die Temperatur auf 1400° gestei-gert, um den Schwefel so vollständig als möglich zu vertreiben. Es sei ferner hervorgehoben, daß die

Umwandlung von Fe_3O_4 in Fe_2O_3 als Oxydations-vorgang unter Wärmeentwicklung verläuft und so gleichfalls Brennstoff spart. Man hat versucht, Briketts aus Konzentraten direkt im Hochofen mit offenem Herd zu verwenden als decarborierenden und gleichzeitig anreichernden Zusatz zum Metallbad. Die Verwendung von Eisenerz für Hochöfen mit offenem Herd ist für diese Zwecke bekannt, doch müssen die Erze verhältnismäßig reich an Eisen sein und dürfen keine schädlichen Bestandteile enthalten in einer Menge, welche die Qualität des erzeugten Stahles beeinflußt. Die chemische Zusam-men-setzung der Konzentrate und der aus ihnen her-gestellten Briketts entspricht vollkommen diesen Bedingungen; der Schwefelgehalt der Konzentrate schwankt — mit Ausnahme der von Harräng — zwischen 0,015 und 0,04%. Im allgemeinen ver-wendet man im Hochofen mit offenem Herd nur 25%iges Eisenerz. der Schwefelgehalt im zuge-setzten Erz wird im fertigen Stahl auf $1/4$ herab-gesetzt (von 0,004 auf 0,001%). Stellt man Briketts aus Konzentraten her, um sie im Hochofen mit offenem Herd zu verwenden, dann ist es nicht nötig, sie auf 1400° zu erhitzen, auch nicht, sie von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 zu oxydieren und sie porös zu machen. Sie können unter einem höheren Druck gepreßt und da-durch kompakter gemacht werden, was für die Ver-wendung im Hochofen mit offenem Herd, vorteil-hafter ist, da sie hierdurch spezifisch schwerer werden und tiefer in das Bad einsinken, statt daß sie längere Zeit auf der Oberfläche schwimmen, wie z. B. Rot- oder Brauneisenerz, welche spezifisch leichter sind. Da Fe_3O_4 bei 800—900° zu sintern beginnt, so wer-den die aus Konzentraten hergestellten Briketts bei dieser Temperatur hart und brauchen nicht höher erhitzt werden. Die Briketts sind daher billi-ger und eisenreicher, wenn sie im Hochofen mit offenem Herd statt im angeblasenen Hochofen ver-wendet werden.

Um die Brikettierungskosten zu vermeiden, sind auch Versuche angestellt worden, feinkörniges Erz in Drehofenanlagen zu agglomerieren. Dieses Ver-fahren scheint von besonderem Wert zu sein, wenn die Agglomeration kombiniert werden kann mit dem Rösten, wo dieses notwendig oder vorteilhaft ist, z. B. wenn Spateisenstein, Brauneisenstein oder ein Eisenerz mit hohem Schwefelgehalt agglomeriert wer-den soll. Das zu agglomerierende Feinerz wird in einem Drehofen mit Kohlenstaub, der in der Regel billig zu beschaffen ist, vermengt, um den Sauer-stoffgehalt herabzusetzen. Das Eisenoxyd Fe_2O_3 kann zum Teil in FeO übergeführt werden, welches

das Erz an Eisen anreichert und gleichzeitig die für die Agglomeration notwendige Temperatur herabsetzt. Doch haben sich bei diesem Verfahren der Agglomeration verschiedene Schwierigkeiten eingestellt. 1. Ist es schwer, die Temperatur im Drehofen so zu regeln, daß die Sinterung ohne Schmelzen stattfindet. Ferner beginnt das Erz, sobald es sich zusammenballt, am feuerfesten Ofenfutter anzuschmelzen, und diese Schmelzansätze müssen mit beträchtlichen Kosten entfernt werden. Diese Schwierigkeiten treten besonders dann auf, wenn für die Erwärmung des Drehofens Kohlenstaub verwendet wird, da in diesen Fällen sich die Asche der Kohle, welche hauptsächlich Silicium und Aluminium enthält, mit dem Erz verbindet und Schmelzansätze bewirkt, außerdem auch direkt den Eisengehalt des agglomerierten Erzes verringert.

In diesen Fällen erweist sich die Verwendung von Gasfeuerung an Stelle der Kohlenstaubfeuerung vorteilhaft, einerseits kann die Temperatur des Drehofens leichter reguliert werden, andererseits ist keine Asche vorhanden, die das Erz verunreinigt.

Vortr. besprach sodann die Brikettierverfahren unter Verwendung von Bindemitteln. Die Verwendung von gelöschtem Kalk als Bindemittel für Feinerz ist seit einigen Jahren bekannt, und die Briketts können für den Hochofen besonders geeignet gemacht werden durch Zusatz von basischer Hochofenschlacke. Im Vergleich zu anderen Verfahren ist diese Brikettiermethode ziemlich kostspielig und erniedrigt auch den Eisengehalt in den Briketts, da 7—8% eisenfreies Bindemittel zugesetzt werden. Außerdem müssen die Briketts eine beträchtliche Zeitlang der Luft ausgesetzt werden, damit das Calciumoxyd genügend Kohlendioxyd absorbieren kann, da das Kalkhydrat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, als solches im oberen Teil des Hochofens Wasser abgibt, und die Briketts daher zu Staub zerfallen würden. Die Verwandlung des CaO in CaCO_3 bedeutet eine weitere Herabsetzung des Eisengehaltes im Erz, außerdem ist die Umwandlung kostspielig, da sie viel Raum und Arbeit erfordert. Dieses Brikettierverfahren hat deshalb nicht viel Anwendung gefunden. Gebrannter Kalk, sowohl allein als gemischt mit Ton und Asche, ist gleichfalls versucht worden, jedoch ohne Erfolg. Dies ist leicht erklälich, denn durch die Gegenwart von Dampf und Kohlensäure im oberen Teil des Hochofens nimmt der gebrannte Kalk Wasser und Kohlensäure auf und geht in Kalkhydrat über. Diese Reaktion ist von Wärmeentwicklung begleitet und verursacht die bekannte unangenehme „Oberhitze“. Man hat dann versucht, als Bindemittel Gips und Zement zu verwenden, der erstere enthält jedoch zuviel Schwefel und ist nicht hitzebeständig, doch sind die Briketts widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit und mechanische Einwirkungen. Größere Erfolge wurden erzielt durch Verwendung eines Gemenges von Sand und gelöschtem Kalk als Bindemittel. Gleiche Teile dieser Substanzen werden vermengt, fein gepulvert und innig mit dem zermahlenen Erz vermischt. Nach dem Anfeuchten wird das Gemenge zu Briketts gepréßt und einige Stunden unter Druck dem Einfluß von überhitztem Dampf ausgesetzt. Es ist 6%iges Bindemittel erforderlich. Die Kieselerde des Sandes wird unter dem Einfluß des überhitzten Dampfes aus dem unlöslichen Zustand in den löslichen Zustand

übergeführt. Das Verfahren gibt bezüglich der Qualität der erzeugten Briketts gute Resultate, hat aber in der Praxis nicht viel Eingang gefunden infolge der hohen Anlagekosten und hohen Betriebskosten. Ein anderes Brikettierverfahren beruht auf demselben Prinzip und verwendet als Bindemittel basische Hochofenschlacke, welche Dampfdruck ausgesetzt war. Da jedoch fast 10% Bindemittel zur Erzeugung guter Briketts nötig sind, so wird der Eisengehalt der Erzbriketts zu stark herabgesetzt. Spateisenstein, vermengt mit Kalk, eignet sich gut als Bindemittel, wenn die Brikette eine Zeitlang Dampfdruck ausgesetzt werden, sich in Eisenhydroxyd und Calciumcarbonat umwandeln. Erstere wirkt im Gelzustand als Bindemittel und geht dann in das wasserhaltige Eisensesquioxid über. Man stellt ein Gemenge von zwei Teilen Spateisenstein und einem Teil Kalk her, fügt von diesem Pulver 15% dem zu brikettierenden Erz zu und feuchtet das Ganze an — hierdurch geht der Kalk in Kalkhydrat über — und stellt die Briketts unter einem Druck von 6000 Pfd. pro Quadratzoll her. Sodann setzt man sie $4\frac{1}{2}$ — $6\frac{1}{2}$ Stunden lang einem Dampfdruck von 8 Atmosphären aus. Für den Fall, daß Spateisenerz allein brikettiert wird, genügt ein Zusatz von 6% Kalk. Die so hergestellten Briketts sind gut aber teuer, da die Anlage kostspielig ist.

Große Erfolge wurden erzielt durch Brikettierung von Gichtstaub, welcher hydraulische Eigenschaften besitzt, da der Kalk Aluminium und lösliche Kieselerde enthält. Durch Zusatz bestimmter Salze, wie Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Eisenvitriol, oder durch Säuren wie Schwefelsäure und Salzsäure, können die hydraulischen Eigenschaften so gesteigert werden, daß aus dem Gichtstaub sehr gute Briketts hergestellt werden können. Im allgemeinen erwies sich Chlormagnesium am geeignetsten, da es billig ist und keine anderen schädlichen Substanzen enthält; durch die hohe Temperatur im Hochofen wird das Magnesiumchlorid in Magnesium und Chlor gespalten. Das erste geht als MgO in die Hochofenschlacke, Chlor verbindet sich mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsaure. Die Säure vereinigt sich mit dem Kalk unter Bildung von Calciumchlorid, welches schließlich von dem zum Waschen der Hochofengase benutzten Wasser absorbiert wird. In einigen Fällen hat man beobachtet, daß die Eisenanteile des Ofenkopfes leicht angegriffen werden, was der Gegenwart der nicht vollständig neutralisierten Salzsäure zuzuschreiben ist. Dieses beschriebene Verfahren, nach seinem Erfinder Schuhmacher-Prüß genannt, gibt befriedigende Resultate sowohl bezüglich der Güte des Briketts als des Preises. Es sei jedoch erwähnt, daß der zu brikettierende Gichtstaub verwendet werden muß, unmittelbar nachdem er den Rauchfang verläßt, und daß er wie Zement vor Feuchtigkeit geschützt werden muß. Die Gichtstaubbrikettieranlage muß sich daher in unmittelbarer Nähe des Hochofens befinden, welchem der Gichtstaub entnommen wird. Leider kann dieses Verfahren nur für Gichtstaub Anwendung finden, nur in einigen Fällen erweist sich ein Zusatz von 40% Purpurz zum Gichtstaub als zulässig. Ein anderes Verfahren beruht auf Verwendung basischer

gedämpfter Hochofenschlacke; ist der Kalkgehalt des Gichtstaubes unzureichend, so setzt man 4 bis $4\frac{1}{2}\%$ zu. Die Briketts werden gut, aber das Verfahren ist nicht wirtschaftlich, da 8—12% Bindemittel zugesetzt werden müssen.

Man hat auch versucht, organische Substanzen als Bindemittel zu verwenden, wie die Laugen der Cellulosesulfitfabrikation und Melassen. In ersterem Fall wird die Lauge zu Sirupkonsistenz eingedampft und kommt unter dem Namen Zellpech in Deutschland zur Verwendung. Durchschnittlich werden 6% Bindemittel verwendet und die Briketts unter einem Druck von 900 Pfd. pro Quadratzoll hergestellt. Das Zellpechverfahren gibt zwar brauchbare Briketts, da jedoch das Bindemittel sehr teuer ist (ca. 40 M pro Tonne), so ist der wirtschaftliche Erfolg des Verfahrens noch zweifelhaft. Die Verwendung von Melasse als Bindemittel wurde versucht zum Brikettieren der eisenhaltigen Rückstände der Anilinfabrikation als auch zum Brikettieren von Gichtstaub. Man vermengt einen Teil Melasse mit zwei Volumteilen Kieselgur, 0,4 Volumteilen Carnallit und 100 Teilen des zu brikettierenden Erzes. Die Briketts werden dann an der Luft getrocknet und gelangen dann in die Kammern eines Trockenofens, ähnlich den in der Ziegelbrennerei verwendeten. Hier werden sie auf 1000° erwärmt, wobei sie zu sintern beginnen. Infolge der hohen Kosten eignet sich dieses Verfahren nur für die Nebenprodukte der Anilinfabrikation, welche 67% Eisen enthalten. Außer den genannten Verfahren zur Brikettierung von Feinerz und Gichtstaub gibt es noch eine ganze Reihe andere, die sowohl mit als ohne Bindemittel arbeiten. In erstem Falle sind alkalische Silicate, basische Schlacke, Naphthalin, Paraffin, Harzseifen und andere organische und anorganische Substanzen versucht worden. Die Behandlung mit flüssigem Eisen oder im elektrischen Ofen wurde auch vorgeschlagen und in Praxis versucht, jedoch ohne Erfolg.

Am wirtschaftlichsten erwiesen sich die Verfahren, welche in Kertsch in Rußland und in Ilsede in Deutschland in Anwendung sind, die Herstellungskosten betragen nur 1 s. pro Tonne. Beim Gröndalverfahren stellen sich die Kosten auf 3 s. 4 d. pro Tonne, hierzu kommen noch Abschreibungen usw., so daß die Gesamtkosten sich auf 4 s. 8 d. stellen. Für die Gichtstaubbrikettierung ist das Schuhmacherverfahren am wirtschaftlichsten, die Herstellungskosten für 1 t Briketts betragen 1 s. 8 d. Bei dem übrigen Verfahren stellt sich die Tonne auf 8 s. 6 d. bis 3 s. 9 d.

In der Diskussion bemerkte zunächst Prof. H. Louis, daß die Angabe des Autors, die Verwendung besserer Explosivstoffe vermehre den Staubgehalt der Erze, nicht mit seinen Erfahrungen übereinstimme. Die Eisenerzbrikettierung hat daher mit der Verwendung wirksamer Sprengstoffe nichts zu tun, sondern ist nur darauf zurückzuführen, daß die Mauterze im Abnehmen begriffen sind. Was die zwei Brikettierungsmethoden betrifft, nämlich mit und ohne Verwendung von Bindemitteln, so müsse man scharf unterscheiden je nach dem Material, das brikettiert werden soll. Ein Zusatz von 8—10% von Kalk z. B. bedeutet eine große Preiserhöhung, wenn die Briketts einen Transport über lange Entferungen

durchmachen müssen, ist hingegen belanglos, wenn die Herstellung der Briketts in unmittelbarer Nähe des Hochofens stattfindet. Die Angabe, daß in Kertsch die Brikettierung ohne Bindemittel durchgeführt werde, sei nicht ganz korrekt; es handelt sich hier um Erze, welche von Natur aus eine ziemliche Menge Tonerde enthalten und nur dadurch brikettierbar sind; man könne also nicht hier im eigentlichen Sinne von einer Brikettierung ohne Bindemittel sprechen. Bei der Beschreibung des Gröndalverfahrens spricht der Verf. Gröndal das Verdienst der Erfindung der Agglomeration zu, diese war jedoch schon vorher bekannt, von Gröndal röhrt nur der ausgezeichnete Brikettierofen her, für dessen vorzügliche Eignung der Umstand spricht, daß das Gröndalverfahren seit seiner Einführung erfolgreich ohne Modifikation im Betriebe ist. Die Angabe, daß das Gröndalverfahren nur in Schweden mehr Verbreitung gefunden hat, möchte Redner dahin ergänzen, daß das Verfahren auch in England, Norwegen, den Vereinigten Staaten und seines Wissens auch in einigen Teilen von Deutschland in Anwendung sei, sich also rasch Eingang verschafft habe. Redner betont ferner, daß der Vorteil des Drehofens bei der Agglomeration besonders dann hervortritt, wenn es sich um Erze mit einem größeren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen handle. Beim Brikettieren von Spateisenstein treten beträchtliche Schwierigkeiten auf infolge des starken Einschrumpfens; hier wäre der Drehofen angezeigt. Bei der Angabe des Brikettierverfahrens unter Verwendung eines Gemenges von Spateisenstein und Kalk als Bindemittel habe Verf. auch die dabei auftretende Reaktion beschrieben. Prof. Louis meint, daß wenn der Vf. sich bei diesen Angaben auf die Patentliteratur stütze, hier ein Beispiel vorliege, wie ungenau speziell Angaben über chemische Vorgänge in den Patentschriften seien. Er habe bei einem Laboratoriumsversuch nach den Angaben des Patentes Spateisenstein und gelöschten Kalk in einem Dampfstrom erhitzt, jedoch keine Reaktion beobachtet. Würden Spateisen und Kalkhydrat in der angegebenen Weise miteinander reagieren, so müßte eine Gewichtszunahme von ca. 4% auftreten, während Redner eine Gewichtsabnahme von $1\frac{1}{2}\%$ konstatierte. Seiner Meinung nach beruht die eintretende Bindung im genannten Fall auf der Gegenwart des Kalkes und dem Silicatcharakter des Erzes. Herr Robinson wies gleichfalls auf die Vorteile des Drehofens hin, der besonders für große Mengen geeignet ist. Ein weiterer Vorteil liege in der Billigkeit; Herr Stead wies darauf hin, daß es sehr schwierig sei, genügend brikettierte Briketts zu erhalten, das Material hält nicht fest genug zusammen, und bei längerem Transport und öfterem Umladen zerfallen die Briketts zu Staub, und zwar kann man 15—20% derartiger Verluste einsetzen. Es sei eine wichtige Frage, in wieweit der Konsument dem Lieferanten bezüglich des staubförmigen Materials entgegenkommen könne. Was die Verwendung organischer Bindemittel betrifft, wie z. B. Teer und Pech, so eignen sich diese seiner Meinung nach wohl für magnetisches Material, nicht aber für eisenoxydhaltige Erze, denn sobald der Koks oder das Bindemittel in den kohlenförmigen Zustand übergegangen und die Briketts rotglühend sind, zerfallen die Briketts zu Staub, wenn das Binde-

mittel aufgebraucht ist und den Sauerstoff aus dem Eisenoxyd entfernt hat. Für den Fall des Magneteisensteins, welcher viel weniger leicht reduzierbar ist als das Oxyd, eignet sich die Verwendung von Zellpech oder anderer organischer Bindemittel besser.

S. Hilpert, Berlin, und E. Colver-Glaupert, Charlottenburg: *Schwefelige Säure als metallographisches Ätzmittel*. Einleitend bemerkt Herr Colver-Glaupert, der über die gemeinsam mit Hilpert durchgeführte Arbeit referierte, daß eine große Anzahl der verschiedensten Ätzmittel in der Metallographie verwendet werden. Die meisten Reagenzien sind für den Zweck vorgeschlagen worden, die Struktur gehärteter und getempelter Stähle aufzuklären, oder um einen bestimmten Bestandteil dieser Stähle zu lösen, so daß fast für jeden Bestandteil und jede Struktur ein besonderes Reagens vorgeschlagen wurde. Zur Erzielung neuer Wirkungen ist eine Reihe höchst komplizierter organischer und anorganischer Verbindungen vorgeschlagen und zum Teil auch verwendet worden; die Wirkungsweise vieler dieser Verbindungen ist noch nicht aufgeklärt, häufig geben sie auch keine klare Struktur. Es ist dies beklagenswert, da die Metallographie des Stahls und Eisens von größter praktischer Bedeutung ist, und jede Komplikation die praktische Verwertung in der Metallurgie hemmt. Selbst wenn die Wirkungen der Reagenzien oft bekannt sind, so ist ihre Herstellung in der Praxis oft schwierig, einige Strukturen treten ja nur gelegentlich auf, viele der Alkohole und Benzol-derivate usw., die empfohlen wurden, gehören nicht zu den Laboratoriumsreagenzien. Auch erfordert die vollständige Ätzung mit vielen der Reagenzien oft viel Zeit. Da verdünnte Säurelösungen, welche für andere Stahlarten in der Regel verwendet werden, bei gehärteten Stählen in der Regel kein klares Strukturbild geben, so entschloß man sich zu der Verwendung der neuen Reagenzien. Die Vff. versuchten nun, ein bekanntes und leicht erhältliches Reagens ausfindig zu machen, welches eine rein chemische Wirkung auf Stahl ausübt. Nach zahlreichen Versuchen mit verschiedenen einfachen Oxydationsmitteln wurde endlich in der schwefeligen Säure ein vorzügliches Reagens gefunden. Nachdem die beste Form, in der die Lösung anzuwenden ist, gefunden war, wurde eine große Anzahl von Schriften, welche sich praktisch über das ganze Gebiet der Stahl- und Eisenmetallurgie erstreckten, mit der schwefeligen Säure behandelt, und die Erfolge sind als durchaus befriedigend anzusehen. Es sind alle Bestandteile und Strukturen von gehärteten und getemperten Stählen klar ersichtlich, ferner erhält man wertvolle Resultate bei gesättigten (eutektischen) und übersättigten Stählen, die Bestandteile von reinem Roheisen und solchem, welches Schwefel und Phosphor enthält, werden klarer entwickelt als durch andere Methoden. In seiner jetzigen Form ist die Methode für Ferrit- und Perlitstähle nicht geeignet, im Gang befindliche Versuche deuten jedoch darauf hin, daß durch eine geringe Änderung das Verfahren auch auf dieses Material ausgedehnt werden können wird. Der Grund dieses Mißerfolges liegt in der rein chemischen Natur der Reaktion; der Ferrit ist so tief eingebettet, daß er nur schwer vom fein verteilten Perlit zu unterscheiden ist. Ver-

dünnte Salpetersäure kann hier leicht abhelfen. Die chemische Reaktion, welche bei dem Verfahren auftritt, ist noch nicht ganz aufgeklärt; nach den Versuchen scheint das Metall durch eine komplexe Reaktion gelöst zu werden unter der Bildung von Ferrithiosulfat und Ferrisulfit (Fe_2SO_3 und $FeSO_3$) und Eisensulfid FeS , welches über den gelösten Teilen sich lagert. Die verschiedenen Bestandteile der Stähle werden mit verschiedener Geschwindigkeit angegriffen und sind daher von einer verschiedenen dicken Schicht Eisensulfids umkleidet, sie können so leicht unterschieden werden. Die verwendete Säure soll so frei als möglich von Schwefelsäure sein, sie wird hergestellt als gesättigte Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser. Am besten erweist sich eine 3—4%ige Lösung, man erzielt dann je nach der Natur des Materials eine vollständige Ätzung in 7 Sekunden bis 1 Minute. Eine gleichstarke alkoholische Lösung kann auch verwendet werden, doch dauert dann die Ätzung mehrere Minuten. Die Probe wird in die Lösung getaucht und herausgezogen, sobald die polierte Oberfläche matt und rauh erscheint; man spült dann in Wasser und trocknet sodann mittels Alkohol und im Luftstrom in gewohnter Weise. Läßt man die Lösung einige Zeit in einem warmen Zimmer über der zu ätzenden Fläche stehen, so verliert sie ihre angreifende Wirkung infolge der durch die große der Atmosphäre dargebotenen Oberfläche bewirkten Verdunstung und Oxydation des Schwefeldioxyds. Man soll daher die konzentrierte und verdünnte Lösung in wohl verschlossenen Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahren. An einer Reihe von Mikrophotographien zeigte der Vortr. nun die Resultate, die mit dem neuen Ätzverfahren erhalten werden. So zeigt die Struktur eines 1,5%igen Kohlenstoffstahles, der langsam abgekühlt wurde, daß er aus feinkörnigem Perlit besteht, in welchem kleine Zementittitelchen eingebettet sind. Der Zementit bleibt glänzendweiß, während die Grundmasse des Ferrits dunkelbraun gefärbt ist; das Fe_3C des Perlits bleibt ebenfalls glänzendweiß. Bringt man den gleichen Stahl von der Temperatur 1100° in kaltes Wasser, so zeigt sich die Struktur des sogenannten polyedrischen Austenits. In einzelnen Teilchen zeigen sich im Austenit Nadeln von Martensit, welche glänzendblau erscheinen. Eine feine noch erkenntliche Struktur zeigt sich in dem sogenannten „strukturlosen Austenit“, und da diese feine Struktur auch in den „Martensitnadeln“ auftritt, so sind letztere vermutlich auch Austenit, vermutlich nur mit einer geringen Änderung in der Orientierung oder im Molekulardruck. Der Zementit bleibt wieder glänzendweiß, zwischen ihm und dem Austenit erscheint der Hardenit in grünlicher Farbe. Ätzt man einen martensitischen Stahl, der bei 300° getempert wurde, mit schwefeliger Säure, so bleibt die Grundmasse dunkelbraun gefärbt, und man erkennt im martensitischen Stahl die Originalstruktur; über die ganze Fläche des Schnittes sieht man kleine Körnchen verstreut, welche unter starker Vergrößerung als fein verteilter Zementit erscheinen, der durch das Tempern ausgeschieden wurde. Vortr. zeigte ferner die Mikrophotographie von Roheisen der Qualität, die hauptsächlich in Deutschland für das basische Bessemerverfahren verwendet wird; die Zusammensetzung ist ca. 3%

Kohlenstoff, 0,25% Silicium, 2,5% Phosphor und 2,5% Mangan. Das Eisen ist fast Weißeisen, und die Photographie zeigt das gewöhnliche weiße Eisen-eutektikum und einige Plättchen von Graphit, die Felder des Zementits weisen das eutektische Phosphid auf, welches sich beim Ätzen dunkelbraun färbt. Das letzte Bild zeigte die Struktur eines speziell hergestellten Roheisens mit hohem Gehalt an Schwefel und Mangan. Durch kein anderes Verfahren war es bisher möglich, bei diesem Material eine deutliche Struktur zu erhalten, da jede Behandlung, welche einen Bestandteil klar erkennen ließ, die übrigen nur schlecht zeigte. Die Ätzung mit schwefeliger Säure zeigte Zementit und das Eutektikum deutlich, das Mangansulfid erscheint dunkelgefärbt. Die Vortr. wollen die Untersuchungen mit diesem Ätzmittel fortsetzen.

In der Diskussion erwähnt H. Saninter, daß er mit dem neuen Reagens keine guten Erfolge erzielt habe, daß es Flecken mache. Colver-Glaum fragte hierauf, unter welchen Bedingungen die Versuche gemacht wurden; nach seinen Versuchen erhielt er bei Gußeisen stets eine sehr klare Struktur, wenn der Schliff in die Säure getaucht wurde, dann rasch mit Wasser gespült und in Alkohol getrocknet wurde; wartet man längere Zeit mit dem Abspülen, so erhält man Flecken.

S. Hilpert, Berlin: *Die Darstellung von magnetischen Eisenoxyden aus wässrigeren Lösungen.* Vor einiger Zeit hatte Carulla, Derby, in der Versammlung des Iron and Steel Institute einen Vortrag über die Herstellung des magnetischen Eisenoxyds Fe_3O_4 aus wässriger Lösung gehalten; mit den Schlüssen über die chemischen und mechanischen Beziehungen kann sich Hilpert nicht einverstanden erklären, weshalb er die folgenden Versuche anstellt. Carulla stimmt nicht mit den früheren Forschern darüber überein, daß der Niederschlag der gemischten Hydrate aus einer Lösung von Ferri- und Ferrosalzen unmagnetisch ist, daß aber eine magnetische Mischung erzeugt wird, wenn man die Salzlösungen in eine überschüssige Menge von Ammoniak gießt. Einige einfache Untersuchungen sollen den scheinbaren Widerspruch in den Beobachtungen aufklären. Am besten geeignet für die Untersuchungen zeigten sich $\frac{1}{2}$ -n. Lösungen von Ferro- und Ferrioxyden und Sulfaten. Durch Fällung einer Ferrosalzlösung mit Ammoniak erhält man einen weißen Niederschlag unter Luftabschluß; der Niederschlag wird langsam blaugrün, während bei Luftg genwart die Farbe sofort dunkelgrün und fast schwarz wird; in diesem Zustand ist der Niederschlag des Ferrohydroxyds in Wasser unlöslich; wird ein Gemenge von Ferro- und Ferrisalzlösung in gleicher Weise behandelt, so sieht man zwei Niederschläge, das blauweiße Ferrohydrat und das braune Ferrihydrat, wie dies Abel und Boxham angegeben haben. Wichtig ist die Tatsache, daß nach einem Stehen oder beim Kochen zwischen den beiden Hydraten eine Reaktion stattfindet und sich eines der magnetischen Eisenoxyde bildet. Es ist nun wichtig zu entscheiden, wie diese Reaktion vor sich gehen kann. Die beiden Niederschläge können nicht so miteinander reagieren, wenigstens einer muß vorher in Lösung gehen. Es ist nun bekannt, daß Ferrihydrat in Wasser und in ammoniakalischen Lösungen un-

löslich ist, aber Ferrohydrat löst sich leicht in einem Überschuß von Ammoniak. Die Verbindung der beiden Hydrate wird also hergestellt, indem das gefällte Ferrohydrat sich löst und im gelösten Zustand in das Ferrihydrat diffundiert. Demgemäß kann die Verbindung sich nur sehr langsam bilden, wenn kein großer Überschuß an Ammoniak vorhanden ist, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt beträchtlich zu bei großem Ammoniaküberschuß. Fällt man mit einer starken Lösung von Ammoniumchlorid, so wird nur das Ferrihydrat ausfallen, verbindet sich aber so schnell mit gelöstem Ferrohydrat, daß die Lösung sich stark erhitzt. Wird die Fällung bei nicht genügend sorgfältigem Luftabschluß und mit einer unzureichenden Menge von Ammoniak ausgeführt, so erhält man kein homogenes Produkt, sondern der Niederschlag besteht aus Ferrihydrat, welches sich zum Teil mit Ferrohydrat verbunden hat, und ist unlöslich, da er auch zum Teil oxydierter Ferrohydrat enthält. Waren die Salzlösungen so gewählt, daß sie ungefähr Fe_3O_4 entsprachen, dann entspricht der Niederschlag ungefähr dieser Formel, es liegt aber eine mehr oder weniger definierte Mischung und keine Verbindung vor. So ist denn auch infolge der beträchtlichen Wärme, der langen Dauer der Reaktion unter Luftabschluß beim Wüffingprozeß das Ferrohydrat imstande, sich im Ammoniak zu lösen und mit dem Ferrihydrat zu verbinden. Die Verbindung, welche durch die Reaktion zwischen dem gefällten Fe_2O_3 und dem gelösten FeO entsteht, kann man leicht durch folgenden Versuch feststellen: wird eine Lösung von Ammoniumchlorid, zu welcher man eine Lösung von Ferro- und Ferrisalzen entsprechend Fe_3O_4 zufügte, einige Stunden gekocht, so tritt keine vollständige Verbindung ein, ein Teil des Ferrohydrats bleibt gelöst, und der Niederschlag enthält zum Teil unverändertes Fe_2O_3 . Da es schwierig ist, eine Verbindung FeO , Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 auf diese Weise zu erhalten, so scheint es noch unwahrscheinlicher, daß eine Verbindung $2FeO$, Fe_2O_3 oder Fe_4O_5 gebildet werden könnte. Der Ursprung der magnetischen Eigenschaften dieser Oxyde ist eine höchst interessante Frage. Da sowohl das gefällte Ferro- als auch Ferrihydrat unmagnetisch sind, so muß die Eigenschaft auf die Vereinigung zurückzuführen sein, welche in obengenannter Weise stattfindet. Alle Ferrosalze, auch das Silicat, sind unmagnetisch, desgleichen die Salze, in denen Ferrioxyd die Basis ist. In Fe_3O_4 ist Fe_2O_3 eine Säure, und Fe_3O_4 ist demnach das Ferroferrit. Wenn die magnetische Eigenschaft vom sauren Charakter des Fe_2O_3 abhängt, dann muß es möglich sein, bei Ersatz des FeO durch andere Oxyde noch magnetische Verbindungen zu erhalten. Dies ist in der Tat der Fall, und unter anderem sind folgende Oxyde in Verbindung mit Ferrioxyd magnetisch: CuO , CoO , CaO , BaO , K_2O . Das CuO , Fe_2O_3 ist stärker magnetisch als Fe_3O_4 . Man kann auch reines Ferrioxyd mit magnetischen Eigenschaften herstellen. Oxydiert man Fe_3O_4 , so erhält man ein rotes Pulver, welches kein FeO enthält, sondern reines Fe_2O_3 ist. Da nur das FeO oxydierbar ist, so muß das Pulver die Zusammensetzung $(Fe_2O_3)^+ \cdot (2Fe_2O_3)^-$ besitzen. Die Bestätigung dieser Annahme gibt die Tatsache, daß das Kobaltiferrit in gleicher Weise oxydierbar ist, CoO , Fe_2O_3 gibt bei der Oxydation

$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$. Das rote Pulver des Fe_2O_3 ist das wahre magnetische Eisenoxyd. Zusammenfassend kommt Vortr. zu folgenden Schlüssen: Die Herstellung des magnetischen Eisenoxyds Fe_3O_4 aus wässrigeren Lösungen ist nur möglich, indem sich das FeO im Ammoniak löst. 2. Die sogenannten Verbindungen anderer Zusammensetzungen als Fe_3O_4 sind wahrscheinlich undefinierte Mischungen. 3. Die magnetischen Eigenschaften des Fe_3O_4 beruhen auf dem sauren Charakter des Fe_2O_3 . 4. Das wahre magnetische Eisenoxyd ist Fe_2O_3 in Form des Ferriferrits.

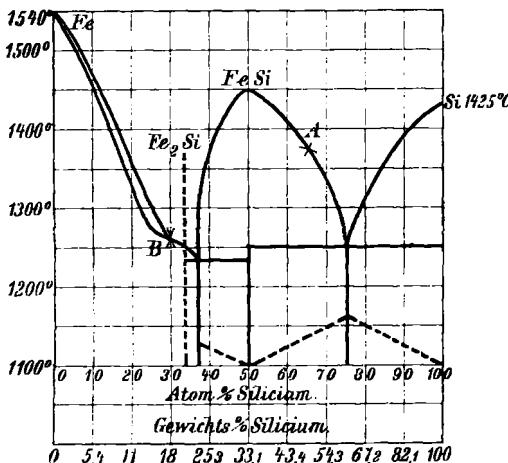
A. H a g u e und T h. T u r n e r, Birmingham: „Der Einfluß des Siliciums auf reines Gußeisen.“ Die systematische Untersuchung über die Einwirkung des Siliciums auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von Stahl und Eisen wurde vom Vortr., Herrn Prof. Turner, 1886 begonnen, die Untersuchungen sind dann von K e e p, H a t f i e l d und anderen fortgesetzt und in die modernen Eisengießereien vielfach eingeführt worden. Die ersten Untersuchungen litten jedoch unter dem Nachteil, daß nicht Material von chemischer Reinheit vorlag. Das „reine Gußeisen“, das für die Versuche diente, enthielt 0,7% anderer Elemente als Eisen und Kohlenstoff; 10% Rohsilicium enthielten 2,7% fremder Elemente, hauptsächlich Mangan. Daher unternahm 1908 H a g u e die Untersuchungen mit möglichst reinem Material, er stellte eine Reihe Eisen-Kohlenstoff-Siliciumlegierungen mit ungefähr 3% Kohlenstoff dar, untersuchte die Temperatur- und Volumänderungen, die Mikrostruktur und übrigen Eigenschaften der Produkte. Es zeigte sich, daß man drei Haltepunkte erhält, von denen der erste, der höchste, nicht so deutlich ausgeprägt ist wie die beiden anderen, er entspricht dem Beginn der Erstarrung und schwankt zwischen 1195 und 1247°. Die unregelmäßigen Resultate sind wahrscheinlich auf Unterkühlung zurückzuführen, welche hervorgerufen wird durch den jähnen Temperaturabfall der Gußstücke während der ersten 2–3 Minuten in der Pfanne. Der zweite Haltepunkt ist deutlich ausgeprägt, er liegt bei 1136–1138° in Abwesenheit von Silicium und steigt auf 1161° bei 5% Silicium. Es entspricht dies der Abscheidung des Eisen-Kohlenstoff-Eutektikums. Der dritte Haltepunkt ist ebenfalls deutlich ausgeprägt und steigt von 700° bei Abwesenheit von Silicium auf 795° bei 4,83% Silicium, er entspricht dem bekannten Perlitpunkt. Zusatz von 0,5% Mangan zu Gußeisen mit 3% Silicium erniedrigte den Perlitpunkt um 87°. Man kann also sehen, daß der Zusatz von Silicium die drei Haltepunkte einander zu nähern sucht, während die Gegenwart einer geringen Menge Mangan die beiden unteren Haltepunkte voneinander entfernt. Die Extensometerkurve zeigt, daß ein Barren reinen gewaschenen Gußeisens eine gleichförmige Längenkontraktion während und nach der Erstarrung aufweist, es sind zwei Haltepunkte, beim eutektischen und beim Perlitpunkt; auf Zusatz von Silicium dehnte sich der Barren sofort nach der Erstarrung aus, obwohl nur 0,2% zugeführt wurden, und man merkte noch eine andere deutliche Ausdehnung beim oder in der Nähe des Perlitpunktes. Die Ausdehnung der folgenden Barren, welche noch weiß sind und bis zu 1% Silicium enthielten, ist praktisch konstant. Jedoch bei 1,19% Silicium,

wenn sich Graphit abscheidet, ist ein deutliches Ansteigen der Ausdehnung, welche sich auf die doppelte Zeit erstreckt. Mit mehr Silicium (5–8%), wenn der ausgeschiedene Graphit kleiner wird, beginnt die erste Ausdehnung weniger deutlich zu werden, die zweite Ausdehnung ist augenscheinlich verschwunden. Wahrscheinlich gehen die beiden Ausdehnungen ineinander über, und der Knick in der Kurve verschwindet. Die wirkliche Gesamtausdehnung ist in allen grauen Eisen identisch. An einer Reihe von Mikrophotographien wurde der allmähliche Übergang des weißen Eisens in graues Eisen durch Zusatz von Silicium gezeigt. Die Beobachtung, daß Zusatz von Silicium zu Eisen mit 3% Kohlenstoff eine deutliche Ausdehnung in den Gußstücken hervorruft, selbst bevor noch Graphit sich abscheidet, ist neu und interessant. Mit Rücksicht auf neuere Arbeiten über die Ausdehnung fester Lösungen ist man wohl berechtigt, anzunehmen, daß die erste Ausdehnung auf die Gegenwart einer neuen festen Lösung zurückzuführen ist, welche in Abwesenheit des Siliciums nicht vorhanden war. Diese verschiedenen festen Lösungen hängen wohl mit dem Dimorphismus des Eisen-Kohlenstoffsystems zusammen, der von A. K r o l l beobachtet wurde, welcher eine kubische und eine hexagonale Krystallisation fand. Die Abscheidung von Graphit ruft eine weitere Ausdehnung hervor. Die Wirkung des Graphits bei höherem Siliciumgehalt nimmt ab in dem Maße, als die Größe und das Gewicht des Graphits abnimmt. Interessant war die Wirkung von 0,5% Mangan auf eine Probe, welche 3% Silicium enthielt, es tritt hier eine in der Praxis täglich zu beobachtende Erscheinung auf. Die erste oder Primärgraphitausdehnung ist verkleinert, während die Sekundärgraphitausdehnung steigt, die Gesamtausdehnung ist gleich geblieben. Der Perlitpunkt ist um 87° erniedrigt, der gebundene Kohlenstoff von 0,84% auf 0,22% gefallen. Diese Resultate scheinen anzudeuten, daß in gewissen Fällen der günstige Einfluß einer grünen Menge Mangan in Gußeisen viel bedeutender ist, als man es bisher annahm.

Die Grundstoffe, die zur Herstellung der Barrendienten, waren erstens ein reines amerikanisches Wascheisen und zweitens 50% iges Ferrosilicium. Die Analyse ergab für ersteres folgende Zusammensetzung: Gesamtkohlenstoff 3,06%, Graphit 0,17%, gebundener Kohlenstoff 2,89%, Silicium 0,03%, Phosphor und Schwefel in Spuren, Mangan 0. Das Ferrosilicium enthielt 48,86% Silicium, 0,01% Aluminium, 0,16% Calcium, 0,09% Magnesium und 0,10% Kupfer. Die Beschaffung eines genügend reinen Ferrosiliciums war ziemlich schwierig, die meisten analysierten Proben enthielten Aluminium in Mengen bis zu 2,3%. Beim Gießen der Probestücke wurden Vorsichtsmaßregeln getroffen, damit kein Schwefel in das Metall dringen könne. Mit der Charge wurde in den Tiegel eine Menge Holzkohle und Kohle gebracht, damit der Kohlenstoffgehalt so hoch als möglich bliebe. Trotzdem wurden ca. 0,4% Kohlenstoff verloren während des Schmelzens und Ansteigens der Gußtemperatur. Die Siliciummenge wurde von 0% auf 5% gesteigert und zwar jedesmal um $\frac{1}{2}\%$. Beim Versuch, das Silicium mit Hilfe des 50% igen Ferrosiliciums dem Eisen ein-

zuverleiben, zeigte es sich, daß nur eine verhältnismäßig kleine Menge Silicium in das Eisen ging, die Hauptmenge des Ferrosiliciums fand man nach dem Guß im Tiegel oder in Klumpen, welche an der Oberfläche durchfurcht oder oxydiert waren. Eisen mit 3% Kohlenstoff schien kein beträchtliches Lösungsvermögen für Ferrosilicium zu zeigen, und letzteres wurde rasch oxydiert, wahrscheinlich indirekt durch Kohlenoxyd. Ein Grund, weshalb das Ferrosilicium so schwer in das Eisen geht, kann aus dem Diagramm von Gütler und Tammann geschlossen werden.

Der Schmelzpunkt einer 50%igen Legierung ist durch den Punkt A gegeben. Bei mehr Eisen überschreitet man den Schmelzpunkt der Verbindung FeSi, der bei 1450° liegt. Der Vortr. gibt in einer Reihe von Kurven die Volum- und Temperaturänderungen bei wachsendem Siliciumgehalt wieder.



Ferner bespricht er die mikrophotographischen Resultate. Wenn der Siliciumgehalt von 0 auf 5% steigt, so erhebt sich die Temperatur des niedrigsten Haltepunktes von 700° auf 800°; die Wirkung des Siliciums, welches als Silicoferit oder Siliciumzentit vorhanden ist, besteht darin, die Temperatur bis zu dem Punkte zu steigern, bei dem sich das Carbid ausscheidet, d. h. die Stabilität des α -Eisens wird erhöht. Der eutektische Haltepunkt steigt mit steigendem Siliciumgehalt und zwar ziemlich regelmäßig von 1130—1160°. Die Bestimmung des Haltepunktes, der den Beginn der Erstarrung anzeigen, ist infolge der hohen Temperatur und des raschen Abkühlens ziemlich schwierig. Aus der Richtung der Kurven des geschmolzenen Metalls und des Eutektikums müssen sich diese bei ca. 7% Silicium schneiden. Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Extensometerkurven der untersuchten Reihen einen kleinen Knick zeigen, der einem Temperaturhaltepunkt in der Abkühlungskurve zwischen 800—900° entspricht. Diese Abweichungen in der Kurve sind gering, sie treten nicht immer in der Abkühlungskurve auf; auf Phosphor kann die Störung nicht zurückgeführt werden. Der Vortr. streift sodann eine neuere Arbeit von Gontermann über das Gleichgewicht in Eisen-Silicium-Kohlenstofflegierungen und bringt die Resultate in Analogie zu den seinigen. Er erörtert sodann die interessante Tatsache, daß bei der Herstellung der gegossenen Probestäbe man sehr leicht den me-

tastablen Zustand der Eisen-Kohlenstoff-Siliciumlegierungen erhalten könne. Was nun den Zustand des Kohlenstoffes betrifft, so ist die Menge des gebundenen Kohlenstoffs niemals geringer als 0,64% gefunden worden. Die Wirkung des Siliciums auf das reine Gußeisen besteht in der Bildung des stabilen Eutektikums von Graphit und fester Lösung, es kann jedoch nicht die Zersetzung eines Carbids bewirken, welche nötig wäre zur Bildung einer gesättigten festen Lösung mit Eisen. Diese gesättigte feste Lösung geht beim Erstarrungspunkt in Perlit über, welcher die Grundmasse der Legierung bildet. Es sei erwähnt, daß mit steigendem Siliciumgehalt die Menge Carbid, die zur Bildung einer gesättigten festen Lösung nötig ist, abnimmt. Bei reinem Eisen beträgt die erforderliche Kohlenstoffmenge 0,9%, während Eisen mit 4,83% Silicium nur mehr 0,64% Kohlenstoff fordert. Den Einfluß des Mangans er sieht man daraus, daß ein Probestab, der mit 3% Silicium und 0,5% Mangan gegossen wurde, in der Extensometerkurve eine beträchtliche Ausdehnung zeigt, welche dem niedrigsten Haltepunkt entspricht, dieser sank von 764 auf 687°. Die Analyse des manganhaltigen Stabes ergab nur 0,22% gebundenen Kohlenstoff, die Mikrostruktur zeigt hauptsächlich Ferrit und Graphit mit etwas Perlit. Eine Erklärung für die Ausdehnung mag vielleicht die sein, daß sie durch Abscheidung einer zweiten Menge Graphits, nämlich aus dem gesättigten Martensit, bewirkt wird. Endlich wurden noch einige Härteproben durchgeführt, welche zeigen, daß Zusatz bis zu 1% Silicium die Härte erhöht, solange die Probestäbe noch weiß sind; ein weiterer Zusatz von Silicium erzeugt graue Stäbe, die Härte fällt plötzlich ab. Jedenfalls übt Silicium, sei es Lösung in Ferrit, sei es als Silicoferit, sei es in Lösung mit dem Carbid, einen Einfluß auf die Härte aus.

H. I. Cole, Birmingham: „Über Mangan in Gußeisen und die Volumänderungen während des Abkühlens“. Der Erste, welcher beobachtete, daß gewisse Metalle, wie Gußeisen, Wismut und Antimon, bei der Erstarrung sich ausdehnen, scheint R é aumur gewesen zu sein. Diese Beobachtung wurde jedoch von R. Mallat 1873 zu widerlegen versucht. Erst Wrighton bewies mit Hilfe des Tektometers und Oncosimeters 1879, daß ein Clevelandgußeisen im festen Zustand in der Nähe der Schmelztemperatur eine geringere Dichte als im flüssigen Zustand besaß, d. h. daß das Eisen beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand sich ausdehnt. Die Untersuchungen wurden dann von zahlreichen Forschern fortgesetzt, hauptsächlich von Roberts-Austen, welche uns Aufschluß über die Natur der Metalle in flüssigem Zustand sowie bis zur und nach der Erstarrung geben. Keppel erfand einen Apparat zur Registrierung der Volumänderungen vom Beginn der Erstarrung ab bis zur gewöhnlichen Temperatur. Doch fehlten in seinen Versuchen Temperaturbestimmungen. Erst Prof. Turner fand einen einfachen Apparat, mit welchem sowohl Volum- als Temperaturänderungen angegeben werden können. Die systematischen Untersuchungen Turners hat nun der Vortr. fortgesetzt und den Einfluß des Mangans auf die Volumänderungen während des Abkühlens von Gußeisen untersucht. Die Untersuchungen erstrecken sich auf Weißeisen und Graueisen. Für die Ein-

wirkung des Mangans auf die Volumänderung des weißen Eisens wurde als Material untersucht amerikanisches Weißeisen von durchschnittlich folgender Zusammensetzung: Gebundener Kohlenstoff 3,05%, Graphit 0%, Mangan 0,035%, Silicium 0,01%, Phosphor 0,008% und Schwefel 0,07%. Ferner wurde untersucht eine Mangan-Eisen-Kohlenstofflegierung, da es wünschenswert war, den Kohlenstoffgehalt in der Versuchsreihe nahezu konstant zu haben, so wurde versucht, eine Legierung herzustellen, welche reich an Mangan war und ca. 3% Kohlenstoff und möglichst wenig Verunreinigungen enthielt. Zu diesem Zwecke wurden ca 15 Pfd. eines hochgrädigsten Ferromangans mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht an reinem weichen Stahl geschmolzen. Das geschmolzene Metall wurde dann in Stücke von ca. 4 Pfd. gegossen, der Gewichtsverlust durch die Schlacke und durch Verflüchtigung betrug 10 Unzen. Die Ingots zeigten einen spiegelartigen Bruch und folgende Zusammensetzung: Gebundener Kohlenstoff 3,8%, Graphit 0%, Mangan 40,2% Silicium 0,14%, Phosphor 0,104% und Schwefel 0,005%. Der verwendete Apparat ist analog dem von Prof. Turner verwendet. Die Untersuchungen zeigen, daß der Einfluß des Mangans auf die Volumänderungen des weißen Eisens während der Erstarrung darin besteht, eine Ausdehnung herbeizuführen unabhängig vom Kohlenstoffgehalt. Aus den Kurven sieht man, daß die Ausdehnung bei ca. 2% Mangan ein Maximum erreicht, dann wieder auf 0 fällt bei 5% Mangan. Es folgt ein zweites Maximum bei 7% Mangan, dann wieder ein Abfallen bis zu 10%, abermals ein Ansteigen der Kurve bis zu 12% Mangan, sodann fällt die Kurve wieder auf 0 bei 15,3% Mangan. Zwischen diesem Gehalt und 19% Mangan, wo wieder der Nullpunkt erreicht ist, liegt abermals ein Maximum, weiterer Zusatz von Mangan erzeugt abermals eine Ausdehnung; diese steigt an bis zu 21% Mangan und bleibt dann konstant bis 39% Mangan. Das Minimum bei 0% Mangan entspricht dem reinen Fe_3C , das bei 5% Mangan der Verbindung $8Fe_3C \cdot Mn_3C$, das bei 15,3% Mangan der Verbindung $2Fe_3C \cdot Mn_3C$ und das bei 19% Mangan der Verbindung $3Fe_3C \cdot 2Mn_3C$. Außerdem zeigt die Kurve eine Depression bei 10% Mangan, der Punkt entspricht dem Carbid $4Fe_3C \cdot Mn_3C$. Die pyrometrischen Untersuchungen zeigen, daß unabhängig vom Kohlenstoff Mangan die Temperatur, bei welcher die primären Krystalle aus dem geschmolzenen Metalle sich abscheiden, merklich erniedrigt, die Erstarrungstemperatur des Eutektikums wird jedoch bis zu einem Gehalt von 20% Mangan nicht geändert und liegt bei ca. 1080° . Weiterer Zusatz von Mangan erniedrigt den eutektischen Punkt etwas, bei 29% Mangan um ca. 15° . Nach den pyrometrischen und mikroskopischen Untersuchungen besteht ein praktisch reines Eutektikum mit 4,05% Kohlenstoff, 26—28% Mangan und 89% Eisen, das Eutektikum besteht vermutlich aus dem Carbid $Fe_3C \cdot Mn_3C$ und einer Lösung dieses Carbids in Eisen. Der Erstarrungspunkt dieses Eutektikums liegt 15° unterhalb desjenigen im reinen Eisen-Kohlenstoffsystem. Steigt man den Mangangehalt über 30,5%, so scheidet sich das überschüssige Carbid aus, selbst wenn der Kohlenstoffgehalt nicht steigt. Diese Abscheidung zeigt sich in der Abkühlungskurve ausgeprägt. Mangan erniedrigt die Tempera-

tur des Haltepunktes Ar_1 um ca. 20° für je 1% zugesetztes Mangan, dieser Haltepunkt zeigt die Tendenz mit steigendem Mangangehalt zu verschwinden, er verschwindet bei ca. 10% Mangan. Der Perlit wird feiner und nimmt mehr sorbitische Natur an bis zu 5% Mangan, die Abscheidung von freiem Carbid beginnt dann in der festen Lösung. Über 5% Mangan bleibt die feste Lösung bis zur gewöhnlichen Temperatur herab unverändert. Es wurden sodann Härteprüfungen vorgenommen, diese zeigen, daß bis zu 6,3% Mangan die Härte ansteigt, dann fällt sie jäh herab bis ca. 12%, steigt sodann wieder an (bei 19% wurde nur ein geringes Abfallen bemerkt) und bleibt sodann über 25% Mangan nahezu konstant. Die erhaltenen Durchschnittswerte, welche graphisch dargestellt ungefähr der Kurve von Guillet für Manganstähle entsprechen, sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Mangan%	Härtewert	Mangan%	Härtewert
0,03	58	12,35	52
1,48	60	13,50	58
2,82	65	16,00	67
4,40	70	16,20	64
5,40	73	18,65	60
6,30	80	23,30	70
7,20	59	30,50	70
9,12	58	34,10	71
10,67	54	38,55	72

Über das Schrumpfen des weißen Eisens wurden nicht Bestimmungen über die Gesamtschrumpfung gemacht, die Messungen zeigten, daß 100° oberhalb des Perlitpunktes der Grad der Schrumpfung gleich ist dem unterhalb des Perlitpunktes.

Für die Untersuchung der Einwirkung von Mangan auf die Volumänderung des grauen Eisens wurde ein Roheisen von Blaenavon Hämatit dem Siemensofen der Universität entnommen, die Zusammensetzung war folgende: Gesamtkohlenstoff 3,71%, Graphit 3,45%, gebundener Kohlenstoff 0,26%, Mangan 1,07%, Silicium 2,45% Schwefel 0,028% und Phosphor 0,053%. Der Mangangehalt war zwar sehr hoch, die Schwierigkeit wurde jedoch zum Teil überwunden durch Verwendung eines Eisens mit ähnlichem Silicium- und Kohlenstoffgehalt und über 0,5% Mangan für den ersten Guß. Eine Legierung mit hohem Mangangehalt und ungefähr gleichem Gesamtgehalt an Kohlenstoff und Silicium, so daß diese beiden Elemente sich in der Versuchsreihe nur wenig änderten, wurde hergestellt durch Zusammenschmelzen von 8 Pfd. 4 Unzen hochgrädigsten Ferromangans, 9 Pfd. 6,75 Unzen weichem Stahl und 2 Pfd. 12,75 Unzen 20%igen Ferrosiliciums, welche Mischung nach der Berechnung eine Legierung von 2,9% Kohlenstoff und 2,8% Silicium geben sollte; es wurde angenommen, daß 0,8% Kohlenstoff von dem Tiegel, in dem die Legierung geschmolzen wurde, aufgenommen und daß 0,35% Silicium während des Schmelzens oxydiert würden. Diese Annahme erwies sich als irrig, denn die Analyse zeigte, daß kein Silicium oxydiert und von der Legierung mehr Kohlenstoff aufgenommen wurde. Die erhaltene Legierung zeigte folgende Zusammensetzung: Gesamtkohlenstoff 4,01%, Graphit 0, gebundener Kohlenstoff 4,01%, Mangan 31,5%, Silicium 2,8%, Phosphor 0,092% und Schwefel 0,006%. Die Ver-

suche wurden nun ganz analog durchgeführt wie beim weißen Eisen. Die Ausdehnung beim Erstarren war in jedem Fall ziemlich groß, doch gestatten die Resultate nicht, eine bestimmte Kurve aufzustellen. Nach einem Minimum bei 1,6% Mangan nahm die Ausdehnung zu mit zunehmendem Mangangehalt und erreichte ein Maximum bei 10% Mangan, dann fiel die Kurve wieder ab, um bei 17,5% abermals ein Maximum zu erreichen. Die Temperatur der Erstarrung der Legierungen zeigte das Bestreben, auf Zusatz der ersten paar Manganprozente zu steigen; ein weiterer Zusatz bewirkte ein Abfallen von 1150° auf 1100°, dem Erstarrungspunkt der Legierungen mit 7—17,5% Mangan. Der Perlitpunkt verschwand plötzlich bei 3,5—4% Mangan, die mikroskopische Untersuchung bestätigte dieses Resultat. Die mikroskopische Untersuchung zeigte ferner, daß bei 5,8% Mangan freies Carbid als Bestandteil eines Eutektikums auftritt, und daß dieses Eutektikum zunimmt, bis es bei 17,5% Mangan den Hauptbestandteil ausmacht. Weiterer Zusatz von Mangan führt zur Abscheidung von freiem Carbid in nadelförmigen Krystallen. Das Verschwinden von Graphit unter Zunehmen des gebundenen Kohlenstoffs war nicht merklich unterhalb 3% Mangan; von da an verschwand Graphit unter Bildung von äquivalenten Mengen gebundenen Kohlenstoffs. Selbst bei 17,5% Mangan war noch eine beträchtliche Menge freien Kohlenstoffs. Das Schrumpfen des grauen Eisens nahm zu mit steigendem Mangangehalt, jedoch war das Schrumpfen nicht so bedeutend wie beim weißen Eisen, vermutlich infolge der Bildung von sekundärem Graphit während des Abkühlens. Die Härteprüfung zeigt, daß die Härte ansteigt bis zu 2% Mangan, sodann abfällt bis 2,65% Mangan; es ist dann wieder ein Ansteigen zu bemerken, bis 4% Mangan, wo der Perlitpunkt verschwindet, von da an nimmt die Härte mit steigendem Mangangehalt ziemlich gleichmäßig zu. Die Abnahme der Härte bei ca. 2% Mangan ist auf eine Abnahme des gebundenen Kohlenstoffs im Metall zurückzuführen und bestätigt die Tatsache, daß ein Roheisen mit 1% Mangan nicht genügend gehärtet wird durch Zusatz eines Eisens von 2% Mangan. Die Härteprüfung zeigte folgende Resultate.

Mangan%	Härtewert	Mangan%	Härtewert
0,35	20	5,89	56
1,00	37	6,62	58
1,61	40	8,35	63
2,23	38	9,89	66
2,65	33	10,30	67
3,45	42	11,15	65
4,18	53	17,51	87
5,18	55		

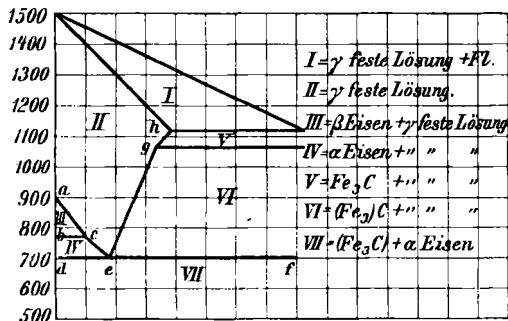
Was die einzelnen Bestimmungen anbetrifft, so wurde der Gesamtkohlenstoff ermittelt, indem 2 g des fein gepulverten Metalls in einem feuerfesten Tonschiffchen in eine Quarzröhre gebracht und auf Rotglut in einem Sauerstoffstrom erhitzt wurden; das gebildete Kohlendioxyd wurde gesammelt und gewogen nach der von Arnold und Ibbotson angegebenen Methode. 15—20 Minuten erwiesen sich als ausreichend für die Verbrennung. Graphit wurde bestimmt durch Lösen in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2, Filtrieren über Asbest und Verbrennen in Quarzröhren. Der gebundene Koh-

lenstoff wurde durch Subtraktion gefunden. Die Farbenprobe nach Eggeritz ist in diesem Falle nicht anwendbar, da die Lösung infolge der Gegenwart des Mangans heller gefärbt ist, z. B. gab eine Legierung mit 40% Mangan und 3,8% Kohlenstoff nach der colorimetrischen Prüfung nur 2,2% Kohlenstoff. Silicium, Schwefel und Phosphor wurden nach den gewöhnlichen gravimetrischen Methoden bestimmt. Für die Bestimmung des Mangans erwies sich die Ammoniumacetatfällung am geeignetesten. Bei hochmanganhaltigen Legierungen wurde die Neutralisation durch Zusatz von Ammoniumcarbonat beendet; es wurde stets die von Arnold und Ibbotson beschriebene Methode angewandt.

In der Diskussion bemerkte Stead, daß besonders ein Punkt neu und von bedeutendem Interesse sei, nämlich daß 26 oder 28% Mangan und 4% Kohlenstoff eine Masse mit Graphitplättchen geben solle. Die Erklärung kann korrekt sein, jedenfalls müsse man sich freuen, überhaupt eine Erklärung zu haben, man könne dies als Versuch ansehen und späterhin nachprüfen. Hafield meint bezüglich des Verschwindens des Haltpunktes Ar₁, daß merkwürdigerweise Silicium die Lage des Punktes in gleicher Weise beeinflusse wie Mangan. Er weist ferner auf den Umstand hin, daß bei dem Abfall des Kohlenstoffs von 0,8 auf 0,4% die Härte praktisch gleich blieb. Er würde mechanische Prüfung hier für sehr vorteilhaft halten. Cole erwidert im Schlussschlußwort, daß Wüst ein Eutektikum bei 4,05% Kohlenstoff und 23% Mangan fand; er könne dem nicht beistimmen, da nach seinen Beobachtungen eine Legierung mit 4% Kohlenstoff und 23% Mangan noch nicht eutektisch war. Bezuglich der Bemerkung Hafield's antwortete er, daß die Wirkung des Siliciums auf den Haltpunkt sicherlich überraschend ist. Was den Abfall des Kohlenstoffs betrifft, so fand er ihn auch überraschend, jedoch bei der Nachprüfung der Analyse bestätigt.

C. A. Edwards, Manchester, „Theorie über das Härteln von Kohlenstoffstählen“. Die Frage einer plausiblen Erklärung der Härteigenschaften von Stahl ist von großer praktischer Bedeutung und ist sehr eifrig diskutiert worden. Die Metallurgen vertreten zwei verschiedene Ansichten, man könne von „Carbonisten“ und „Allotropisten“ sprechen. Bevor man den Einfluß des Kohlenstoffs auf Eisen oder des Anlassens auf Stahl erörtert, ist es notwendig, die Eigenschaften des Eisens selbst genau zu erörtern. Vortr. geht von der Phasenregel aus. Betrachtet man die Abkühlungskurve des Eisens vom Erstarrungspunkt bis zur gewöhnlichen Temperatur, so sieht man, daß zwei deutliche Haltpunkte auftreten, die hervorgerufen werden durch das Freiwerden der während des Erwärmens des Metalls absorbierten latenten Wärme. Diese Änderungen treten auf bei 900 und bei 760°. Vom Schmelzpunkt bis zur gewöhnlichen Temperatur herab durchläuft das Eisen drei charakterisierte Temperaturintervalle, nämlich von 1505° bis 900°, von 900 bis 760° und von 760 bis 0°. Zwischen 1505 und 900° ist das Eisen unmagnetisch und kann leicht Kohlenstoff oder Eisenchlorid lösen; von 900 bis 760° ist das Eisen noch unmagnetisch aber fast ohne jede Einwirkung auf Kohlenstoff; unterhalb 760° wird es magnetisch und ist unfähig, Kohlenstoff zu lösen. Die chemischen Änderungen bei 900

und 760° können in der Weise erklärt werden, daß bei diesen Temperaturen eine Umlagerung der Moleküle stattfindet, welche mit einer äußeren Änderung der Krystallform begleitet sein kann. Diese Ansicht wird gestützt durch die beobachtete Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften. Rosenhain und Umfrey haben gezeigt, daß Eisen bei Temperaturen zwischen 760 und 900° härter ist als bei einer oberhalb 900° und unterhalb 760° liegenden Temperatur. Man muß daher nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse annehmen, daß das Eisen in drei allotropen Formen existieren kann; man kann nach Ansicht des Vortr. zu einer Erklärung des Härtens kommen durch Beobachtung der allotropen Umwandlungen des Eisens. Hierzu betrachtet er zunächst den Einfluß von Kohlenstoff auf die allotropischen Umwandlungen. Die drei Modifikationen des Eisens werden allgemein als α -, β - und γ -Eisen bezeichnet, die Umwandlungspunkte von γ in β , β in α und die Carbidänderung mit Ar_3 , Ar_2 und Ar_1 . Vortr. bespricht nun die Änderungen in Kohlenstoffstählen an der Hand eines Diagramms, welches die Stähle mit umfaßt. Auf Zusatz von Kohlenstoff zu Eisen wird die Umwandlungstemperatur von Ar_3 herabgesetzt und bei Gegenwart von 0,45% Kohlenstoff fällt sie zusammen oder, genauer gesagt, beginnt bei der gleichen Temperatur wie Ar_2 des reinen Eisens. Kühlte man einen Koklenstoffstahl mit 0,2% Kohlenstoff von 950° — bei welcher Temperatur er eine homogene feste Lö-



sung von Kohlenstoff oder Eisencarbid in γ -Eisen darstellt — auf 840° ab, so beginnt sich eine bestimmte Menge von β -Eisen abzuscheiden; da dieses keinen Kohlenstoff in Lösung halten kann, so wird infolgedessen die verbleibende Lösung relativ reicher an Kohlenstoff. Eine weitere Folge ist, daß die Temperatur, bei welcher sich mehr β -Eisen aus der sekundären γ -Lösung abscheidet, niedriger ist als die ursprüngliche. In Kohlenstoffstählen ist daher die Umwandlung von γ -Eisen in β -Eisen kontinuierlich, sie geht nicht bei einer Temperatur vor sich, sondern erstreckt sich über ein Intervall. Die Bildung des β -Eisens nimmt zu mit fallender Temperatur, und die γ -Lösung wird reicher an Kohlenstoff, bis die Temperatur der Linie bc erreicht ist, die verbleibende γ -Lösung entspricht in der Zusammensetzung dann dem Punkt c. Da das β -Eisen keinen Kohlenstoff löst, so ist das aus der festen γ -Lösung gebildete β -Eisen dasselbe wie das des reinen Eisens, es zeigt dieselben Eigenschaften und geht bei der gleichen Temperatur, 760° , in α -Eisen über. Bei der Temperatur der Linie bc sind daher drei Phasen oder

Bestandteile miteinander im Gleichgewicht, nämlich reines β - und α -Eisen und die feste γ -Lösung von der im Punkte c gegebenen Zusammensetzung. Unter diesen Bedingungen hat das System keinen Freiheitsgrad, und die drei Phasen können nur bei der gegebenen Temperatur im Gleichgewicht sein. Da das β -Eisen bei der Temperatur der Linie bc sich in α umwandelt, kann β unterhalb dieser Linie nicht im stabilen Zustand sein, und es scheidet sich aus der γ -Lösung direkt α -Eisen ab, die Zusammensetzung der γ -Lösung ändert sich in der Richtung der Linie ce, bis sie 0,89% Kohlenstoff enthält bei der Temperatur def, bei welcher γ in α -Eisen übergeht unter sofortiger Abscheidung von Kohlenstoff als Eisencarbid. Nach dem bisher Gesagten kann man angeben, welche Phase durch ideales Anlassen eines Kohlenstoffstahls bei irgend einer besonderen Temperatur erhalten werden. Z. B. werden alle Stähle, welche über a, c, e, g, h angelassen werden, aus einer homogenen festen Lösung von Kohlenstoff oder Eisencarbid in γ -Eisen bestehen. Stähle mit bis zu 0,45% Kohlenstoff bestehen aus β -Eisen + fester γ -Lösung, wenn sie von Temperaturen innerhalb des Gebietes abc angelassen werden. Stähle mit bis zu 0,89% Kohlenstoff bestehen aus der festen γ -Lösung + α -Eisen, wenn sie innerhalb b c d e angelassen und bei diesen Temperaturen im stabilen Zustand sind. Alle Stähle, welche unterhalb def angelassen werden, bestehen aus α -Eisen + Eisencarbid, wenn sie nicht lange genug auf einer Temperatur unterhalb def gehalten werden, daß das Carbid sich in α -Eisen und Kohlenstoff umwandeln kann. Bei Stählen mit mehr als 0,45% Kohlenstoff wird wenn der Kohlenstoff in Lösung ist, keine Änderung in der Abkühlung die β -Form des Eisens entwickeln. Es sei jedoch hervorgehoben, daß sich dies ausschließlich auf die Abkühlung einer homogenen festen Lösung von Kohlenstoff in γ -Eisen bezieht. Die Verhältnisse liegen ganz anders, wenn man dieselben Stähle in enthartetem Zustand von irgendeiner Temperatur unterhalb des Punktes Ar₁ auf 950° erwärmt. Ein entharteter Kohlenstoffstahl besteht aus α -Eisen und Eisencarbid, und beim Erwärmen geht dieses α -Eisen in die β -Form über genau so wie im Fall des reinen Eisens. Dies stimmt vollkommen mit der Theorie überein und zeigt, daß neben dem metastabilen Carbid und stabilen Kohlenstoffdiagramm ein stabiler Zustand für das Abkühlen und ein anderer für das Erwärmen dieser Legierungen besteht. Man kann nun eine Erklärung für die durch die gewöhnliche Methode des Anlassens in Kohlenstoffstählen erzeugte Härte geben. Die erste Frage, die uns entgegentritt, ist die, ob eine der allotropen Formen α -, β - oder γ -Eisen als solche die Härte verursache. Es ist nun bekannt, daß α -Eisen bei allen Temperaturen sehr weich ist, es kommt daher für die Härteerzeugung nicht in Betracht. Nach Rosenhain und Humfrey ist β -Eisen zwischen 760 und 900° härter als bei einer Temperatur unmittelbar unter 760 oder über 900°, und man könnte denken, daß angelassener Stahl die größere Härte dem β -Eisen verdankt. Doch muß die Tatsache, daß reines Eisen zwischen 760 und 900° härter ist als heißes α - oder γ -Eisen, dies nicht notwendigerweise zur Folge haben, daß wenn die β -Form durch ideales Anlassen von 800 bis 0° erhalten wird, sie härter sein muß als die unter gleichen Bedingungen

gen erhaltene γ -Form. Nimmt man auch an, daß das β -Eisen in metastabilem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur härter ist als α - oder γ -Eisen, so muß dies nicht auch die Härte vom Kohlenstoffstahl bedingen. Bei Stählen mit weniger als 0,45% C kann die Härte zum Teil auf die Gegenwart von β -Eisen zurückgeführt werden, aber die Stähle mit höherem Kohlenstoffgehalt, und diese schließen die Werkzeugstähle ein, ist die β -Eisentheorie unhaltbar, da β -Eisen niemals anwesend sein kann beim Abkühlen der festen γ -Lösung dieser Stähle, gleichgültig ob das Abkühlen langsam oder schnell erfolgt. Was nun die dritte Form, das γ -Eisen, betrifft, so ist es bekannt, daß es in Stählen niemals als solches sondern nur als feste Lösung mit Kohlenstoff oder Eisencarbid vorkommt. Man kann daher schließen, daß α -, β - oder γ -Eisen als solche nicht die Ursache der Härte sein können, die durch Anlassen bei ca. 950° erzeugt wird. Vortr. kommt zu dem Schluß, daß die Härte von Werkzeugstahl auf die Retention der festen Lösung von Kohlenstoff oder Eisencarbid in Eisen zurückzuführen ist. Da diese Eigenschaft von dem Umstande abhängt, daß Eisen in der γ -Form existieren kann, d. h. Kohlenstoff löst, so hängt dies auch zusammen mit der Tatsache, daß diese feste Lösung beim langsamen Abkühlen in α -Eisen und Eisencarbid übergeht, und daß, um die Tendenz für diese Umwandlung zu überwinden, Kraft angewendet werden muß. Im Fall der Eisen-Kohlenstofflegierungen besteht die notwendige Kraft im raschen Abkühlen, zum Teil kann sie aufgehoben werden durch Zusatz anderer Elemente, wie Wolfram oder Molybdän und Chrom. Durch das rasche Abkühlen von hohen Temperaturen wird wahrscheinlich eine mechanische Kraft ausgeübt durch die plötzliche Kontraktion der Oberfläche. Diese Schlüsse haben nach der Ansicht des Vortr. den Vorteil, daß sie nicht nur auf die Eisenlegierungen anwendbar sind, sondern auf alle, welche in gleicher Weise wie Stahl gehärtet werden können.

In der Diskussion bemerkt Prof. Arnold, daß es vor allem notwendig wäre, eine Standard-Abkühlungs- und Erwärmungskurve für reines absolut kohlenstofffreies Eisen zu besitzen. Im Jahre 1896 ist im Sheffielder Institut eine Kurve für chemisch reines Eisen aufgestellt worden, die jedoch bei weiteren Versuchen nicht wieder bestätigt wurde; im Jahre 1904 wurde eine neue Kurve auf anderem Wege gefunden, und es war nun die Frage zu entscheiden, welche dieser beiden die richtige wäre. Wie er gehört habe, sei in diesem Jahre im Laboratorium der Charlottenburger Hochschule eine der Sheffielder Kurve von 1896 entsprechende gefunden worden, und man könne diese als korrekte Abkühlungskurve des Eisens ansehen. Was nun die Bemerkung E d w a r d s betrifft, daß Kohlenstoff unlöslich in β -Eisen, aber löslich in γ -Eisen sei, so habe er nach seinen Untersuchungen gefunden, daß Hardenit, nicht Kohlenstoff oder Carbid sich in β -Eisen löse, praktisch bedeutet dies aber dasselbe. S a n i t e r hebt hervor, daß die Arbeit eine Fülle neuer Gedanken enthalte, besonders interessant sei die Annahme, daß β -Eisen nichts mit der Härte angelassener Stähle zu tun haben müsse. Besonders interessant sei auch die Parallele, die Vortr. zwischen einer festen Lösung des γ -Eisens und einer bestimmten Lösung von Kupfer-Aluminiumlegierungen

gezogen habe. Stead weist auf die Arbeiten von O s m o n d hin und bemerkt, daß E d w a r d s die Frage des Magnetismus im γ -Eisen nicht genügend berücksichtigt habe; seiner Meinung nach müsse γ -Eisen, gleichgültig ob im warmen oder im kalten Zustande, immer unmagnetisch sein. Die Tatsache, daß gehärteter Stahl stark magnetisch sei, stehe nicht im Einklang mit der Annahme vom γ -Eisen. Auch die Tatsache, daß Austenit etwas weniger magnetisch sei als Hardenit, müsse bei Aufstellung einer Härtetheorie mehr berücksichtigt werden. (Schluß folgt.)

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 14.11. 1910.

- 8k. R. 31 297. Mit Nitrocellulose u. dgl. imprägnierte **Dauerwäsche** unter Verwendung organischer Lösungsmittel von dem darauf befindlichen Überzug zu befreien. E. Roggenkämper. Duisburg. 1./8. 1910.
- 8m. F. 27 693. Konzentrierte Küpen der **Thioldigorethe**. [M]. 14./5. 1909.
- 10a. Sch. 32 713. Verf. und Vorr. z. Entleerung von **Verkokungskammern** mit senkbarem Boden. F. Schniewind, Neu-York. 3./5. 1909.
- 12i. E. 16 015. Lsgn. von **Stickstoffpentoxyd** in Salpetersäuremonohydrat. Elektrochemische Werke G. m. b. H., Berlin. 16./7. 1910.
- 12i. E. 16 109. Elektrolyt. Erzeug. von **Wasserstoff** und **Sauerstoff**. Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg. 12./8. 1910.
- 12n. H. 47 638. Aufarbeitung von **Beizlaugen** unter Verwendung von Metall als Neutralisationsmittel. L. Hirt, Grevenbroich, Rhld. 24./7. 1909.
- 12p. H. 47 741. Feste Molekularverbindungen aus Hexamethylenetetramin und **Guajacol**. Zus. z. Pat. 220 267. F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel. 5./8. 1909.
- 12q. F. 22 624. Im Benzolkern Alkyloxy- oder Alkylthiogruppen enthaltende Derivate der **3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure**. Zus. z. Pat. 192 075. [Kalle]. 29./11. 1906.
- 21f. W. 34 005. Entkohlung von kohlenstoffhaltigen Metall- insbesondere **Wolframfäden**. The Westinghouse Metal Filament Lamp Company Limited, London. 25./1. 1910. Priorität (England) vom 23./3. 1909.
- 22e. K. 44 582. **Küpenfarbstoffe**. Zus. z. Pat. 182 260. [Kalle]. 2./5. 1910.
- 26d. G. 30 601. Einbau einer Teerscheideglocke mit Gegengewicht zur Be- und Entlastung derselben in einen **Gasapparat**. P. Großmann, Bremen. 18./12. 1909.
- 28a. L. 27 944. Ersatzmittel für die aus animallischen Exkrementen, vorzugsweise Hundemist, erzeugte Beize zur Erzeugung von Leder, insbesondere **Glacéleder**. L. Lederer, Prag-Lieben. 24./4. 1909.
- 29b. R. 26 760 u. 31 384. Verspinnbare **Kupferoxydammoniakcellulosesgn.** mitteis Kupfersalz, Ammoniak und fixen Alkalien. Rheinische Kunstseidefabrik A.-G., Aachen. 31./7. 1908 u. 22./3. 1910.
- 32b. L. 28 965. Verzierte Gegenstände aus **Glas**. G. Lenthalic u. J. Habert-Dys, Paris. 26./10. 1909.
- 55c. A. 17 639. Leimen, Füllen und Färben des **Papiers** auf elektrischem Wege. F. Arledter, Hamburg-Uhlenhorst. 24./8. 1909.
- 57b. A. 19 210. **Röntgenstrahlenverstärkungs-**