

schwerer Irrtum, der den Fortschritt der Kolloidforschung 40 Jahre aufgehalten habe. Denn die meisten neueren Arbeiten über Kolloide haben gerade von diesen Forschungen Grahams ihren Ausgang genommen. A. Lottermoser. [BB. 233.]

**Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie.** Ihre Prinzipien und ihre Ausführung. Von Dr. Jean Billiter, Privatdozent an der Universität Wien. II. Band: Elektrolysen mit unlöslichen Anoden ohne Metallabscheidung. Halle a. S. Wilh. Knapp.

M 28,50

Der erste Band des Werkes wurde früher besprochen (diese Z. 23, 210 [1910]). Dieser zweite bringt auf 535 Seiten die Prozesse: Wasserzeretzung, Reduktionen und Oxydationen; Elektrolyse der Alkalichloride und Bromide; Additionen und Substitutionen durch elektrolytische Halogene. Ferner in einem Anhang Neuerungen an den Verfahren des ersten und des zweiten Bandes, und endlich Register, die ebenfalls beide Bände umfassen.

Schon im ersten Bande hatte der Vf. in weitgehendem Maße auf Grund eigener Erfahrungen aus den wirklichen Betrieben berichtet; das ist hier offenbar noch in höherem Grade der Fall, hat ja doch Billiter sich im Gebiet der Alkalichloridelektrolyse auch selbst mit Erfolg erfinderisch betätigt. Das macht das Werk ganz besonders wertvoll: man findet in ihm manche Verfahren recht erheblich anders dargestellt als gewöhnlich, und soweit des Referenten bescheidene praktische Erfahrungen reichen, ist die hier gegebene Form die wirklich ausgeübte. Das Vertrauen, das man den Mitteilungen des Vf. entgegenbringen darf, wird noch gehoben dadurch, daß er bei den ihm nicht aus der Praxis geläufigen Kapiteln ganz offen betont, daß er aus ihnen keine Betriebserfahrungen besitze. Hier finden wir dann natürlich dasselbe wie in zahlreichen ähnlichen Büchern, nicht besser aber auch ganz gewiß nicht schlechter.

Natürlich ist der Referent bei der Durchsicht des Buches auch auf Einzelnes gestoßen, mit dem er nicht einverstanden ist, z. B. die Darstellung der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette und der Zersetzungsspannung des Wassers, die wohl auf Grund der heute sicher festgelegten Werte der Knallgasdissoziation des Wassers in präziserer und klarerer Weise hätte abgefaßt werden können. Aber das sind durchaus Einzelheiten. In Summa stellt der Band jedenfalls eine wirklich wertvolle Bereicherung der Literatur über technische Elektrochemie dar.

Bodenstein. [BB. 221.]

## Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Iron and Steel Institute.

London, 5./10. 1911.

L. Grenet, Paris: „Über die Umwandlungen im Stahl innerhalb der bei der Wärmebehandlung angewandten Temperaturen.“ Um allen Mißverständnissen vorzubeugen, gibt der Vortr. zunächst an, in welchem Sinne er das Wort „Umwandlung“ anwendet. Wenn man die Eigenschaften eines Körpers als Funktion der äußeren physikalischen Be-

dingungen ansieht, so bemerkt man, daß, wenn die physikalischen Bedingungen sich ändern, eine Änderung der Eigenschaften des Körpers parallel läuft, dies ist jedoch nicht als „Umwandlung“ anzusehen. Wenn jedoch in einem gegebenen Punkte das Korrelationsgesetz von Eigenschaften des Körpers und äußeren physikalischen Bedingungen gestört ist, dann hat der Körper eine „Umwandlung“ erlitten. Eine solche Veränderung eines Körpers bezieht sich nicht auf eine Eigenschaft allein, sondern auf alle, oder fast alle. Die Eigenschaften, die am besten gestatten, den Verlauf der Veränderung zu verfolgen, sind die kristallographischen oder die auf den kristallinen Zustand beruhenden Eigenschaften (Mikrostruktur). Wenn man imstande ist, unter gleichen äußeren physikalischen Bedingungen den veränderten und den unveränderten Körper zu erhalten, dann kann man beobachten, daß diese beiden Körper voneinander ebenso verschieden sind, wie zwei Körper von verschiedener chemischer Zusammensetzung. Der einzige Unterschied, der zwischen dem Körper vor und nach der Veränderung und einem Körper mit anderer chemischer Zusammensetzung besteht, ist der, daß man den veränderten und den unveränderten Körper in denselben Zustand bringen kann. Es besteht daher kein strenger Unterschied zwischen allotroper Modifikation und Transmutation. Eine allotrope Umwandlung ist eine Transmutation, die wir erzeugen können, während die Transmutation eine allotrope Umwandlung ist, von der wir nicht wissen, wie wir sie erzeugen.

Es sei erwähnt, daß die magnetische Permeabilität in allen bekannten Körpern nahezu gleich ist, sie beträgt rund 1. Wenn ein nicht magnetischer Körper (Permeabilität 1) verändert wird, treten keine Änderungen in den magnetischen Eigenschaften auf; der neu gebildete Körper besitzt noch die Permeabilität 1. Die Umwandlung von Blei in Kupfer würde keine sehr merkliche Änderung der magnetischen Permeabilität zur Folge haben. Wenn jedoch in einem Ausnahmefalle — und eine solche Ausnahme bildet Stahl — der Körper vor der Umwandlung eine von 1 abweichende Permeabilität besitzt, dann würde durch die Umwandlung eine Änderung der magnetischen Eigenschaften verursacht werden können.

Wenn mehrere Körper gleichzeitig anwesend sind, dann können die allotropen Umwandlungen des Systems sehr kompliziert werden. Es kann eine kontinuierliche Lösung der beiden Körper in einem dritten vorliegen, oder es können bei gegebener Temperatur sich plötzlich solche Lösungen bilden (z. B. bei den eutektischen Gemischen) oder endlich, es kann einer der Körper eine Umwandlung erleiden, unabhängig von dem Inlösgehen in den anderen Körper. Wenn man nicht isolierte Krystalle vor sich hat, sondern Aggregate der gleichen oder verschiedenen Art, dann ist es oft schwer, zu entscheiden, ob gewisse Unterschiede in den Eigenschaften des Aggregats auf verschiedene allotrope Zustände der Elemente zurückzuführen sind, oder ob die Eigenschaftsunterschiede eine Folge der Größe und Verteilung der Elemente, die das Aggregat bilden, sind.

Der Vortr. wendet sich nun den Umwandlungen im Stahl zu. Wenn ein Stahl, der gehärtet ist, erhitzt wird, dann beobachtet man, daß seine Eigen-

schaften mit der Temperatur sich in gleichmäßiger Weise ändern bis ungefähr 700°. Bei dieser Temperatur tritt eine sehr plötzliche Eigenschaftsänderung auf. Die Kurven der verschiedenen Eigenschaften (Dichte, elektromotorische Kraft, Widerstandsfähigkeit, mikrographische Struktur, Menge der während des Erhitzens absorbierten Wärme usw.) ändern sich mit der Temperatur ganz plötzlich und nehmen dann eine neue von der ursprünglichen Gestalt abweichende Form an. Bei gewissen Stählen ist die Erscheinung nicht umkehrbar. Man kann dann von einem in der Wärme stabilen und einem in der Kälte stabilen Zustände des Stahles reden. Im allgemeinen sind Stähle innerhalb der Temperaturgrenzen, in der sie in der Kälte stabil sind, magnetisch. Innerhalb der Temperaturen, in denen die Stähle in der Hitze beständig sind, sind sie nicht magnetisch. Es ist also die Umwandlung von einem Auftreten oder Verschwinden der magnetischen Eigenschaften begleitet. Bei weichen Stählen jedoch verschwindet die Magnetisierbarkeit bei ca. 750° im in der Kälte stabilen Zustand, und die Umwandlung ist durch die Änderung anderer Eigenschaften charakterisiert. Bei Stählen mit einem hohen Nickelgehalt, die, wie man weiß, bei gewöhnlicher Temperatur in dem bei der Hitze beständigen Zustande existieren können, können die magnetischen Eigenschaften bei einer niedrigeren Temperatur auftreten, ohne daß andere Eigenschaften geändert werden. Die Änderungen der magnetischen Eigenschaften, welche nicht von Änderungen anderer Eigenschaften begleitet sind, treten nicht plötzlich auf und sind, obwohl sie mit gewisser Geschwindigkeit vor sich gehen, meist reversibel. Diese rasche Änderung der Permeabilität kann als „magnetische Umwandlung“ bezeichnet werden, doch sei betont, daß diese Änderung keinen bekannten Zusammenhang mit den übrigen Eigenschaften besitzt, besonders mit den mechanischen Eigenschaften, die für uns das meiste Interesse haben. Es ist dies eine Umwandlung, die allen ferromagnetischen Körpern gemeinsam ist.

Der Vortr. nimmt also in Eisen und Stahl zwei Zustände an, und nur diese zwei, den in der Hitze beständigen und den in der Kälte stabilen Zustand. Der Übergang von einem Zustand in den anderen ist eine Umwandlung, die begleitet ist von Änderungen in allen bekannten Eigenschaften, einschließlich der magnetischen Eigenschaften, wenn der Stahl in einem der beiden Zustände magnetisch ist. Die Änderung der magnetischen Eigenschaften kann jedoch auch unabhängig von einer Änderung anderer Eigenschaften auftreten, und diese rasche Änderung nur der magnetischen Eigenschaften allein soll nicht als „Umwandlung“ bezeichnet werden.

Über die Beziehungen zwischen mechanischen Eigenschaften und Wärmebehandlung kann man als Folge der bekannten Tatsachen nach Ansicht des Vortr. folgendes Gesetz aufstellen. Eine Legierung ist um so härter, wenn die Umwandlung bei einer niedrigen Temperatur stattfand, rasch vor sich ging, und wenn das Maximum der Temperatur, welche das Metall seit der letzten Umwandlung erreicht hat, verhältnismäßig niedrig war und auch nur für eine verhältnismäßig kurze Zeit eingehalten wurde. Dieses Gesetz gestattet keinen Vergleich der Wir-

kungen der verschiedenen Bedingungen der Wärmebehandlung, außer wenn das Metall nach der verschiedenen Wärmebehandlung im gleichen physikalisch-chemischen Zustande verbleibt. Das Gesetz zeigt die Richtung an, in welcher die Änderungen der Härte mit der Wärmebehandlung vor sich gehen, wenn solche Änderungen auftreten, es gibt aber nicht die Bedeutung solcher Änderungen der Härte an, welche zuweilen sehr gering sein können, trotz sehr verschiedener Wärmebehandlungen. Es ist nur ein qualitatives Gesetz und stützt sich auf folgende Tatsachen:

1. Viele Stähle können beim Abkühlen eine Umwandlung erleiden bei einer Temperatur, die merklich tiefer liegt als die, bei welcher beim Erwärmen die Umwandlung auftrat. Alle Arten der Wärmebehandlung, welchen diese Stähle unterworfen werden können, und in bezug auf welche die Umwandlungsbedingungen beobachtet werden können, bestätigen das genannte Gesetz.

Nickel- oder Chromnickelstähle mit einer niedrigen Umwandlungstemperatur, selbst wenn die Umwandlung sehr langsam vor sich geht, und Schnelldrehstähle mit Chrom- und Wolframgehalt, welche je nach der Abkühlungsart die Umwandlung bei einer höheren oder niedrigeren Temperatur erleiden, schließen sich dem Gesetz an.

2. Stark kohlenstoffhaltige Stähle, welche in der Weise abgeschreckt wurden, daß alle Beobachtungsweisen zu der Annahme führten, daß der in der Hitze beständige Zustand zum Teil aufrecht erhalten ist (austenitische Stähle), sind weniger hart, als sie sein würden, wenn sie abgeschreckt worden wären unter Bedingungen, bei denen die Erhaltung des in der Kälte stabilen Zustandes nicht eingehalten wurden (martensitische Stähle). Man muß daher annehmen, daß nicht die Unterdrückung der Umwandlung beim Abkühlen die härtende Wirkung ausübt, sondern vielmehr die Umstände, unter denen die Umwandlung beim Abkühlen statthat.

3. Bei den meisten Stählen ist der Einfluß des Härtens kontinuierlich und nur begrenzt durch die Temperatur der Wärmeumwandlung, da diese Umwandlung beim Erwärmen im Zusammenhang steht mit der inversen Umwandlung beim Abkühlen, auf welcher die Härtewirkung beruht, doch zeigt die Form der Kurve, daß das Härten bei keiner Temperatur ein Ende erreicht (mit Ausnahme bei weichen Stählen). Wenn man die Gegenwart eines bestimmten Zustandes zur Erklärung der Härte abgeschreckter Stähle annimmt, dann muß man auch annehmen, daß einige Stähle, darunter die halb harten Kohlenstoffstähle immer in diesem speziellen Zustande verbleiben.

4. Eine häufig beobachtete Tatsache ist, daß Spezialstähle, und besonders Stähle mit einer niedrigen Umwandlungstemperatur, durch keine Art der Behandlung eine solche Härte erreichen, als es kleine Proben von harten Kohlenstoffstählen bei geeigneter Behandlung tun. Logischerweise muß man annehmen, daß während des Abschreckens eines Kohlenstoffstahles die Umwandlung heftiger ist als die Umwandlung eines Stahles, der große Mengen besonderer Elemente enthält. Die größere Geschwindigkeit der Umwandlung, und vielleicht der Umstand, daß diese bei einem Stahl, der nur Kohlenstoff enthält, vollständiger ist, kann allein die

größere Härtekapazität eines solchen Stahles erklären.

Das genannte Gesetz ist nicht nur auf Stahl, sondern auch auf andere Legierungen anwendbar. Die meisten Legierungen, die bei einer hohen Temperatur nicht mehr die gleiche Konstitution besitzen wie bei normaler Temperatur, härten beim Abschrecken oder raschen Abkühlen, das ist bei einer Wärmebehandlung, welche die Temperatur erniedrigt, bei der die Umwandlungen beim Abkühlen stattfinden. Dies ist der Fall bei Messing, bei bestimmten Aluminium-Kupferlegierungen, einigen Aluminiumbronzen und einigen schweißbaren Bronzen, die beim Abschrecken härten. Wenn beim Abschrecken einer derartigen Legierung keine Härtung auftritt, so ist dies darauf zurückzuführen, daß durch das Abschrecken der in der Hitze beständige Zustand ganz oder zum großen Teil festgehalten wird, aber man hat nur dann nötig, die Legierung langsam auf 200 oder 300° wieder zu erwärmen, um in ihr den gleichen physikalisch-chemischen Zustand herbeizuführen, den sie besitzen würde, wenn man sie langsam abgekühlt hätte. Wenn die vorhandenen Bestandteile bei einer relativ niedrigeren Temperatur in Freiheit gesetzt wurden, dann ist die Legierung härter, als wenn sie auf eine hohe Temperatur erhitzt und langsam abgekühlt worden wäre. Dies ist der Fall bei gewissen Kupferzinnbronzen und einigen harten Stählen, die Mangan enthalten.

Der Vortr. gibt nun eine Klassifizierung der Stähle nach den durch die Wärmebehandlung eingetretenen Änderungen ihrer Eigenschaften. Er teilt die Stähle in vier Klassen ein. Zur ersten Gruppe gehören diejenigen Stähle, bei denen die Umwandlung beim langsamen Abkühlen fast bei derselben Temperatur auftritt wie die Umwandlung beim Erwärmen (Kohlenstoffstähle und Stähle, die nur eine geringe Menge spezieller Elemente enthalten). Zur nächsten Gruppe gehören die Stähle, bei denen die Abkühlungsgeschwindigkeit gering ist, die nötig ist zur Umwandlung beim Abkühlen (Werkzeugstähle mit hohem Chrom- oder Wolframgehalt). Die nächste Gruppe bilden Stähle, bei denen die Umwandlungstemperaturen beim langsamen Abkühlen merklich tiefer liegen als die der Umwandlung beim Erwärmen, hierher gehören zahlreiche Spezialstähle, welche Nickel enthalten.

In die vierte Gruppe endlich gehören die Stähle, für welche die Umwandlungstemperatur beim Abkühlen unterhalb der gewöhnlichen Temperatur liegt (Stähle mit einem hohen Gehalt an Nickel oder Mangan). Der Vortr. bespricht nun die Natur der Umwandlungen in Eisen-Kohlenstofflegierungen, Spezialstählen und verschiedenen anderen Legierungen. Er geht dann auf die Wirkung der verschiedenen Elemente bei der Umwandlungstemperatur, beim Erwärmen und Abkühlen des näheren ein und faßt seine Beobachtungen in folgende Schlußfolgerungen zusammen:

Die Eisen-Kohlenstofflegierungen gehören alle zur allgemeinen Kategorie der Legierungen, und es sind keine Komplikationen, die auf allotrope Umwandlungen des Elementes Eisen zurückzuführen wären, zu berücksichtigen. Den Einfluß der verschiedenen Elemente auf die Temperatur der Umwandlung beim Abkühlen kann man leicht durch

einfache Diagramme darstellen. Abschrecken (rasches Abkühlen von einer Temperatur, die genügend hoch ist, daß die Bestandteile der Legierung nicht dieselben sind wie bei gewöhnlicher Temperatur) wirkt im Vergleich mit langsamem Abkühlen wie folgt: Es ändert die Natur der Bestandteile und verhindert ganz oder teilweise die Umwandlung beim Abkühlen. In diesem Falle, der selten ist, sind, soweit Stähle beobachtet werden, der abgeschreckte und langsam abgekühlte Zustand physikalisch-chemisch voneinander verschieden. In den wenigen Fällen, bei denen ein solches Abschrecken bekannt ist, ist der abgeschreckte Zustand oft weicher. Das Abschrecken kann auch in der Weise wirken, daß es die Umwandlungstemperatur beim Abkühlen erniedrigt. In diesem Falle, der der häufigere ist, ist das abgeschreckte Metall immer härter als das langsam abgekühlte. Alle Beobachtungen an Stählen der verschiedensten Art und an Legierungen lassen sich zu dem Gesetz zusammenfassen, daß eine Legierung um so härter ist, bei je tieferer Temperatur die Umwandlung, welche zu ihren Bestandteilen führte, stattfand, je rascher diese Umwandlung war, und je tiefer die höchste Temperatur war, die die Legierung seit der letzten Umwandlung erreicht hat, ferner je kürzer die Zeit war, die sie auf dieser hohen Temperatur blieb. Reine Metalle sind als Legierungen anzusehen, in welchen der eine Bestandteil gleich 0 ist, und das Gesetz ist auch auf diesen extremen Fall, wo nur ein Bestandteil vorhanden ist, anwendbar. Wenn die höchste Temperatur, die der Körper seit der letzten Umwandlung erreicht hat, merklich höher ist als die Umwandlungstemperatur, dann ist ihr Einfluß vorherrschend, und dies muß bei der Wärmebehandlung der Stähle berücksichtigt werden. Das Gesetz ist auch anwendbar, wenn die Bestandteile das Produkt einer Umwandlung sind, die den Übergang des Metalles aus dem festen in den flüssigen Zustand bewirken (Einfluß des Gießverfahrens), oder wenn die Bestandteile das Produkt einer Umwandlung des Metalles in den festen Zustand vor oder nach der Umwandlung sind. Die Erscheinung des Härtens eines Stahls durch Abschrecken ist daher eine ganz gewöhnliche. Die wahre Ursache des Härtens ist nicht bekannt, und der Vortr. kommt zu dem Schluß, daß die durch Abschrecken erzeugte Härte nur auf die Feinheit der Struktur zurückzuführen ist. In einigen Fällen ändern sich die Bestandteile des Metalles mit der Art der Abkühlung, im allgemeinen sind sie jedoch davon unabhängig. Zwischen dem Abschrecken eines Metalles im Zustande einer festen Lösung und dem Abschrecken eines flüssigen Metalles sind natürlich vom praktischen Standpunkte aus gewaltige Unterschiede. Das Abkühlen einer festen Lösung geht auch außerhalb einer Form vor sich und kann sehr rasch erfolgen. Die aus einer flüssigen Lösung sich abscheidenden Bestandteile können sich in nicht so zersetztem Zustand abscheiden als die Bestandteile, die sich aus einer festen Lösung abscheiden. Das Abschrecken einer festen Lösung ist energischer als das einer flüssigen Lösung. Während eine flüssige Lösung nicht diskontinuierlich ist, ist eine feste Lösung in Körnchen geteilt, gleich den Metallen, die aus einem einzigen Bestandteil bestehen. Diese Körnchen sind um so größer, je länger das Metall erhitzt worden war, und je höher die

Temperatur war. Im Zeitpunkt der Bildung des in der Kälte stabilen Zustandes ist die Struktur dieses Zustandes zum Teil abhängig von der Struktur des in der Hitze beständigen Zustandes, der diesem Zustande vorausging. Bei der Behandlung der Legierungen muß man berücksichtigen, daß zwischen der Härte einer Legierung und den Umständen, unter denen die Umwandlung beim Abkühlen stattfand, ein inniger Zusammenhang besteht, besonders aber zwischen Härte und der höchsten Temperatur, auf welche die Legierung gebracht wurde, seit dem Zeitpunkte, in dem die jetzt vorhandenen Bestandteile gebildet wurden.

In der Diskussion meint Sir Robert Hadfield, daß man nicht alle Schlußfolgerungen Grenet's akzeptieren könne, daß aber die Bedeutung der Arbeit wohl allgemein anerkannt wird. Auf einen Punkt geht Redner dann näher ein. Der Vf. hat erwähnt, daß bei einem so raschen Abkühlen, wie er berücksichtigt, keine Änderungen in der Härte auftreten, an einer anderen Stelle sagt er dann, daß bei den wenigen bekannten Fällen eines so raschen Abschreckens das abgeschreckte Material oft weicher war. Dies kann der Redner durch seine Beobachtungen an Manganstahl bestätigen. Wenn eine Probe von Manganstahl nach dem Schmieden bei der Brinell'schen Härteprüfung die Zahl 220 gab, dann ist nach dem Abschrecken die Härte wahrscheinlich etwas geringer. Es ist zu berücksichtigen, daß diese Stahlprobe fast bis zum Schmelzpunkt des Kupfers erhitzt wurde, und daß ein Stahl, der von sehr hohen Temperaturen, 950 bis 1050°, abgeschreckt wird, nach dieser Behandlung etwas weicher ist. Dieser Umstand wird sehr häufig übersehen. Prof. J. O. Arnold spricht seine Freude darüber aus, daß entgegengesetzte Schulen in ihren Ansichten sich jetzt doch nähern. Grenet sagt, daß man „Martensit“ ebensogut als ein Aggregat von zwei oder zuweilen drei Bestandteilen als auch als einen homogenen Bestandteil ansehen könne“, und meint, daß es nicht vernünftig sei, Anschauungen, die für die Klassifizierung schlecht definierter Gebilde herangezogen wurden, zu komplizieren. Prof. Arnold erinnert nun daran, daß die Sheffielder Metallographen zuerst die Ansicht ausgesprochen haben, daß der sog. Martensit keineswegs ein Bestandteil sei, sondern nur eine Struktur, und zwar eine Struktur, die allen Stahltypen gemeinsam ist. Bei Gußstahl mit 1,4% Kohlenstoff ist eine deutlich martensitische Struktur bemerkbar, und sie kann in einem solchen Gußstück im Zementit nachgewiesen werden. Bei 0,3%igem Kohlenstoffstahl wird dieselbe Struktur im Ferrit sichtbar. Wenn Perlit sich in Hardenit umwandelt, der bei ca. 730° sich in einem guten Stahlstück bildet, dann hat man eine vollständig strukturlose Substanz vor sich, wenn man sie mikroskopisch betrachtet. Erhitzt man auf hohe Temperaturen, oder erwärmt man lange Zeit auf niedrigere Temperaturen, dann treten allmählich bei verschiedenen Temperaturen Krystalle auf, die die charakteristische martensitische Struktur zeigen. Redner freut sich, daß der Vf. die von den Sheffieldern schon lange ausgesprochene Ansicht angenommen hat, daß Martensit nur einen Strukturzustand angibt, nicht aber als Bestandteil aufzufassen ist. Von ganz besonderer Bedeutung ist auch die Schluß-

folgerung Grenet's, daß Eisen-Kohlenstofflegierungen sich wie die große Gruppe der Legierungen verhalten, und daß man keine Komplikationen, die auf allotrope Umwandlungen des Elementes Eisen zurückzuführen seien, anzunehmen habe. Diese Ansicht ist von den „Carbonisten“ schon vor 20 Jahren ausgesprochen worden. Dr. J. E. Stead erkennt den Wert der Grenet'schen Arbeit vollkommen an, glaubt aber, wie Sir Robert Hadfield, daß man nicht in allem mit dem Vf. übereinstimmen könne. Bei der Bedeutung der Arbeit würde er es für angezeigt und wertvoll halten, wenn Osmond und Prof. Le Chatelier, die über das Gebiet der Umwandlungen im Stahl so viel und Hervorragendes gearbeitet haben, um Meinungsäußerung über die Grenet'sche Arbeit gebeten, würden. Redner weist nun darauf hin, daß Grenet von den bisher gebräuchlichen Bezeichnungen abwich. So ist z. B. der „heiß stabile“ Zustand Austenit oder  $\gamma$ -Eisen, der „kalt stabile“ Zustand  $\alpha$ -Eisen oder Ferrit genannt. Es ist die Frage zu beantworten, worin die Umwandlungen bestehen. Der Autor gibt an einer Stelle an, daß der Grund des Härteprozesses nicht bekannt ist. Schon vor 20 und mehr Jahren ist diese Frage diskutiert worden, aber nichts ist noch bekannt über den Grund, warum abgeschreckter Stahl hart ist. Allgemein war man der Ansicht, daß dies zusammenhängt mit den kritischen Änderungen in den Punkten  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  und  $Ar_3$ , und Grenet zieht die Möglichkeit in Betracht, daß die durch das Abschrecken erzeugte Härte nur der Feinheit der Struktur zuzuschreiben sei. Redner bemerkt hier, daß es für diejenigen, die mit der Materie nicht sehr vertraut sind, schwer ist, den Ansichten Grenet's zu folgen, da dieser so viel neue Bezeichnungen einführt. Er persönlich ist der Ansicht, daß, bevor man dogmatische Schlußfolgerungen aufstellen kann, man tiefer in das Wesen der Materie eindringen müsse und mehr Untersuchungen über den Grund des Härtens anstellen müsse. Bis jetzt könne man nicht sagen, daß die Frage geklärt ist. Dr. Stead geht dann auf einen anderen Punkt der Grenet'schen Arbeit ein. Der Vf. hat die Ansicht ausgesprochen, daß eine Legierung aus zwei oder mehreren Metallen besteht, die entweder in fester Lösung oder in anderer Form miteinander verbunden sind, und weiterhin sagt er, daß reine Metalle Legierungen sind, in denen der eine Bestandteil in der Menge gleich 0 vorhanden ist. Redner kann nun nicht die Anschauung teilen, daß man ein reines Metall als Legierung bezeichnen könne. Unter der Annahme, daß das Metall nur fast rein ist, kann man vielleicht das Metall als Legierung ansehen mit Rücksicht auf die vorhandenen Verunreinigungen. Ferner hat Grenet die Umwandlung besprochen, welche reines Eisen durchmacht, wenn es durch den kritischen Punkt bei 900° geht. Er nimmt hier an, daß das reine Eisen in eine feste Lösung übergeht. Dies kann Dr. Stead absolut nicht verstehen, und er ist geneigt, an einen Irrtum in der ihm vorliegenden englischen Übersetzung der französischen Originalarbeit zu glauben. Da das Metall vorher in fester Lösung war, ist keine Umwandlung bei dem Punkte eingetreten. Auch über die Ansicht, daß unterhalb 900°  $\alpha$ -Eisen, oberhalb 900° aber  $\gamma$ -Eisen vorhanden ist, möchte Redner die Ansichten anderer hören. Er

hofft, daß die Diskussion über die Arbeit zu neuer Forschertätigkeit und somit vielleicht zur Aufklärung über die wahre Natur der Härte führen wird. Dr. Walter Rosenhain sagt, daß die Ansichten Grenet's über die Ursachen der Härte von den bis jetzt geltenden Anschauungen französischer und englischer Forscher sehr abweichen. Grenet erklärt die Härte als Resultat einer Umwandlung unter abnormalen Bedingungen. Bisher nahm man an, daß die Härte abgeschreckter Legierungen herrührt von der Hemmung der Umwandlungen, die bei langsamem Abkühlen eintreten würden. Grenet nimmt an, daß die Umwandlungen sehr rasch vor sich gehen, und daß die Umwandlungsprodukte in sehr fein verteiltem Zustande vorhanden sind. Um sich dieser Ansicht anschließen zu können, müssen genaue Untersuchungen vorgenommen werden. Die charakteristischen Abkühlungskurven, die während des Abschreckens für einige Proben aufgestellt wurden, sprechen gegen die Ansicht Grenet's. Dieser sagt auch, daß man die Frage nicht komplizieren solle durch Berücksichtigung der allotropen Umwandlung des Eisens. Dann müßte er aber imstande sein, den Härtevorgang ohne Annahme dieser Umwandlung zu erklären, doch ist er nicht imstande, eine Erklärung für das Härten zu geben. Die Gleichgewichtsdiagramme zeigen, welchen inniger Zusammenhang zwischen den allotropen Umwandlungen und den Änderungen in Kohlenstofflegierungen besteht, und ein Ignorieren dieses Umstandes bedeutet ein Mißachten nennenswerter Tatsachen. Dr. Rosenhain geht sodann auf die Wärmeentwicklung bei der Umwandlung von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Form ein. Grenet sagt, daß in diesem Punkte eine Änderung der magnetischen Eigenschaften statthat, und ist der Ansicht Le Chateliers, daß die magnetischen Änderungen nicht die einzigen sind, die bei dieser Temperatur auftreten. Die allotrope Umwandlung wird als eine plötzliche Änderung physikalischer Eigenschaften angesehen. Auch bestimmte mechanische Änderungen und Strukturänderungen treten in diesem Punkte auf, und Redner hält es nicht für richtig, eine Umwandlung nicht anzuerkennen und die andere anzunehmen. Was nun die Frage betrifft, ob Martensit ein Bestandteil oder eine Struktur ist, so möchte er betonen, daß der Unterschied zwischen Struktur und Bestandteil überaus fein ist, doch sollte man Dingen, die im Gleichgewichtsdiagramm keinen Platz finden können, keine Namen geben.

E. Adams, Sheffield: „Über die Einflüsse der Temperatur auf Kohlenstoff und Eisen.“ Schon früher hat der Vortr. angenommen, daß die Umwandlung des Graphits mehr der Temperatur als dem Siliciumgehalt zuzuschreiben ist, und er stimmt mit Robert Hadfield darin überein, daß unter bestimmten Bedingungen Kohlenstoff ausgefällt wird, selbst wenn kein Silicium anwesend ist; die Bedingungen sind Temperatur, Zeit und der Prozentgehalt von Gesamtkohlenstoff, unabhängig von Silicium, Schwefel, Phosphor und Mangan. Es ist ja schon lange bekannt, daß bei schwedischem weißen Eisen, das gewöhnlich in Schalen gegossen wird, bei genügend hohem Kohlenstoffgehalt, und wenn das Roheisen in Sandformen gegossen wird, der Bruch grau ist. Erwähnt sei noch, daß Kohlen-

stoff sich als freier Kohlenstoff abscheidet, wenn hochkohlenstoffhaltiger Stahl bei niedriger Temperatur gehämmert wird. Bei einem Material folgender Zusammensetzung fanden Charpy und Grenet eine Abscheidung von 1,87% Graphit, selbst beim Abschrecken von 700°: Kohlenstoff 3,60%, Silicium 0,07%, Schwefel 0,01%, Phosphor Spuren, Mangan 0,03%. Foster hat in letzter Zeit Stahl in Gegenwart von Kohlenstoff geschmolzen und erhielt einen grauen Bruch bei einem Material folgender Zusammensetzung: Gesamtkohlenstoff 4,665%, graphitischer Kohlenstoff 2,136%, Silicium 0,09%.

Der Schliff dieser Probe war außerordentlich fein. Die Probe wurde abgeschreckt, aber trotz des dünnen Schliffes kühlte es nicht mit weißem Bruch ab, sondern ganz grau, infolge des hohen Gesamtkohlenstoffgehaltes.

Der Sättigungspunkt von Kohlenstoff und Eisen ist in der Regel mit 4,25% angenommen worden, aber 1846 hat Karsten angegeben, daß Eisen 5,93% Kohlenstoff aufnehmen. Später hat Moissan gefunden, daß es bis 6,76% aufnehmen kann, und Girod hat jüngst in seinem Ofen eine Kohlenstoffaufnahme von 7,9% erhalten; er nimmt an, daß das Eisen, welches so viel im kalten Zustande enthält, im geschmolzenen Zustande über 8% Kohlenstoff enthalten kann. Die Unterschiede in den Kohlenstoffgehalten sind zurückzuführen auf die Temperaturen, auf welche das Eisen gebracht wurde, und auf die Zeit, die es bei der hohen Temperatur mit dem Kohlenstoff in Berührung war. Man nimmt jetzt allgemein an, daß — innerhalb gewisser Grenzen — der Kohlenstoffgehalt des Produktes um so höher ist, je höher die Temperatur im Hochofen war; denn es ist bekannt, daß kalt erblasenes Eisen einen geringeren Gesamtkohlenstoffgehalt besitzt als heiß erblasenes. An Hand von Analysen von technischem Roheisen zeigt der Vortr., daß die einzige Erklärung für die Unterschiede in Bruch, Gesamtkohlenstoff und Siliciumgehalt zunächst in der Temperatur des Ofens zu suchen ist.

Der Vortr. beschäftigte sich nun mit den verschiedenen Formen des freien Kohlenstoffs. Es ist zwar unmöglich, eine völlige Trennung derselben zu erhalten, auch unter dem Mikroskop kann man die verschiedenen Formen des im Roheisen gefundenen Kohlenstoffs nicht genau erhalten, doch kann man folgende drei Formen annehmen:

A) Sehr feiner Graphit, der bei niedrigen Temperaturen ausgeschieden wird und gewöhnlich im geäderten Eisen und im kalt erblasenen Eisen gefunden wird. Es scheint dies das erste Stadium von freiem Kohlenstoff zu sein, wenn dieser als solcher in einem großen Stück Metall ausgeschieden wird. Je größer das Stück, desto höher der Prozentsatz der Abscheidung, die vollständig auf langsame Abkühlung zurückzuführen ist, wie dies Sir Louthian Bell zeigte, als er einen Block weißen Eisens von 6 t groß, um zu beweisen, daß beim langsamen Abkühlen im Innern eine Abscheidung von Graphit auftreten wird.

B) Eine andere Varietät des Graphits zeigt eine Krystallisation, ähnlich wie Eisblumen an Glas. Dies kann erzeugt werden, wenn man weißes Eisen lange Zeit hindurch bei hoher Temperatur

glüht, oder wenn man hartes graues Eisen sehr langsam abkühlt. Diese Art Graphit wird auch im Roheisen erzeugt bei mittlerer Temperatur, und diese besondere Bildung ist deutlich ausgesprochen bei Eisen mit niedrigem Phosphorgehalt und auch häufig zu finden, wenn reiches Hämatiteisen und Stahlabfälle miteinander geschmolzen werden.

C) Die dritte Art bilden die wohlbekannten breiten Platten von Graphit, die man im offenen weichen Eisen findet; diese bilden sich bei hohen Temperaturen ohne Rücksicht auf die Bestandteile des Roheisens. Von den drei Varietäten läßt sich diese am schwersten oxydieren und verbrennen.

Es ist schwer, diese Krystallisationen und Formen des freien Kohlenstoffs oder graphitischen Kohlenstoffs zu beschreiben, da man nicht leicht Proben in geeigneter Form erhalten kann. Doch findet man diese Formen, und sie werden deutlich, wenn man den Hochofen für heißgeblasenes Eisen auf kaltgeblasenes stellt und umgekehrt. Unter diesen Umständen zeigen sich die drei Arten von Kohlenstoff in sehr ausgeprägter Form, und da sie auf diese Weise erzeugt werden, ist es nicht schwer, einzusehen, daß Temperatur die erste Ursache ihrer Formänderung ist.

Der Vortr. glaubt, daß die Abkühlungskurven von Eisen, welches jede dieser drei verschiedenen Formen von freiem Kohlenstoff enthält, in der Lage und im Charakter des kritischen Punktes Verschiedenheiten zeigen werden.

Moissan hat im elektrischen Ofen verschiedene Arten von Graphit oder freiem Kohlenstoff dargestellt. Vollständige Abkühlungskurven dieser Varietäten von Kohlenstoff und Eisen kann man nicht geben, der Vortr. war aber imstande, Abkühlungskurven zu erhalten von einem Hämatit Nr. 1 und einer Legierung, die hergestellt war durch Zusammenschmelzen von schwedischem weißen Eisen und einem hochgradigen Ferrosilicium in dem Verhältnis, daß man annähernd dieselben Analysen bekam bezüglich des Gesamtkohlenstoffs usw. Praktisch wurden die beiden extremen Formen von Kohlenstoff, die sich in grauem und weißem Roheisen finden, in diesen beiden Proben gefunden. Die Analysen dieser Proben A und B ergaben folgende Werte:

	A	B
Gesamtkohlenstoff . . . . .	4,20	3,90
Graphit. Kohlenstoff . . . . .	3,62	Spuren
Gebundener Kohlenstoff . . . . .	0,58	3,90
Silicium . . . . .	1,02	1,04
Schwefel . . . . .	1,018	1,010
Phosphor . . . . .	0,022	0,018
Mangan . . . . .	0,53	0,22
Bruch zu Beginn Nr. 1 praktisch weiß		
Bruch am Schluß grau porös, geschlossen grau.		

Die Probe B wurde beim Abkühlen abgeschreckt, um einen weißen Bruch zu erhalten, und die Abkühlungskurve zeigt den ersten Haltepunkt bei 1216°, den zweiten Haltepunkt bei 1140° (bekannt als Abscheidungspunkt des Graphits) und den dritten Haltepunkt bei 712°. Es stimmt dies vollkommen überein mit dem, was man erwartete. Die Probe A war ein gewöhnliches Hämatit Nr. 1 von der Millon and Askam Hämatite Iron Company. Beide Metalle wurden auf 1500° erhitzt; während der Gesamtkohlenstoffgehalt von A (4,20%) um 0,30%

höher war als bei B, zeigte A den ersten Haltepunkt bei 1317°, also um 101° höher als die Legierung B. Der zweite Haltepunkt lag bei 1080° und war klein, im Verhältnis zu dem zweiten Haltepunkt der Legierung B. Dies legte den Gedanken nahe, daß ein großer Teil des Kohlenstoffs sich selbst im geschmolzenen Eisen nicht gelöst hatte. Den dritten Haltepunkt bei 695° konnte man erwarten. Der dritte Haltepunkt von A ist ebenfalls von dem der Probe B verschieden, soll aber hier nicht näher erörtert werden. Hervorgehoben sei jedoch, daß bei der Legierung B nach jedem Haltepunkt die Abkühlung wieder normal verläuft. Bei Hämatitroheisen dagegen kommt nach dem ersten Haltepunkt die Kurve nicht mehr in ihre normale Lage zurück, es ist eine permanente Ausdehnung eingetreten. Die ursprünglichen Brüche von A und B waren ein sehr offenes graues Eisen resp. ein praktisch weißes Eisen, während die Brüche nach dem Abkühlen offen grau resp. geschlossen grau waren. Eine besondere Eigenschaft des Bruches A beim Abkühlen war, daß das Metall zahlreiche Wände und schmale Gänge an der Oberfläche zeigte, und die Krystallisation sehr der Form von „primären oktahedralen Krystalliten“ sich näherte, wie man dies häufig findet im Innern von dicken Eisengußstücken. Der Bruch der Probe B beim Abkühlen war vollständig fest, sehr spröde, leicht hämmierbar und zeigte, wenn er durchbrochen wurde, ein festes, engkörniges Eisen. Der Vortr. greift nun auf die in früheren Versammlungen des Iron and Steel Institute gehaltenen Vorträge von Levy und von Turner und Hague zurück und vergleicht die Ergebnisse dieser mit denen seiner Untersuchungen.

Als Bestätigung der Ansicht, die auch von Sir Robert Hadfield geäußert wurde, daß unter bestimmten Bedingungen Kohlenstoff auch in Abwesenheit von Silicium ausgefällt wird, gibt der Vortr. mit Erlaubnis der Millon and Askam Hämatite Iron Co. folgende Analysen an:

	%
Graphitischer Kohlenstoff . . . . .	Spuren
Gebundener Kohlenstoff . . . . .	9,87
Silicium . . . . .	0
Schwefel . . . . .	0,074
Phosphor . . . . .	0,037
Mangan . . . . .	0,30

Der Bruch ist hartes, geädertes Eisen, und zweifellos ist die Ursache des als in Spuren angegebenen Graphits darin zu suchen, daß der graue Anteil des Bruches im Innern des Roheisens gelegen ist. Das Verhältnis von Graphit zu gebundenem Kohlenstoff konnte nicht genau bestimmt werden. Dieses Eisen ist zwar ein natürliches Hochofenprodukt, aber niemand wird versuchen, im technischen Betriebe ein solches Eisen herzustellen. Dieses spezielle Eisen wurde erzeugt, da die Charge im Hochofen, während er mit hochgradigem Eisen lief, plötzlich rutschte, was ein Abschrecken bewirkte.

Die angeführten Tatsachen sind von größter Bedeutung für die Wertbestimmung des Roheisens. Die Erfahrung bei der Verwendung von Roheisen in der Gießerei zeigt, daß man dieselben Proben erhalten kann innerhalb weiter Grenzen der Siliciumgehalte. Es ist nichts dagegen einzuwenden, wenn es im Handel üblich ist, Eisen nach Siliciumgehalt zu verkaufen.

Betrachtet man die Frage von dem Standpunkte, welche Wertbestimmungsmethode die beste ist, dann muß man die Bedeutung des Siliciums verneinen, denn es zeigt sich, daß Kohlenstoff und seine verschiedenen Formen, die auf Einflüsse zurückzuführen sind, die vollständig außerhalb der Analyse liegen, von ausschlaggebender Bedeutung sind.

In der Diskussion hält Dr. J. E. Stead den Vortrag für einen Angriff gegen die Analyse. Jeder, der etwas in einer Gießerei zu tun hat, weiß sehr wohl, daß die Bestimmung von Silicium überaus wichtig ist. Er möchte auf den Fall des Roheisens mit 0,5% Silicium näher eingehen. Er hält es für unmöglich, das Roheisen zu schmelzen und dasselbe Produkt wieder zu erhalten, wie Adamson dies annimmt. Dr. Stead ist der Ansicht, daß dies nicht der Fall ist, und die Bestimmung des Siliciums ist hier sehr wichtig und unterstützt den Gießer. Auch der Bruch muß berücksichtigt werden. Wenn das Roheisen in 0,5 Zoll dicke Stücke gegossen wurde, so erhält man einen anderen Bruch, aber die Analyse erweist sich wertvoller als der Vergleich des Bruches. Auch darf man nicht alles auf das Silicium zurückführen, auch Schwefel und der Gesamtkohlenstoff sind zu berücksichtigen. Adamson meint, daß hier ein Mißverständnis vorliege. Er habe durchaus nicht die Absicht, den Chemiker anzugreifen, er ist ganz der Ansicht Dr. Steads, daß die chemische Analyse den Gießereifachmann in den Stand setzt, über

die Verwendungsmöglichkeit der verschiedenen Eisen Aufschluß zu finden.

J. O. Arnold und P. K. Knowles, Sheffield: „Der mechanische Einfluß von Kohlenstoff auf Eisen-Manganlegierungen.“ In ihrer Arbeit über die chemischen und mechanischen Beziehungen zwischen Eisen, Mangan und Kohlenstoff haben Arnold und Read nachgewiesen, daß der Einfluß des Kohlenstoff zwar sehr beträchtlich ist, daß aber der wesentliche Faktor Mangan ist. Die damaligen Untersuchungen sind jetzt von Arnold und Knowles fortgesetzt worden. Was die chemische Zusammensetzung der Legierungen betrifft, so schwankte der Schwefelgehalt zwischen 0,02 und 0,04%, Phosphor zwischen 0,02 und 0,07%, Silicium zwischen 0,06 und 0,21%. Es wurden zwei Reihen von Stählen hergestellt, in der einen wurde der Kohlenstoff unter 0,1% gehalten, in der anderen betrug er etwa 0,85%, der Mangangehalt wurde in beiden Reihen von 1–20% variiert. Über die Wärmebehandlung der Legierungen sei erwähnt, daß beide Reihen einmal sehr rasch und einmal sehr langsam abgekühlt wurden. In dem einen Fall wurden die 1 Zoll dicken runden Stähle von 800° sofort in kaltes Wasser getaucht, in dem anderen Falle ließ man sie in drei Tagen sich von 800° auf Blutwärme abkühlen. Die langsam abgekühlten und rasch abgeschreckten Stähle mit unter 0,1% Kohlenstoff gaben bei der physikalischen Prüfung folgende Resultate:

	langsam abgekühlt	rasch abgeschreckt
1,10 % Mangan	weich	etwas spröde
3,13 % "	weich	etwas hart und etwas spröde
4,10 % "	etwas spröde	mäßig hart und etwas spröde
5,50 % "	etwas hart	hart und etwas spröde
10,50 % "	sehr hart und sehr spröde	—
12,90 % "	hart und sehr spröde	—
15,17 % "	mäßig spröde	etwas hart und mäßig spröde
19,85 % "	spröde	etwas hart und sehr spröde

Die beiden Proben mit 10,50 und 12,90% Mangan ließen sich nicht bearbeiten. Von den Stählen mit 0,85% Kohlenstoff erwiesen sich nach langsamer Abkühlung der Stahl mit 1,16% Mangan als wenig spröde, mit 3,10% Mangan als mäßig spröde, mit 4,98% Mangan als spröde. Der Stahl mit 10,07 Prozent Mangan war sehr hart und sehr spröde, bei 15,11% Mangan hart und sehr spröde und bei 19,59% Mangan etwas hart und sehr spröde. Die abgeschreckten hochkohlenstoffhaltigen Stähle ließen sich mit den besten Sheffielder Schnelldrehapparaten nicht bearbeiten. In Tabellen gibt nun der Vortr. die Resultate der statischen mechanischen Prüfung.

Von vier typischen nahezu kohlenstofffreien Legierungen wurden Mikrophotographien aufgenommen. Die Legierung mit 1,1% Mangan besteht aus allotrimorphen Krystallen von manganhaltigem Ferrit mit sich dunkelanfützenden trostischen Flächen, welche das Doppelcarbid von Eisen und Mangan emulgiert enthalten. Der manganhaltige Perlit ist unvollständig abgeschieden. Die Legierung mit 4% Mangan zeigt eine gut definierte Martensitstruktur. Bei 12,9% Mangan erhält man merkwürdige Ätzeffekte, welche zu erklären nicht gelang. Bei 19,85% Mangan erhält man einen nicht kristallinen Schliff einer

weichen Legierung, die die Farbe von blassem Messing zeigt, wie dies typisch ist für Eisen mit 15 bis 35% Mangan. Mit steigendem Mangangehalt wird die Legierung weicher.

Sir Robert Hadfield hebt in der Diskussion lobend die Herstellung der so beträchtlichen Anzahl Legierungen hervor und meint, man könne wohl behaupten, daß mit Ausnahme des Laboratoriums, in dem die Legierungen hergestellt wurden, man diese wohl nirgends herstellen könne. Vor 25 Jahren hat der Redner seine ersten Versuche mit Eisen-Manganlegierungen angestellt; wäre man damals imstande gewesen, so kohlenstofffreie Produkte herzustellen, dann wäre der Manganstahl wohl nie erfunden worden. Denn dieser Stahl verdankt seine Eigenschaften nicht nur der Gegenwart von Mangan, sondern auch der von Kohlenstoff, und gerade der Kohlenstoffgehalt ist für die Herstellung der technisch verwertbaren Legierungen von Bedeutung. Redner hat von Prof. Arnold eine Anzahl Proben von den in seinem Vortrag erwähnten Materialien erhalten, hiervon hat er eine Reihe von hochkohlenstoffhaltigen Legierungen und eine solche von kohlenstoffarmen Legierungen genommen, alle auf 1000° erwärmt und dann in Wasser abgeschreckt. Die Brinellsche Härteprobe ergab die Werte

143, 430, 418, 418, 444, 302, 292 und 235 bei den Legierungen mit dem Kohlenstoffgehalt unter 0,1% und einem Mangangehalt von ca. 1, 3, 4, 5,5, 10,5, 13, 15 und 20%. Die Brinell'sche Härteprüfung gab also bei 1%iger Manganlegierung die Härtezahl 143, und Redner möchte hervorheben, daß die Brinell'sche Härtezahl 90 für reines Eisen gilt, während gehärteter Stahl den Wert 700–800 gibt, vielleicht noch etwas höher, denn es war nicht möglich, höhere Werte zu bestimmen. Die Änderung in den Härtezahlen ist interessant. Von 143 bei 1% Mangan steigt sie auf 430 bei 3% Mangan, fällt dann wieder etwas und wurde bei 4 und 5% mit 418 gefunden, bei 10,5% 444, bei 12,9% 302 und dann ist bei steigendem Mangangehalt ein jäher Abfall auf 235 beobachtet worden. Die Zahlen bestätigen die Resultate, die Redner vor mehreren Jahren an selbst hergestellten Legierungen fand, und zeigen den beträchtlichen Einfluß von Mangan selbst bei sehr geringem Kohlenstoffgehalt. Die hochkohlenstoffhaltigen Legierungen (0,85% C) gaben bei gleicher Behandlung die Werte 650, 600, 600, 286, 179, 196 und 192, diese Werte nähern sich den bei technischen Manganstählen gefundenen. Bemerkenswert ist, daß bei 10,5% Mangan die Härtezahl nur 179 beträgt. Die Probe mit der Härtezahl 143 wurde zweimal gebogen, ohne zu brechen. Bei 12,9% Mangan ergab die Biegeprobe den Wert 38. Über die Resultate der Biegeprobe will sich der Redner später eingehender äußern, er möchte hier den Wert der Brinell'schen Härteprüfung ganz besonders hervorheben. Diese Methode gestattet äußerst wertvolle Schlüsse für die Praxis, und er kann die Anschaffung der Brinell'schen Maschine wärmstens anempfehlen. Bei der Biegeprobe der hochkohlenstoffhaltigen Stähle beobachtet man, daß die Proben mit 1–5,5% Mangan nur wenig sich krümmen, bei 10,97% Mangan erhielt man eine Krümmung von 82°, die Legierungen mit 15,11 und 19,59% Mangan konnten, ohne zu zerreißen, doppelt gebogen werden. Redner weist dann noch auf die den Vortrag begleitenden schönen Mikrophotographien hin. Er erwähnt, daß Prof. Arnold und Dr. Stead auf diesem Gebiete sehr viel geleistet haben, daß die Mikrophotographien sehr wertvoll sind, aber noch nicht über alles Aufschluß geben können. Dr. J. E. Stead betont, daß noch sehr viel Untersuchungen notwendig sind, um endlich feststellen zu können, in welchem Zustande das Eisen sich unter den verschiedenen Bedingungen befindet. Er ist der Ansicht, daß die festgestellten Tatsachen Osmond unterbreitet werden sollen, der vielleicht imstande sein wird, die Untersuchungen von Prof. Arnold zu ergänzen, der eine Reihe von Fragen, wie die Rekaleszenzveränderungen und die magnetischen Eigenschaften außer acht gelassen hat. Die Untersuchungen müssen weiter ausgedehnt werden. Redner spricht sodann die Ansicht aus, daß die Ausdrücke martensitisch, sorbitisch, troostitisch verschwinden sollten. In seinem Schlußwort meint Prof. Arnold, daß er, wie schon der Titel des Vortrages angibt, nur den mechanischen Einfluß des Kohlenstoffs auf Eisen-Manganlegierungen untersucht hat, und daß daher der Vorwurf Dr. Steads, daß er die andere Eigenschaften nicht berücksichtigt habe, ihn nicht treffe.

V. A. Kroll, Luxemburg: „*Untersuchungen über die Natur der Phosphate, die in den basischen Schlacken nach dem Thomas-Gilchrist'schen Entphosphorierungsverfahren vorhanden sind.*“ Die jährliche Produktion an basischer Schlacke beträgt ungefähr 2 600 000 t. Ungefähr ein Fünftel des Gewichtes ist Phosphorsäure, die in spezieller Form gebunden ist, deren Natur bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärt war. Der Vortr. gibt nun zunächst eine historische Übersicht über die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete und geht sodann auf seine Untersuchungen des näheren ein. Um die Schmelzpunkte und die übrigen kritischen Punkte geschmolzener Mischungen, welche die verschiedenen Bestandteile in jedem Verhältnis enthalten, — in diesem Falle Kalk und Phosphorsäureanhydrid, wenn es sich um einfache Phosphate, und außerdem Kieselerde, wenn es sich um Silicophosphate handelt — genau bestimmen zu können, konstruierte der Vortr. einen besonderen elektrischen Ofen. Dieser besteht aus einer elektrisch erwärmten Kohlenröhre, welche im Innern eine zweite Magnesiarröhre enthielt, so daß die Versuche in einer oxydierenden oder zum mindesten neutralen Atmosphäre durchgeführt werden konnten. Da aber die Magnesia mit der Phosphatmasse Schlacken bildete, mußte sie durch ein anderes Material ersetzt werden, und es wurden Platinschmelztiegel verwendet. Der Vortr. wendet sich nun der Untersuchung der in der basischen Schlacke enthaltenen Phosphate zu. Die Versuche hatten zum Ziel, ein neues Mineral aufzufinden, das seiner Natur nach ein Mittelding zwischen Steadit und Carnotit sein mußte, und dessen Gegenwart zu theoretischen Ableitungen über die Konstitution dieser Schlacke führen mußte. Das gefundene Mineral entsprach in seiner Formel nicht der erwarteten. Es ließ sich zeigen, daß das neue Phosphat in den Schlacken aller Betriebe, die das basische Verfahren anwenden, enthalten war. Diesem neuen Mineral gibt der Vortr. den Namen „Thomasit“, es tritt fast immer in Form von homogenen kryptokrystallinischen Massen auf, wodurch die Identifizierung erschwert werden kann. Der Thomasit bildet die Muttersubstanz der Schlacke selbst, und alle übrigen Verbindungen, wie Steadit, Carnotit, Hilgenstockit sind die Produkte einer selektiven krystallinischen Zersetzung, die beim langsamen Abkühlen im Innern einer ursprünglich homogenen Masse von Thomasit auftritt. Der Thomasit tritt immer in hexagonalen Pyramiden auf. Die reinsten Krystalle sind vollständig durchsichtig und von zart grüner Farbe. Die anderen sind dunkler und etwas bläulich gefärbt, so sieht man sie gewöhnlich im normalen Bruch einer Schlacke. Die Analyse des Thomasits wurde sowohl an Nadeln als Aggregaten von verschiedenem Reinheitsgrad und von verschiedenen Schlacken herührend durchgeführt. Die Resultate aus acht Analysen wurden in einer Tabelle zusammengestellt. Die vom Vortr. dem Thomasit zugeschriebene Formel ist aus der Analyse abgeleitet:



Die beiden letzten Faktoren können sich in jedem Verhältnis ersetzen, so daß man dann zur einfachen Formel  $6 \text{ CaO}, \text{P}_2\text{O}_5; 2 \text{ FeO}, \text{SiO}_2$  kommt. Das Phosphat ist also sechsbasisch und liegt daher



zwischen dem Tetraphosphat und dem achtbasischen Salz. Der Thomasit ist ein Silicophosphat, dessen Formel sich von der des Carnotits nur unterscheidet durch ein Plus an  $3\text{CaO}$ . Diese Kalkmoleküle sind mit dem Phosphat verbunden und verdoppeln die Basizität des Triphosphats. Die Formel des Thomasits kann abgeleitet werden von der des gesättigten Silicophosphats, welches dem Oktophosphat entspricht. Das von Blöme gefundene neue Silicophosphat der Formel  $3\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $4(2\text{CaO}, \text{SiO}_2)$  kann abgeleitet werden von dem Oktophosphat  $3\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{CaO}$ ;  $4\text{CaO}$ . Es läßt sich nun zeigen, daß die Formel des Thomasits sich von diesen zwei Formeln ableiten läßt und zu ihnen im selben Verhältnis steht wie Steadit zum Carnotit und zum Tetraphosphat. Thomasit gehört jedoch zu einer ganz anderen Gruppe als Carnotit und das Tetraphosphat und die zuerst aufgestellte Formel, die aus der Analyse abgeleitet war, verliert an Wahrscheinlichkeit.

Außer den Phosphaten finden sich in der Schlacke auch Krystalle von reinen Metalloxyden. So konnte der Vortr. die Gegenwart von Manganoxyd,  $\text{MnO}$ , nachweisen, es liegt tatsächlich dieses Oxyd vor und nicht  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Außerdem findet sich das Mineral Manganosit. Es ist nicht möglich, die Verteilung der verschiedenen Krystalle in der Schlacke genau anzugeben, da die ganze Masse zuweilen kryptokrystallinische Struktur zeigt. Es ist sehr schwer, Thomasit von den Oxyden zu reinigen, und daher ist es bisher den anderen Forschern entgangen, obwohl Thomasit in allen gewöhnlichen Schlacken gewöhnlich vorhanden ist.

(Schluß folgt.)

### Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 22./1. 1912.

- 6b. K. 48 201. Vergällen (Denaturieren) von **Branntwein** oder Spiritus. Zus. z. Pat. 239 530. J. Kluge, Görlitz. 12./6. 1911.
- 8k. C. 19 982. **Entschlichten** mittels Diastase. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg. 4./11. 1910.
- 8m. F. 30 484. Rote waschechte Färbungen auf der **Faser**. Zus. z. Anm. F. 30 164. [By]. 12./8. 1910.
- 8m. F. 31 426 u. 31 477. Rote bis violette waschechte Färbungen auf der **Faser**. [By]. 23./6. u. 12./8. 1910.
- 10a. O. 7162. Einr. zum Mischen der Heizgase und der Verbrennungsluft bei **Gaserzeugungsöfen**, bei welcher die den Heizgaskanal von dem Luftkanal trennende Scheidewand mit Querkanälen versehen ist. Ofenbau-Gesellschaft m. b. H., München. 11./8. 1910.
- 12a. U. 4042. Verf. und Vorr. zum **Schmelzen**, Kochen und Mischen von Materialien in einem drehbar gelagerten Behälter. N. Udelhoven u. Th. Udelhoven, Köln-Kalk. 27./5. 1910.
- 12d. R. 32 549. **Filtervorr.**, insbesondere für **Kunstseide-Spinnlag.** Rheinische Kunstseidefabrik A.-G., Aachen. 13./2. 1911.
- 12e. P. 26 840. Einr. zur elektrischen Abscheidung von **Staub**, Rauch oder Nebel aus Gasen. H. Püning, Münster i. W. 21./4. 1911.
- 12k. K. 47 212. Sublimierte **Ammonsalze**. Kunheim & Co., Nieder-Schöneweide b. Berlin. 1./3. 1911.

Klasse:

- 12o. B. 62 901. **Dichloressigsäure**. K. Brand, Gießen. 26./4. 1911.
- 12o. F. 29 350. 2, 3-**Dimethylbutadien (1, 3)**. Zus. z. Pat. 235 311. [By]. 17./2. 1910.
- 12o. F. 31 662. **Isopren** und Erythren. [By]. 20./1. 1911.
- 12o. S. 33 254. **o-Nitrobenzaldehyd**. Zus. z. Pat. 237 358. Société Chimique des Usines du Rhône anet. Gilliard P. Monnet & Cartier, Paris. 15./8. 1910.
- 12o. U. 4469. 1, 1'-**Dianthrachinonyl** und dessen Derivate. F. Ullmann, Charlottenburg. 30./6. 1911.
- 12p. F. 31 470. **Indophenolartige** Kondensationsprodukte und deren Leukoderivate. [M]. 15./12. 1910.
- 12p. F. 32 410. Umwandlungsprodukt des **a-Isatinilids**. [M]. 24./5. 1911.
- 13b. K. 48 471. Düse zum Erwärmen von **Flüssigkeiten** mittels Dampfes unter Beimengung von Luft. Gebr. Körting A.-G., Linden b. Hannover. 11./7. 1911.
- 13b. M. 42 930. Vorr. zum Vorwärmen von **Kessel-speisewasser** in terrassenförmig aufgebauten Becken durch Dampf. J. Muchka, Wien. 21./11. 1910.
- 18a. M. 42 652. **Eisenerzeugung**, bei welchem die in den Hochofen eingeführte Luft vor ihrem Eintritt in den Ofen der Wirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt wird. St. G. Martin, Chicago, Ill., V. St. A. 19./10. 1910.
- 22b. W. 38 055. Braune Küpenfarbstoffe der **Anthracenreihe**. R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen, Niederrhein. 8./9. 1911.
- 22d. B. 61 478. Blaue **Schwefelfarbstoffe**. [B]. 7./1. 1911.
- 22f. H. 51 444. **Farblacke** aus vegetabilischen, den Farbstoff als Glykosid enthaltenden Stoffen. E. Hagen, Breslau. 4./8. 1910.
- 23d. W. 36 294. Erhöhung des Schmelzpunktes von **Fetten** und Ölen unter Verw. eines Katalysators nach dem Kontaktverfahren. M. Wilbuschewitsch, Nishnijnowgorod, Kana-vino, Rußl. 17./12. 1910.
- 48a. B. 62 086. Dekapieren von mit einem galvanischen Überzug zu versehendem **Aluminium** und Legierungen mit vorwiegendem Aluminiumgehalt durch Bhdlg. in einer Lsg. von Chloriden der strengflüssigen Schwermetalle. F. Burkert, Berlin. 23./2. 1911.
- 57b. S. 25 104. **Mehrfarbenraster**, bei welchen die Rasterelemente in einer einzigen Schicht, ohne Lücken und ohne Überdeckung liegen. J. Szczepanik, Weißer Hirsch b. Dresden. 14./8. 1907.
- 78c. V. 9759. Mit steigender Geschwindigkeit abbrennendes **Pulver** für Gewehre, Geschütze o. dgl. W. Eherlein, Santa Fe, D. F., Mexiko. 27./12. 1910.

Reichsanzeiger vom 25./1. 1912.

- 6d. O. 7814. Klären von **Wein** u. dgl. A. Ornstein, geb. Kaufmann, Berlin. 10./11. 1911. Priorität (Österreich) vom 24./12. 1910.
- 12l. H. 54 429. **Trockenflächen** für Salinen und verwandte Betriebe. Hannoversche Steinholzfabrik „Fama“ G. m. b. H., Hannover. 3./6. 1911.
- 12q. A. 20 128. Neutrale **Phosphorsäureester** von Phenolen und Naphtholen sowie ihrer Homologen und Derivate. [A]. Treptow b. Berlin. 10./2. 1911.
- 18a. E. 16 745. Abstichverfahren nebst elektri-