

Isotherme für einen beliebigen zweiten für diese Kohle zu berechnen, wenn von der zweiten Substanz ein Punkt der Isotherme bekannt ist, sowie mit Hilfe eines daraus errechneten Faktors die Berechnung der Isotherme des zweiten Stoffes für beliebige andere Kohlen bei bekannter Isotherme der Vergleichssubstanz. Die Ermittlung der Strukturkurven der Kohlen, d. h. der jeweiligen capillaren Radien, bei denen bei jedem Partialdruck gerade noch Capillarkondensation stattfindet, wird nach der T h o m s o n s c h e n Gleichung durchgeführt. Sie werden für verschiedene Substanzen für eine Kohle identisch, wenn man für Dichte und Oberflächenspannung der Adsorptive in plausibler Weise korrigierte Werte einführt, die dem Zustand der Substanz in den Capillaren Rechnung tragen, und bei Wasser die unvollständige Benetzung berücksichtigt. Aus den Strukturkurven läßt sich für jede Kohle die Verteilung des Porenvolumens auf die verschiedenen Porenradien bestimmen, wobei sich eine Art M a x w e l l s c h e r Verteilungskurve ergibt. Für die untersuchten Kohlen errechnen sich die häufigsten Größen der Durchmesser zu 0,68 bis 4,9 μ , also zu Werten, die erheblich unter den meist angenommenen liegen. —

M. Polanyi: „Bemerkungen über die Rolle der Oberflächenspannung bei Adsorptionserscheinungen.“

Vortr. führt zunächst aus, daß bei der Adsorption an nicht polaren Adsorbentien und bei schwach polarisierbaren Substanzen die elektrostatischen Adsorptionskräfte nicht zu einer befriedigenden Erklärung der Erscheinungen ausreichen. Als wesentlich für die Adsorption werden die W a n g - L o n d o n s c h e n „Dispersionskräfte“ angesehen. In einem derartigen Kraftfeld erhalten Moleküle eine Polarisierung, die zu einer Kraftwirkung der polarisierten Moleküle aufeinander führt, indem die einander zugekehrten Teile der Moleküle eine entgegengesetzte Ladung erhalten²⁾. Das Adsorptionspotential sinkt mit der dritten Potenz des Abstandes von der Wand. Über die Natur des Kraftfeldes werden die folgenden Voraussetzungen gemacht: Das Potential wird als wesentlich temperaturunabhängig angesehen, das Feld wird durch die in der Umgebung vorhandenen Moleküle nicht beeinflusst, die Wirkung der adsorbierten Moleküle aufeinander ist quer zur Richtung der Kraftlinien die gleiche wie bei Molekülen im freien Zustand. Die Dispersionskraft ist als gravitationsähnlich aufzufassen. Für ein bestimmtes Adsorbens ist das Adsorptionspotential etwa proportional V_a (a ist die v a n d e r W a a l s s c h e Kohäsionskraft der adsorbierten Substanzen). Bei Gasen unterhalb der kritischen Temperatur muß man die Adsorption in einem Druckgebiet von 1 at bis zu 1 mm als wesentlich beherrscht von Dispersionskräften ansehen. Für poröse Adsorbentien nimmt Vortr. eine Oberfläche mit „molekularen“ Spalten an, in denen man infolge einer Superposition der Wandpotentiale eine andere Kraftfeldverteilung erhält als an glatten Oberflächen. Der Fall einer räumlichen Behinderung der Moleküle durch die Enge der Spalte wird zunächst ausgeschlossen. Die Adsorption unterhalb der kritischen Temperatur läßt sich ohne Annahme einer Capillarkondensation deuten. Die Potentialverteilung $q(v)$ (wo v das Volumen der adsorbierten Schicht ist) läßt sich aus der Adsorptionsisotherme bestimmen. Es gilt für jeden Gasdruck p:

$$x = f(q(v), p)$$

(x ist die adsorbierte Menge in Gramm). Bei tiefen Temperaturen läßt sich für jedes x und p ein Paar q- und v-Werte finden, so daß $q = RT \ln p_0/p$ und $v = x/d$ (p_0 Sättigungsdruck, d Dichte des Adsorptivs). Die so ermittelte räumliche Verteilung des Adsorptionspotentials führt zu Übereinstimmung mit der aus der W a n g - L o n d o n s c h e n Theorie folgenden Potentialverteilung, auch für molekulare Spalten. Daraus folgt, daß man für zwei Substanzen A und B an verschiedenen Kohlen für die gleichen Werte von x/d und gleiche Temperatur die gleichen Verhältnisse von p/p_0 findet, in Übereinstimmung mit den Befunden von Kubelka. Die Beziehung gilt über einen weiten Bereich bis dicht unterhalb der Sättigung. In der Nähe der Sättigung erst tritt Capillarkondensation auf, und man muß hier mit einem Einfluß der Grenz-

flächenspannung rechnen. Wird ein Mol einer Substanz zu einer freien Schicht der Dicke Δ ausgebreitet, so wird dabei Arbeit geleistet im Betrage: $u = \sigma \cdot 2 \cdot \frac{v}{\Delta}$, demnach folgt aus der T h o m s o n s c h e n Gleichung:

$$RT \ln \frac{p_\Delta}{p_0} = \sigma \cdot \frac{2v}{\Delta}$$

Für molekulare Schichten wird die Oberflächenspannung kleiner als normal, wobei der Betrag u für Äther z. B. 1,3 Cal ist. Um diese Größe vermindert sich das Potential. Die aus der Adsorptionsisotherme ermittelten q-Werte enthalten daher einen Fehler. Eine Abnahme des Dampfdruckes unter den aus der normalen Oberflächenspannung zu erschließenden Wert tritt nur auf, wenn sich in den Spalten zwischen den adsorbierten Schichten eine freie Oberfläche bildet. Bringt man zwischen zwei Schichten, die sich im Abstände β gegenüberstehen, ein Mol der Substanz, so wird dabei ein gewisser Arbeitsbetrag gewonnen, der sich berechnet zu $u' = \sigma \cdot \frac{2v}{\beta}$. Der Dampfdruck der Flüssigkeit im Spalt berechnet sich, wenn eine derartige freie Oberfläche vorliegt, aus:

$$RT \ln \frac{p_0}{p_\beta} = u' = \sigma \cdot 2 \cdot \frac{v}{\beta}$$

Für verschwindende Spaltbreite verschwindet u' . Das Gesamtpotential wird: $q + u' - u$. u' wird verschwindend klein in einem Gebiet, das etwa in der Mitte zwischen Siedepunkt und kritischer Temperatur des Adsorptivs liegt. Man kann daher bei den gewöhnlich untersuchten Druckbereichen die Wirkung der Capillarkondensation bei der Adsorption vernachlässigen.

Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 8. Januar 1932.

Vorsitzender: Prof. Dr. M e y.

F. S k a u p y: „Temperaturstrahlung von Oxyden und Oxydgemischen, Kristallstrahlung und Korngrenzenstrahlung.“ (Nach Versuchen von Herrn H. H o p p e.)

Vortr. hat das Emissionsvermögen von reinen Oxyden und von Oxydgemischen bei hohen Temperaturen untersucht. Gemessen wurde die spektrale Verteilung des Emissionsvermögens innerhalb des sichtbaren Spektrums, seine Abhängigkeit von der Temperatur und von der Korngröße. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe des Nernstflecks. An reinen Oxyden wurden Al_2O_3 , Nd_2O_3 , SnO_2 und ZrO_2 untersucht. Bei allen reinen, weißen Oxyden wurden folgende Ergebnisse erzielt: Die Emission ist im roten Teil des Spektrums gering, sie ist stark im blauen; sie nimmt mit abnehmender Korngröße wesentlich ab. Im Gebiet hoher Emission ist das Verhältnis des Emissionsvermögens von grobem Korn zu dem von feinem Korn größer als bei kleinem Emissionsvermögen. CeO_2 entspricht bei niedriger Temperatur einem weißen Oxyd, es hat eine geringe Emission im Rot, eine hohe im Blau; aber bei höheren Temperaturen (1600°) kehrt sich das Verhältnis um. Von Oxydgemischen wurden untersucht $Al_2O_3-Cr_2O_3$, CeO_2-ThO_2 , $MgO-ZnO$. Im Gemisch $Al_2O_3-Cr_2O_3$ besteht lineare Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur. Mit steigendem Chromgehalt nimmt die Emission dieses Gemisches im Rot stark zu, während sie dagegen im Blau stark sinkt. Bei einem 5% Cr_2O_3 enthaltenden Gemisch beträgt z. B. die Emission bei 0,45 μ nur noch 60% der Emission von reinem Al_2O_3 . Auch bei reinem Cr_2O_3 sinkt die Strahlung im Blau stark. Das Emissionsverhältnis von grobem zu feinem Korn ist bei diesem Gemisch wie bei den reinen Oxyden im Blau größer als im Rot. Ähnlich verhalten sich die anderen Gemische. — Das Emissionsvermögen von Einkristallen wurde an Rubin und Saphir untersucht. Die Strahlung des Rubins nimmt zwischen 1100 und 1500° absol. mit der Temperatur zu, wie es analog bei den Absorptionsbanden bekannt ist. Weißer Saphir strahlt nicht. Ein nichtmetallischer Körper (Al_2O_3) strahlt also in Form eines Einkristalls nicht, während er in Form von feinem Pulver stark strahlt. Da ein Unterschied zwischen den beiden Formen nur im Dispersitätsgrad besteht, so wird dieser, speziell werden die Grenzen der Körner für die Strahlung verantwortlich gemacht. Die Strahlung wird daher „Dispersitätsstrahlung“ oder „Korngrenzenstrahlung“ genannt. Vortr. ist der Ansicht, daß an den Grenzen eines Korns

²⁾ F. London u. M. Polanyi. Naturwiss. 18, 1099 [1930]; Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 222 [1930]. Eine Übersicht in der Theorie der Adsorption des Vortr. erscheint demnächst in den „Transactions of the Faraday Society“.

freie bewegliche Elektronen vorhanden sind, die leicht anregbar sind. Diese Vorstellung erklärt auch die bei der elektrischen Leitfähigkeit gefundene Abhängigkeit von der Korngröße. In der Beleuchtungstechnik trägt man der Tatsache, daß Korngrenzenstrahlung durch Anwendung dünner Schichten vermieden wird, im Auerstrumpf Rechnung. Bei hohen Temperaturen ist mit nichtmetallischen Körpern Isolation nur mit Einkristallen zu erzielen.

Verein deutscher Eisenhüttenleute.

Hauptversammlung am 28. und 29. November 1931 in Düsseldorf.

Dipl.-Ing. J. Stoecker, Bochum: „Verlauf der Vorgänge in Gestell und Rast und ihre Bedeutung für den Hochofenprozeß.“

Frühere Feststellungen über die Größe der Oxydationszone vor den blasenden Formen fanden ihre Bestätigung. So wurde in den Gasproben aus der Hauptwindformenebene freier Sauerstoff bis etwa 60 cm und Kohlen säure bis etwa 80 cm vor der Formenspitze gefunden. Die Kohlen säure erreichte einen Höchstwert bei 40 cm und war bei 100 cm nicht mehr festzustellen. Kohlenoxyd war bis etwa 40 cm vor der Formenspitze nicht nachweisbar; dann nahm sein Gehalt sprunghaft zu und erreichte in der Ofenmitte 40%. Bei Beginn des Schmelzens, also in der unteren Rast, haben die Eisentropfen ungefähr den gleichen Kohlenstoffgehalt wie das abgestochene Roheisen; beim Durchgang der Eisentropfen durch die Oxydationszone wird der Kohlenstoff weitgehend herausgefrischt, um unterhalb der Blasformenebene auf die ungefähr frühere Höhe wieder anzusteigen. Beim Mangan ergab sich im wesentlichen das gleiche Bild. Das Siliciumdioxid wird fast ausschließlich im Gestell reduziert, da nur hier die erforderliche hohe Temperatur vorhanden ist. Der Phosphor findet sich in der oberen Schmelzzone schon annähernd in Höhe des Abstichgehaltes vor; auch er wird vor den blasenden Formen weitgehend oxydiert, zwischen Hauptformen- und Schlackenformenebene wieder vom Sauerstoff befreit und vom Eisen aufgenommen. Der Schwefel, der bilanzmäßig zu 70% aus dem Koks und zu 30% aus dem Möller stammt, wird hauptsächlich erst in dem Raume unterhalb der Hauptformenebene aus dem Roheisen entfernt. Dieser Schwefelabbau erfolgt um so leichter, je dünnflüssiger die Schlacke und je höher ihre Temperatur ist. Die aus der obersten Schmelzzone entnommene Schlacke hat in allen Teilen fast die Eigenschaften der später entfallenden Laufschracke. Auch durch die Schlackenproben wird bewiesen, daß auf dem kurzen Wege von der Hauptformenebene bis zur Schlackenformenebene eine Wiederreduktion der verbrannten Metalle stattfindet. Die Anreicherung der Schlacke mit Manganoxydul und Phosphorsäure ist vor den Formen am stärksten und nimmt nach der Ofenmitte zu stark ab. Durch die Beschaffenheit der Proben wurde die wechselseitige Einwirkung von Roheisen und Schlacke an allen Stellen des untersuchten Hochofens erwiesen. Der Kiesel säure- und Tonerdegehalt in allen untersuchten Schlackenproben war stets geringer als in der Abstichschlacke; hieraus folgt, daß wesentliche Mengen dieser Bestandteile, die aus der Koksasche stammen, erst im Gestell aufgelöst werden. Die Schmelzmengen waren in allen untersuchten Ebenen in der Nähe der Ofenwand am größten und nahmen nach der Ofenmitte zu stark ab; hier wurde eine vorwiegend aus Koks bestehende Säule, der sogenannte „tote Mann“, festgestellt, die oberhalb der Hauptformenebene beginnt, sich kegelförmig erweitert und bis zum Boden des Gestells reicht. Es zeigte sich, daß das wirkliche Mengenverhältnis zwischen Schlacke und Roheisen erst im untersten Teil des Gestells erreicht ist, daß also unterhalb der Schlackenformenebene noch viel Reduktionsarbeit zu leisten ist: bei Eisen 15%, bei Mangan etwa 50%, bei Silicium fast 90% und bei Phosphor rund 20%, alles auf die flüssigen Stoffe bezogen. Der verhältnismäßig geringe Reduktionsgrad, der oberhalb der Formen festgestellt wurde, ist eine Folge der hohen Durchsatzgeschwindigkeit; der Anteil der direkten Reduktion war bei dem untersuchten Ofen offenbar zu groß. — In diesem Zusammenhang taucht die Frage auf, ob die Metallverbrennung vor den Formen zur Zeit noch als ein notwendiges Übel betrachtet werden muß, oder ob sie unter gewissen Umständen sogar notwendig ist. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß die durch die Eisenverbrennung vor den Formen

gebundene große Sauerstoff- und Wärmemenge die gesamten Vorgänge im Gestell günstig beeinflußt. Nur auf Grund der Erfahrung wird es möglich sein, die günstigste Ofenform und die beste Arbeitsweise je nach den örtlichen Verhältnissen zu entwickeln. Die Zukunft wird lehren, ob bei dieser Entwicklung der Hochofen mit geringster oder größter Wiederverbrennung vor den Formen dem Ideal am nächsten kommt. —

Dipl.-Ing. B. v. Sothen, Düsseldorf: „Der Einfluß des Beschäftigungsgrades auf die Energie- und Stoffwirtschaft der Hüttenwerksbetriebe.“ —

Prof. Dr.-Ing. e. h. Dr. phil. Fr. Körber, Düsseldorf: „Untersuchungen über das Verhalten des Mangans bei der Stahlherzeugung.“

Die Reaktion zwischen Eisen, Mangan, Eisenoxydul und Manganoxydul in Metallbad und Schlacke ist grundlegend für die wechselseitigen Umsetzungen des Mangans des Stahlbades und des Manganoxyduls der Schlacke. In Laboratoriumsversuchen wurden die Gleichgewichtsbedingungen dieser Reaktion und ihrer Temperaturabhängigkeit im Bereich von 1520 bis über 1900° festgelegt. Dabei wurde ermittelt, daß für die Einstellung des Gleichgewichtes der Manganreaktion das einfachste Massenwirkungsgesetz maßgebend ist. Es ergab sich eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion, deren Ausmaß dem auf Grund thermischer Unterlagen zu Erwartenden entspricht. Die Untersuchung des Sauerstoffgehaltes brachte einen linearen Anstieg der Sauerstofflöslichkeit mit der Temperatur und das bemerkenswerte Ergebnis, daß auch unter sehr stark manganoxydulhaltigen Schlacken der Sauerstoff im Metallbade nur in Form von Eisenoxydul gelöst ist. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse konnte ein vollständiges Desoxydations-schaubild des Mangans abgeleitet werden. Dabei war es möglich, die Bedingungen festzulegen, unter denen bei der Abkühlung der Schmelze die Ausscheidung der Desoxydations-erzeugnisse erfolgt. Auch wurden die Konzentrationsbereiche abgegrenzt, in denen mit der Ausscheidung der Desoxydationsprodukte in kristalliner oder schmelzflüssiger Form zu rechnen ist. Die Untersuchungsergebnisse von Probenreihen, die Thomas-schmelzungen im Betriebe entnommen waren, konnten in Beziehung zu den in den Laboratoriumsversuchen festgestellten Gesetzmäßigkeiten gebracht werden. Die Verfolgung der Gleichgewichtsverhältnisse der Manganreaktion während des Verlaufs der Schmelze gestattete einen Einblick in die physikalisch-chemischen Bedingungen, unter denen das Thomasverfahren abläuft. Die Verfolgung des Desoxydationsvorganges ergab einen bemerkenswerten Einfluß der Bedingungen, unter denen das Ferromangan der fertig geblasenen Charge zugegeben wurde, indem die Desoxydation durch eine Vorwärmung oder gar Schmelzung des Desoxydationsmittels sehr begünstigt wurde. Übereinstimmend wurde bei allen untersuchten Schmelzungen festgestellt, daß ein wesentlicher Teil der Desoxydation, in manchen Fällen die gesamte Desoxydation erst in der Kokille während der Erstarrung des Stahles vor sich geht. —

Prof. Dr. F. Wever, Düsseldorf: „Zur Theorie und Praxis der Stahlhärtung.“

Es wurde die überraschende Feststellung gemacht, daß die Umwandlung des Austenits, wenigstens bei den bisher untersuchten legierten Stählen, in drei scharf voneinander getrennten Stufen abläuft. In dem obersten Temperaturbereich wandelt sich der Austenit in Perlit um, dessen Ausbildung um so feiner ist, je tiefer die Bildungstemperatur liegt. Die Umwandlungsstufe der Perlitbildung wird nach tieferen Temperaturen hin durch eine Zone verhältnismäßig hoher Beständigkeit des Austenits begrenzt. Dieser schließt sich nach unten hin eine zweite Umwandlungsstufe an, in der neuartige Gefügestände entstehen, die wahrscheinlich feste Lösungen von Kohlenstoff in α -Eisen darstellen, nur geringe Beständigkeit haben und sich daher schon während ihrer Bildung umwandeln. In der dritten Stufe geht der Austenit in das eigentliche Härtungsgefüge Martensit über. — Für die Praxis der Stahlhärtung ergeben sich hieraus Anregungen zu neuen Wärmebehandlungsverfahren. — Vor einer betriebsmäßigen Ausnutzung war noch die Frage zu klären, welche Mittel zur Verfügung stehen, um den Abkühlungsvorgang bewußt zu leiten.