STAHL UND EISEN

ZEITSCHRIFT FÜR DAS DEUTSCHE EISENHÜTTENWESEN

Herausgegeben vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute

Geleitet von Dr.-Ing. Dr. mont. E. h. O. Petersen

unter Mitarbeit von Dr. J. W. Reichert und Dr. W. Steinberg für den wirtschaftlichen Teil

HEFT 31 | 1. AUGUST 1940 | 60. JAHRGANG

Entschwefelung von Thomasroheisen.

Von Walter Eichholz und Gerhard Behrendt in Duisburg-Hamborn.

Mitteilung der Metallurgischen Abteilung der August-Thyssen-Hütte, A.-G.

[Bericht Nr. 191 des Hochofenausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute*).]

(Entschwefelnde Wirkung der Hochofenschlacke. Untersuchungen unter Anwendung von Soda und Soda-Kalksplitt-Gemischen am Hochofen. Ergebnis bei Anwendung des Doppelkarbonates $Na_2Ca(CO_3)_2$. Entschwefelung hinter dem Mischer durch Soda und Soda-Kalksplitt-Gemische. Beschaffenheit der bei den einzelnen Verfahren anfallenden Sodaschlacke. Kalkentschwefelung im geheizten Trommelofen. Entschwefelung mit Kalk nach dem Durchblaseverfahren. Entschwefelung mit Mangan durch Mangansulfid-Ausseigerung. Entschwefelung durch Reduktion von Manganoxyden und anschließender Mangansulfidausseigerung.)

Die Aenderung der Rohstoffgrundlagen, an erster Stelle bedingt durch den Aufschluß neuer Eisenerzlagerstätten, hat in Deutschland und im Ausland der Frage einer wirtschaftlichen Entschwefelung erhöhte Bedeutung zukommen lassen.

Auf der August-Thyssen-Hütte wurden umfangreiche Untersuchungen unter Anwendung unterschiedlicher Entschwefelungsverfahren durchgeführt. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen sei die Tatsache vorweg erwähnt, daß die Beurteilung der einzelnen Entschwefelungsverfahren wesentlich schwieriger ist, als gemeinhin angenommen wird. Schon bei der Probenahme ist große Sorgfalt aufzuwenden. Bekanntlich ist der Schwefelgehalt eines Roheisenabstiches nicht gleichmäßig, sondern fällt im allgemeinen gegen Ende des Abstiches ab. Die Untersuchungen zeigten, daß z. B. bei einem Anfangsschwefelgehalt von 0,180% S gegen Ende des Abstiches nur noch 0,090% gefunden wurden. In einem anderen Falle betrugen die Schwankungen sogar 0,168% S im Anfang gegenüber 0,046% zu Ende. Der Schwefelgehalt betrug also gegen Ende des Abstiches nur ein Viertel des Anfangswertes. Dieser Tatsache wurde bei der Probenahme Rechnung getragen, indem über den ganzen Abstich verteilt entsprechend den ausgelaufenen Mengen Proben genommen und die Mittelwerte eingesetzt wurden.

Diese großen Unterschiede im Schwefelgehalt zu Beginn und Ende des Abstiches lassen den Gedanken naheliegend erscheinen, im Hochofen selbst dadurch zu entschwefeln, daß man eine genügend hohe Menge reaktionsfähiger Schlacke über dem Eisenbad hält. Der starke Abfall des Schwefelgehaltes vom Beginn bis Ende des Abstiches hat zweifellos seine Ursache darin, daß bei genügend hoher Schlackenmenge im Hochofen die Eisentropfen auf ihrem Weg durch die Schlacke entschwefelt werden. Je höher die Schlackendecke ist, um so stärker wird die Entschwefelung. W. Oelsen[1]) weist schon darauf hin, daß z. B. Natriumsilikate ganz erhebliche Mengen von Eisensulfiden aus den Eisenschmelzen herauslösen können. Eine Patentschrift aus dem Jahre 1907[2]) behandelt bereits den Gedanken der Entschwefelung von Roheisen mit Hilfe von Hochofenschlacken. Einige Tastversuche ließen grundsätzlich die Richtigkeit dieser Gedankengänge erkennen, wenn es gelingt, die Hochofenschlacke auf genügend hoher Temperatur zu halten. Bei der Entschwefelung wirken sich also physikalische und chemische Vorgänge aus, und häufig sind die physikalischen Vorgänge in ihrer Wirkung stärker als die chemischen. Es kann also vorkommen, daß chemisch stärkere Entschwefelungsmittel weniger wirksam sind als schwächere, weil die gebildeten Schlacken physikalisch ungünstiger liegen. Diese Umstände bedingen, daß mancher Einfluß, z. B. der der Temperatur, häufig überdeckt wird, und daß die Lösung der Aufgabe der Erforschung günstigster Bedingungen für die Entschwefelung außerordentlich umfangreiche Untersuchungen erfordert.

Anwendung von Soda und Soda-Kalksplitt-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung im Hochofenbetrieb.

Nach einigen Laboratoriumsversuchen wurden an zwei Hochöfen je über 200 Abstiche beobachtet, bei denen an einem Ofen mit Soda, am anderen mit Soda-Kalksplitt-Gemischen gearbeitet wurde. Trotz der umfangreichen Zahlenunterlagen ergaben sich keinerlei eindeutige Anhaltspunkte für irgendwelche Zusammenhänge zwischen der Entschwefelung und den Gehalten an Silizium und Mangan zu Beginn und ihren Aenderungen während des Abstiches sowie den Temperaturen des Eisens. Deutlich trat jedoch der Einfluß des Anfangsschwefelgehaltes hervor. *Bild 1* zeigt, daß mit zunehmendem Schwefelgehalt die Entschwefelung bei fast gleichbleibenden Sodamengen stark zunimmt. Allerdings entspricht diese Zunahme nicht ganz dem Wachsen der Schwefelwerte. Die Entschwefelung geht nicht über 50 bis 60% hinaus. Die Ergebnisse sind in *Zahlentafel 1* zusammengestellt. Die Entschwefelung ist bei Ofen 8 besser als bei Ofen 3, ebenso der Sodawirkungsgrad. Die Abnahme des Siliziums ist bei reiner Sodaentschwefelung trotz seines geringen Anfangsgehaltes stärker als bei Soda-Kalksplitt-Gemischentschwefelung. Die Manganabnahme ist absolut gesehen in beiden Fällen fast gleich. Bezogen auf den An-

*) Vorgetragen von G. Behrendt in der 45. Vollsitzung des Hochofenausschusses am 22. Februar 1940 in Düsseldorf. — Sonderabdrucke sind vom Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, Postschließfach 664, zu beziehen.

[1]) Oelsen, W., und W. Middel: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. 21 (1939) S. 27/35; vgl. Stahl u. Eisen 58 (1938) S. 905/14, 943/49 u. 1212/17. Oelsen, W., und H. Maetz: Mitt. K. Wilh.-Inst. Eisenforschg. 21 (1939) S. 335/51; vgl. Stahl u. Eisen 60 (1940) S. 509.

[2]) DRP. 186 573 vom August 1905.

Zahlentafel 1. Vergleich der Betriebswerte von Ofen 3 und 8.

		Ofen 3	Ofen 8
Temperatur	° C	1357	1344
Sodamenge	kg/t Roheisen	6,6	7,35
Kalksplittmenge	kg/t Roheisen	3,6	—
Absticheisen	Schwefel %	0,097	0,105
	Silizium %	0,69	0,50
	Mangan %	0,65	0,95
Schwefelabnahme	relativ %	54,0	66,0
	absolut %	0,052	0,069
Siliziumabnahme	relativ %	20,5	26,0
	absolut %	0,14	0,13
Manganabnahme	relativ %	9,3	7,0
	absolut %	0,06	0,065
Sodawirkungsgrad	%	28,8	32,4

fangsgehalt ist sie bei Ofen 3 wesentlich stärker. Die Höhe der Schwefel- und Manganabnahme zeigt, daß der durch die Soda entfernte Schwefel nicht nur als Mangansulfid vorgelegen hat.

Zur Ergänzung dieser Versuchsreihe wurden Vergleichsversuche an einem Hochofen durchgeführt, und zwar an jeweils zwei gleichzeitig laufenden Pfannen. Eine Pfanne bekam auf rd. 30 t Roheisen 200 kg Soda, die Vergleichspfanne unterschiedlich zusammengesetzte Soda-Kalksplitt-Gemische. Die Wirkung folgender Mischungen für die 30-t-Pfanne wurde untersucht:

kg Soda	90	120	120	150	150
+ kg Kalksplitt	90	90	120	90	120

Auch hier ergibt sich eindeutig, daß der höhere Anfangsschwefelgehalt einen besseren Sodawirkungsgrad ergibt. Besonders deutlich ist dies bei den Gemischen ausgeprägt, d. h. die Wirkung der Gemische nimmt im allgemeinen mit steigendem Anfangsschwefelgehalt des Roheisens stärker zu als die der reinen Soda. Nun sind aber meistens hohe Schwefelgehalte mit niedrigen Roheisentemperaturen verbunden, und der Wirkung der Gemische ist durch ihre höhere Menge gegenüber der reinen Soda eine Grenze gesetzt. In Uebereinstimmung mit Oelsen[1]) ergaben die Untersuchungen, daß, je geringer der Endschwefelgehalt des Eisens sein muß, desto weniger Schwefel je Einheit des Entschwefelungsmittels entfernt werden kann.

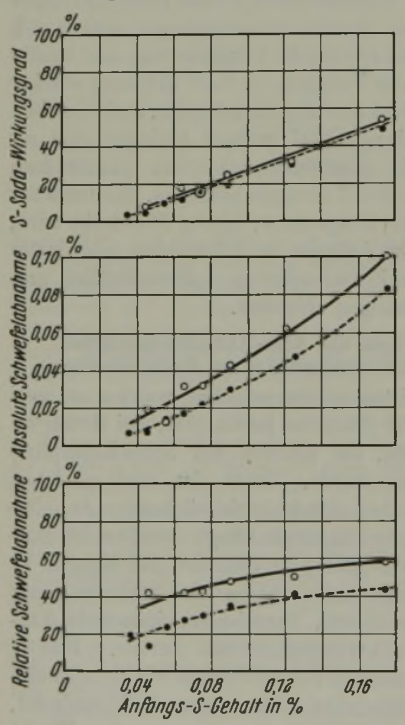

Bild 1. Entschwefelung am Hochofen.

Ebenso wichtig wie der Anfangsschwefelgehalt ist aber der Endschwefelgehalt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe wurden deshalb nach der von Oelsen[1]) vorgeschlagenen Art in *Bild 2* aufgetragen. Aus dieser Darstellung ist abzulesen, wie hoch bei gegebenem Anfangsschwefelgehalt und gegebener Menge des Entschwefelungsmittels der Endschwefelgehalt ist. Durch Verschiebung des Strahlenbündels kann man gleichzeitig ablesen, welche Mengen der einzelnen Entschwefelungsmittel notwendig sind, um bei verschiedenen Anfangsschwefelgehalten einen gewünschten Endschwefelgehalt zu erreichen. In *Zahlentafel 2* sind aus dieser Darstellung zwei Beispiele herausgenommen, die Aufschluß geben über die Mengen und

Zahlentafel 2. Sodamenge und Kosten bei verschiedenen Entschwefelungsverfahren.

Versuch	1	2
Anfangs-Schwefelgehalt des Roheisens %	0,300	0,130
End-Schwefelgehalt des Roheisens %	0,060	0,050
Bedarf an Soda:		
1. bei reiner Soda %	1,665	0,635
2. Gemisch Soda-Kalkstein 5 : 3 %	1,33	0,5
3. Gemisch Soda-Kalkstein 4 : 3 %	1,13	0,43
Kosten:		
1. bei reiner Soda ℛℳ/t Roheisen	1,58	0,60
2. Gemisch Soda-Kalkstein 5 : 3 ℛℳ/t Roheisen	1,30	0,49
3. Gemisch Soda-Kalkstein 4 : 3 ℛℳ/t Roheisen	1,11	0,41
Sodapreis: 95,00 ℛℳ/t; Kalksplitt: 4,70 ℛℳ/t.		

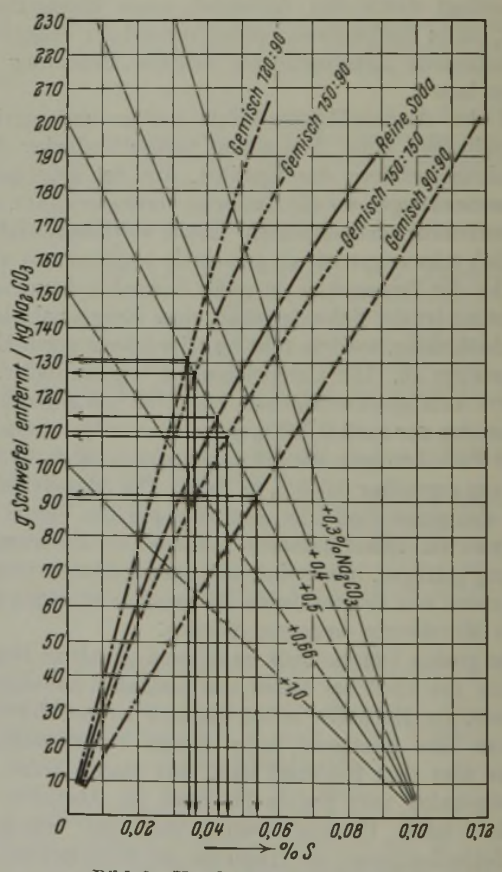

Bild 2. Vergleichsentschwefelung von Thomasroheisen.

Kosten bei verschiedenen Entschwefelungsverfahren. Es ergibt sich eine deutliche Ueberlegenheit eines Soda-Kalksplitt-Gemisches im Verhältnis 4 : 3 gegenüber einem Gemisch 5 : 3 oder reiner Soda. Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß diese Zahlen nur für die Entschwefelung am Hochofen Geltung haben, für den die Ergebnisse durch Untersuchungen auf drei Hochofenwerken bestätigt wurden.

Versuche mit dem Doppelkarbonat $Na_2Ca(CO_3)_2$.

W. Oelsen[3]) hatte schon darauf hingewiesen, daß die Soda und das Kalziumkarbonat bei Erhitzung ein Doppelkarbonat bilden, das bei 813° schmilzt, also um 50° tiefer als reine Soda. Es war zu erwarten, daß dieses Doppelkarbonat, vor allem in flüssiger Form, eine besonders wirksame Entschwefelung ergeben würde. In Zusammenarbeit mit dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung wurden nun mehrere Versuche durchgeführt. Das Doppelkarbonat ließ sich ohne Schwierigkeiten in einer einfachen hochofengasbeheizten Blechwanne schmelzen. Die flüssig zugegebene Mischung rief starke Reaktionen hervor. Das Entschwefelungsergebnis war entgegen aller Erwartung schlechter als bei reiner Soda. Das gleiche negative Ergebnis wurde erzielt bei Verwendung des gesinterten Karbonates. Dieses unerwartete Fehlergebnis findet seine Erklärung darin, daß das an sich sehr dünnflüssige Doppelkarbonat nach der Reaktion eine sehr strengflüssige, häufig sogar feste Entschwefelungsschlacke ergibt, die dann praktisch wirkungslos bleibt.

Im Anschluß an diese Versuche wurden auch einige vergleichende Untersuchungen durchgeführt über die unterschiedliche Wirkung von flüssiger und fester Soda. Bei einem Anfangsschwefelgehalt von 0,10 bis 0,13% lag die Entschwefelung mit flüssiger Soda im Durchschnitt um 10 bis 15 g S/kg Soda besser.

Entschwefelung hinter dem Mischer.

Eine Verlegung der Entschwefelung des Roheisens hinter den Mischer ließ mancherlei Vorteile erwarten.

1. Das aus dem Mischer gekippte Roheisen enthält keine Hochofenschlacke und auch keine dem Roheisen in feiner Verteilung beigemengte Kieselsäure.
2. Die Temperaturen sind im Gegensatz zum Hochofen wesentlich gleichmäßiger.
3. Ein gleichmäßiger, durch Analyse bekannter Anfangsschwefelgehalt gestattet eine zweckmäßige Bemessung der Sodazusätze.
4. Der Füllungsgrad der Roheisenpfannen kann immer gleichgehalten werden und damit auch der Sodasatz.
5. Der Entschwefelungsgrad kann dem Erzeugungsplan angepaßt werden.
6. Die Möglichkeit, mit flüssigem Sodazusatz zu arbeiten, wird vereinfacht.
7. Die Entschwefelung hinter dem Mischer liefert erheblich kalkärmere, alkalireichere Sodaschlacken.
8. Menschen und Betriebseinrichtungen lassen sich leichter vor dem Angriff des Sodastaubes schützen.
9. Die Mischerhaltbarkeit wird erhöht, da keine Sodaschlackenreste in den Mischer gelangen.

Diesen Vorteilen stehen unter Umständen folgende Nachteile gegenüber:

1. Niedrige Temperatur des Roheisens und damit ein geringerer Wirkungsgrad der Entschwefelungsmittel.
2. Durch Mitlaufen von Sodaschlacke vielleicht eine Verringerung der Konverterhaltbarkeit und Verschlechterung der Entschwefelung im Konverter.

Vorversuche im Mischer zeigten, daß ein guter Mischerdurchsatz eingehalten werden muß, damit das Roheisen heiß bleibt. Bei dem Hauptversuch wurden im ganzen 3500 t nicht entschwefeltes Roheisen durch den Mischer durchgesetzt. Die Versuche ergaben, daß bei genügendem Durchsatz die Temperaturen in den üblichen Grenzen blieben. In *Bild 3* sind die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuchsreihe festgehalten. Zunächst wurde zur Vorsicht ein ziemlich hoher Sodasatz gewählt, der sich dann später

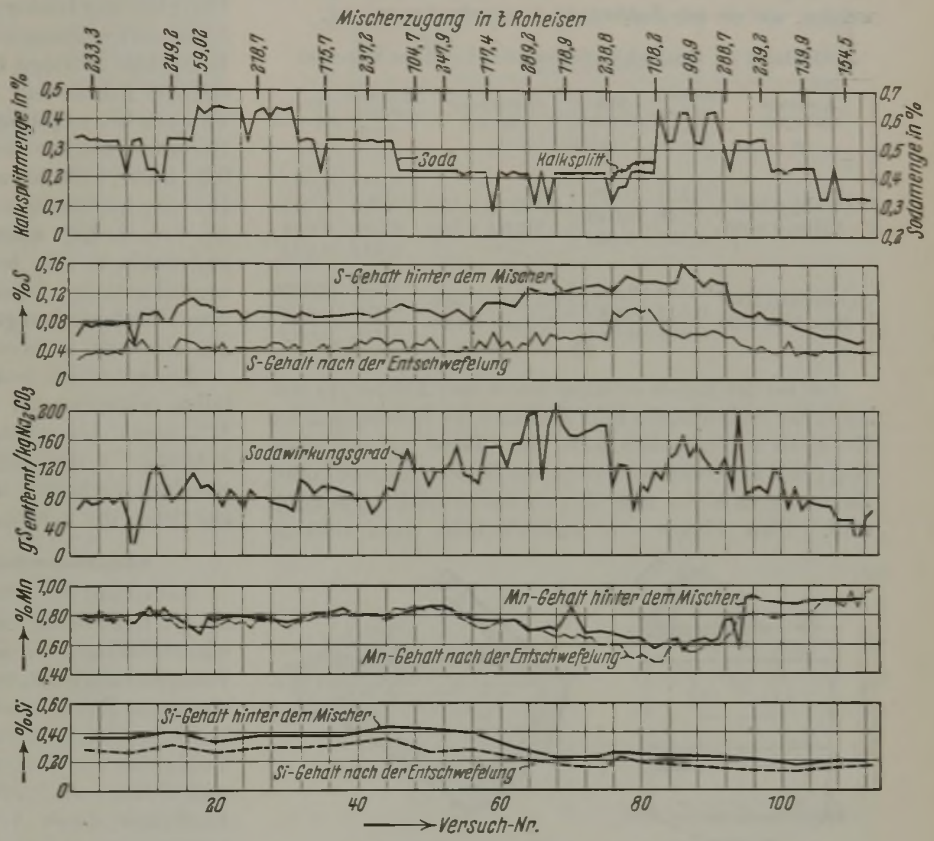

Bild 3. Entschwefelung hinter dem Mischer.

nach einigen Tastversuchen erniedrigen ließ. Die Unstetigkeit der Sodakurve ist auf Versuche zurückzuführen, mit möglichst niedrigen Sodasätzen auszukommen. Die Kurve des Schwefels vor der Entschwefelung zeigt bis zum 60. Versuch normale Werte. Dann erst wurde durch Erniedrigen der Temperatur am Hochofen der Schwefelgehalt bis auf 0,160% als Höchstwert gesteigert. Natürlich litt die Manganreduktion unter dieser Maßnahme. Die Versuchsreihe zeigt, daß eine Entschwefelung unter 0,040% nur in Ausnahmefällen gelingt. Daran ändern auch höhere Sodasätze nichts. Dagegen beweisen die Versuche 59, 65 und 67, daß man mit erheblich geringeren Sodamengen für eine übliche Entschwefelung auskommt. Diese drei Versuche dürften für das vorliegende Eisen mit etwa 0,105 bis 0,120% S den geeigneten Sodasatz angeben (rd. 3,2 kg/t).

Im Gegensatz zu diesen außerordentlich günstigen Ergebnissen beim Arbeiten mit reiner Soda hinter dem Mischer führten Versuche unter Anwendung von Soda-Kalksplitt-Gemischen zu einem Mißerfolg. Selbst die bei den vorhergehenden Versuchen verwendete Sodamenge vermochte im Gemisch mit Kalksplitt nicht mehr die entschwefelnde Wirkung hervorzubringen, die bei Verwendung

[3]) Stahl u. Eisen 58 (1938) S. 1212/17.

von reiner Soda erzielt wurde. Der erhöhte Wärmeverbrauch des Gemisches wirkt sich bei den hinter dem Mischer herrschenden Temperaturen ungünstig aus. Die Schlacke bleibt dickflüssig und reaktionsträge.

Als Ergebnis dieser Versuche zeigt sich, daß die Sodasätze bei der Entschwefelung hinter dem Mischer, gegenüber den beim Hochofen gebräuchlichen, sich auf beinahe die Hälfte senken lassen. Ferner ergibt sich, daß es nicht in jedem Falle gelingt, auch bei Erhöhung der Sodasätze einen gewissen Endschwefelgehalt zu unterschreiten. Man arbeitet deshalb zweckmäßig so, daß für einen gewünschten Endschwefelgehalt die gerade ausreichenden Sodasätze gesucht werden, wie sie aus *Zahlentafel 3* zu entnehmen sind.

Zahlentafel 3. Entschwefelung hinter dem Mischer.

Ausgangsschwefel %	Sodasatz im Roheisen %	Endschwefel %	Ausgangsschwefel %	Sodasatz im Roheisen %	Endschwefel %
0,060 bis 0,080 Mittel 0,0685	0,323	0,036	0,100 bis 0,120 Mittel 0,106	0,323	0,061
	0,386	0,040		0,386	0,041
	0,532	0,035		0,532	0,051
				0,645	0,042
0,080 bis 0,100 Mittel 0,090	0,386	0,041	0,120 bis Rest Mittel 0,138	0,386	0,0556
	0,532	0,045		0,532	0,058
	0,645	0,0427		0,645	0,062

Um bei der Entschwefelung hinter dem Mischer ein Mitlaufen der Sodaschlacke beim Einfüllen des Roheisens in den Konverter zu verhindern, kann eine Pfanne mit Schlackenfang *(Bild 4)* verwendet werden, wie sie neuerdings in Corby, wo man auch hinter dem Mischer entschwefelt, angewandt wird. Diese Pfanne wird wahrscheinlich einen vollkommenen Schutz gegen Mitlaufen der Sodaschlacken gewähren und gleichzeitig die Möglichkeit bieten, die Sodaschlacke zum mindesten teilweise nochmal zu benutzen und dadurch eine weitere Senkung des aufzuwendenden Sodasatzes herbeizuführen.

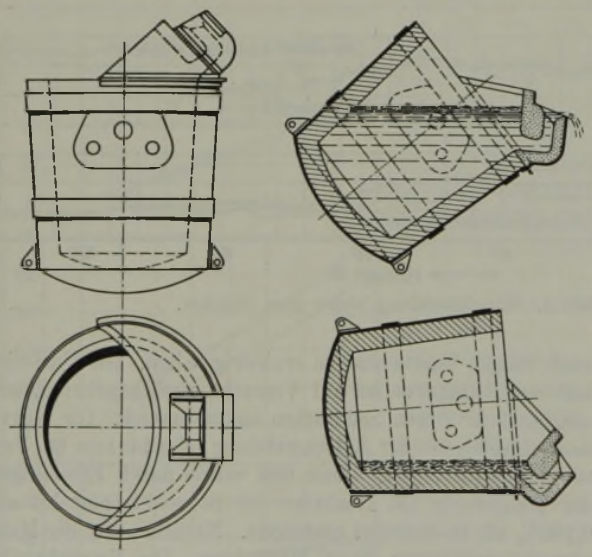

Bild 4. Sonderausführung einer Roheisenpfanne bei Sodaentschwefelung hinter dem Mischer.

Sodaschlacken.

Eine schwierige Frage ist die Verwendung der Sodaschlacken. Vor allen Dingen sind für die Verwertung im allgemeinen die Kalk- und Alkaligehalte maßgebend. Für bestimmte Verwendungszwecke der Sodaschlacke wird ein Kalkgehalt von höchstens 1 % verlangt. Wenn ein Hochofenabstich mehrere Pfannen erforderte, war zu erwarten, daß bei gut arbeitenden Schlackenabscheidern bei den ersten Pfannen gegebenenfalls Entschwefelungsschlacken anfallen würden, die entsprechend niedrige Kalkgehalte aufweisen. Einige Stichproben zeigten auch bei den ersten Pfannen Kalkgehalte, die 1 % nicht wesentlich überschritten. Bei Durchführung einer großen Reihe von Versuchen mit reiner Sodaentschwefelung am Hochofen zeigte sich aber, daß der Kalkgehalt zwischen 1 und 20 % schwankt. Selbst bei vorsichtiger Arbeitsweise hatten Schlacken der ersten Pfannen, wo auch bei sorgfältigster Beobachtung ein Mitlaufen von Hochofenschlacken nicht festgestellt werden konnte, ebenfalls Kalkgehalte bis zu den vorerwähnten Werten ergeben. Der durchschnittliche Kalkgehalt betrug im Mittel 5 %. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, daß häufig Roheisen und Schlacke sich beim Hochofenabstich noch nicht genügend getrennt haben und dann später Veranlassung zu diesen Kalkgehalten gaben. Aehnliche Beobachtungen wurden auch von anderen Werken gemacht.

Bei der reinen Sodaentschwefelung hinter dem Mischer fallen Schlacken an, deren Kalkgehalte wesentlich unter 1 % liegen, bei einem Alkaligehalt von 33 bis 38 %. In *Zahlentafel 4* sind die Durchschnittsanalysen der bei den einzelnen Verfahren anfallenden Sodaschlacken angegeben, aus denen die näheren Einzelheiten hervorgehen.

Kalkentschwefelung im beheizten Trommelofen.

Auf Grund der Erfahrungen, die die Stürzelberger Hütte bei der Herstellung von schwefelarmem Roheisen aus hochschwefelhaltigen Kiesabbränden gemacht hatte, wurden Versuche eingeleitet, schwefelhaltiges Roheisen im Trommelofen unter Zusatz von Kalk zu entschwefeln. Nach einigen Vorversuchen ergab ein von den Mannesmannröhren-Werken durchgeführter Großversuch[4]) bei 56 t Roheisen eine Entschwefelung von 0,186 % auf 0,035 % S in 117 min. Die Ergebnisse dieses Verfahrens boten grundsätzlich vollkommen neue Ausblicke. Es wurden deshalb in Hamborn in einem vorhandenen mit Koksofengas beheizten Trommelofen Versuche durchgeführt. Verwendet wurde bei den Versuchen ein Roheisen der Maxhütte mit etwa 1 % S und 1,5 bis 2,5 % Si. *Bild 5* zeigt den Reaktionsverlauf einer dieser Schmelzen. Die Entschwefelung geht zunächst sehr rasch, in 40 min von 0,94 auf 0,53 %, wird dann plötzlich verzögert und verläuft von da an sehr schleppend. Nach den Erfahrungen von Stürzelberg ist es in einem koksofengasbeheizten Ofen nicht möglich, genügend reduzierende Bedingungen und damit eine befriedigende Entschwefelung zu erreichen. Der Abfall des Kohlenstoffgehaltes und der außerordentlich schnelle Abbrand des Siliziums in *Bild 5* deuten darauf hin, daß nicht genügend reduzierende Bedingungen vorgelegen haben. Deshalb wurde versucht, durch

[4]) Bading, W., und A. Krus: Stahl u. Eisen 58 (1938) S. 1457/60 (Hochofenaussch. Nr. 179).

Zahlentafel 4. Zusammensetzung der Sodaschlacken.

Herkunft der Schlacke	Geb. Fe %	Mn %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	CaO %	S ges. %	Alkalien %
Große Durchschnittsprobe reiner Sodaschlacke vom Hochofen . . .	2,30	3,70	31,0	8,10	19,30	2,90	17,30
100-t-Probe einer Soda-Kalksplitt-Schlacke vom Hochofen	5,30	3,50	28,30	5,20	26,30	2,60	14,30
Reine Sodaschlacke vom Mischer . . } Durchschnittswerte von dem	2,20	10,40	21,10	0,30	0,60	7,55	34,00
Soda-Kalksplitt-Schlacke vom Mischer } Großversuch	3,10	7,10	16,50	0,25	18,40	6,30	24,40

Zusatz einer genügenden Menge Teeröl die notwendigen reduzierenden Bedingungen zu schaffen, aber weder diese Karburierung noch dauerndes Zugeben von Koksgrus vermochten eine wesentliche Aenderung herbeizuführen. Nur durch laufende Zugabe von frischem Kalk war eine befriedigende Entschwefelung bei dem gasbeheizten Ofen in Gang zu halten. Der Ofen wurde infolgedessen nach dem Vorbild des Stürzelberger Ofens auf Kohlenstaubfeuerung umgebaut, und es gelang mit dieser Feuerung leicht, die notwendige reduzierende Atmosphäre zu erreichen. In *Bild 6* ist ein Beispiel für den Verlauf der Entschwefelung in dem kohlenstaubgefeuerten Ofen dargestellt. Bei dieser Schmelze wurde 50 min vor dem Einleeren des Roheisens (5 t) in den Trommelofen 1 t feinkörniger Kalksteinsplitt eingebracht, der

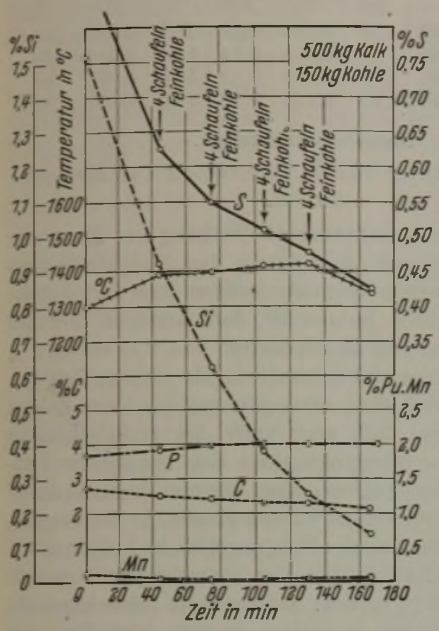

Bild 5. Kalkentschwefelung im Trommelofen.

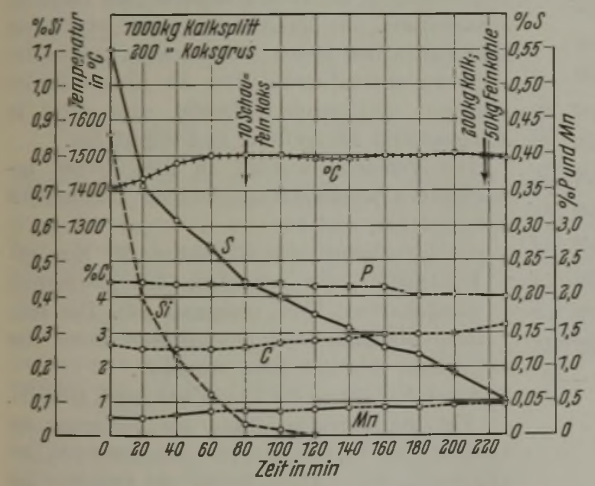

Bild 6. Kalkentschwefelung im Trommelofen.

bis zum Einfüllen gebrannt werden sollte. Daß dieser Brennvorgang nicht vollständig verlaufen war, läßt sich an dem Abbrand von Kohlenstoff, Silizium und Mangan in der ersten halben Stunde feststellen. Die Entschwefelungsgeschwindigkeit ist trotzdem in den ersten 20 min sehr groß, was darauf zurückzuführen ist, daß bei Berührung des schwefelhaltigen Roheisens mit frischem Kalk immer hohe Entschwefelungsgeschwindigkeiten auftreten. Bei einem anderen Versuch, unter Zusatz von 800 kg Kalk und 200 kg Koksgrus auf einen Einsatz von 5 t, sank der Schwefel innerhalb 1 h von 0,210 auf 0,032 %.

Aus diesen zahlreichen Versuchen, ergänzt durch Großversuche auf der Stürzelberger Hütte, ging hervor, daß man mit Sicherheit bei Kalkentschwefelung im Trommelofen Entschwefelungsgeschwindigkeiten von 0,35 % S/h erreichen kann bei einem Kalkverbrauch von 6 bis 10 % und einem Zusatz von 2 bis 3 % Reduktionskohle.

Um bei außergewöhnlich hohem Silizium- und Schwefelgehalt einen für das Verblasen im Konverter genügend geringen Siliziumgehalt zu erreichen, wurden auf der Stürzelberger Hütte Versuche durchgeführt, große Teile des Siliziums unter oxydierenden Verhältnissen mit einer flüssigen Schlacke zu entfernen und nach Abzug der Oxydationsschlacke, nach Zusatz von Kalk und Koksgrus, unter reduzierenden Bedingungen in üblicher Weise zu entschwefeln. *Bild 7* zeigt das Ergebnis eines dieser Versuche.

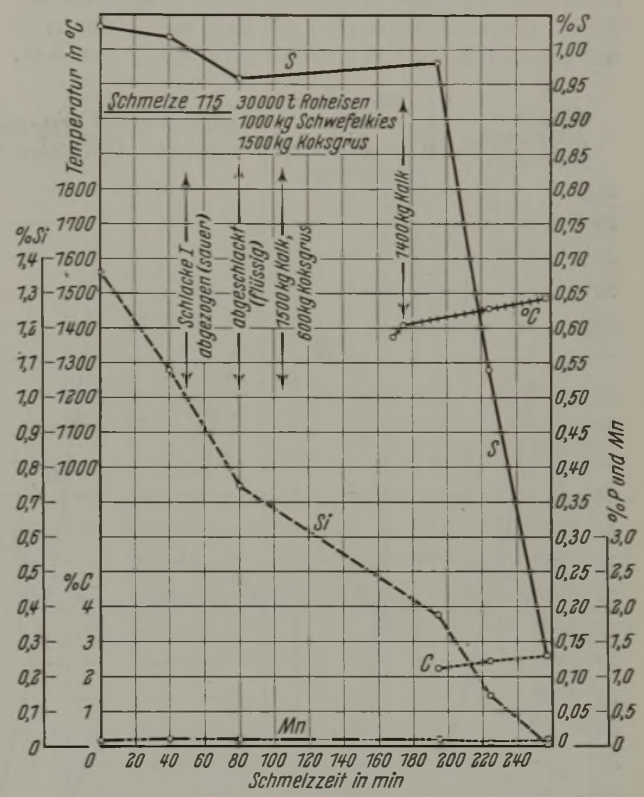

Bild 7. Entsilizierung und Entschwefelung im Trommelofen.

Aus allen Versuchen ergab sich, daß gelegentlich recht hohe Entschwefelungsgeschwindigkeiten erreicht werden, die aber häufig erst spät einsetzen oder zu früh wieder verzögert werden. Eine eindeutige Festlegung der Bedingungen, die mit Sicherheit zu sehr hohen Entschwefelungsgeschwindigkeiten führen, konnte auf Grund der Untersuchungen nicht erreicht werden. Im Trommelofen gelingt es auch, auf sehr niedrige Werte zu entschwefeln, allerdings unter großem Zeitaufwand.

Eine zur Zeit noch nicht geklärte Erscheinung bei der Entschwefelung im Trommelofen ist der verhältnismäßig hohe Eisenverlust. In der Hamborner Versuchsanlage wurden Ausbringenswerte von 90 % und darunter erreicht, doch ist zu erwarten, daß diese Eisenverluste bei der Weiterentwicklung des Verfahrens ganz erheblich gesenkt werden. Dies wird besonders dadurch erreicht werden können, daß man den Kalksatz soweit wie möglich senkt.

Kalkentschwefelung nach dem Durchblaseverfahren.

W. Oelsen hat in der Erörterung zu dem Bericht von W. Bading und A. Krus[4]) Ergebnisse von Laboratoriumsversuchen bekanntgegeben, bei denen er mit Hilfe von fein gemahlenem Kalk außerordentlich günstige Entschwefelungsergebnisse erzielt hatte, und zwar auch bis zu sehr geringen

Schwefelgehalten herab, bei Temperaturen von 1300 bis 1400°. Diese guten Ergebnisse waren Veranlassung zur Ueberprüfung im Betrieb. Eine sauer zugestellte Roheisenpfanne wurde für das Durchblasen von Kalk zweckentsprechend umgebaut. Der Kalk wurde sehr fein gemahlen, die Tragluft in möglichst niedrigen Grenzen gehalten. Man kann zweckmäßig dem Entschwefelungsmittel Kohlenstaub in solchen Mengen zusetzen, daß ein Ueberschuß an Reduktionsmitteln gegenüber dem Sauerstoff der Tragluft vorhanden ist. Bei einem Zusatz von 3,5 % Kalk wurde in 0,75 min eine Entschwefelung von 0,120 bis auf 0,065 % S erreicht,

Zahlentafel 5. Mangan-Reduktionsversuche.

Versuch	Zugabe in kg			Anfangsgehalte			Abbrand %/h		Zubrand Mn %/h	Ausbringen % Mn	Schwefelabbrand	
	Erz	Koks	Kalk	Si %	Mn %	S %	Si %	S %			absolut %	relativ %
1	650 Geier	200	200	1,73	0,24	0,380	1,20	0,205	0,52	30,5	0,240	63
2	650 Geier	200	400	1,22	0,07	0,650	1,04	0,415	0,34	15,4	0,380	59
3	200 Poti	—	130	2,22	0,27	0,120	1,00	0,045	0,83	53,0	0,058	48
4	650 Geier	—	300	2,16	0,32	0,340	1,45	0,152	0,43	26,5	0,190	56

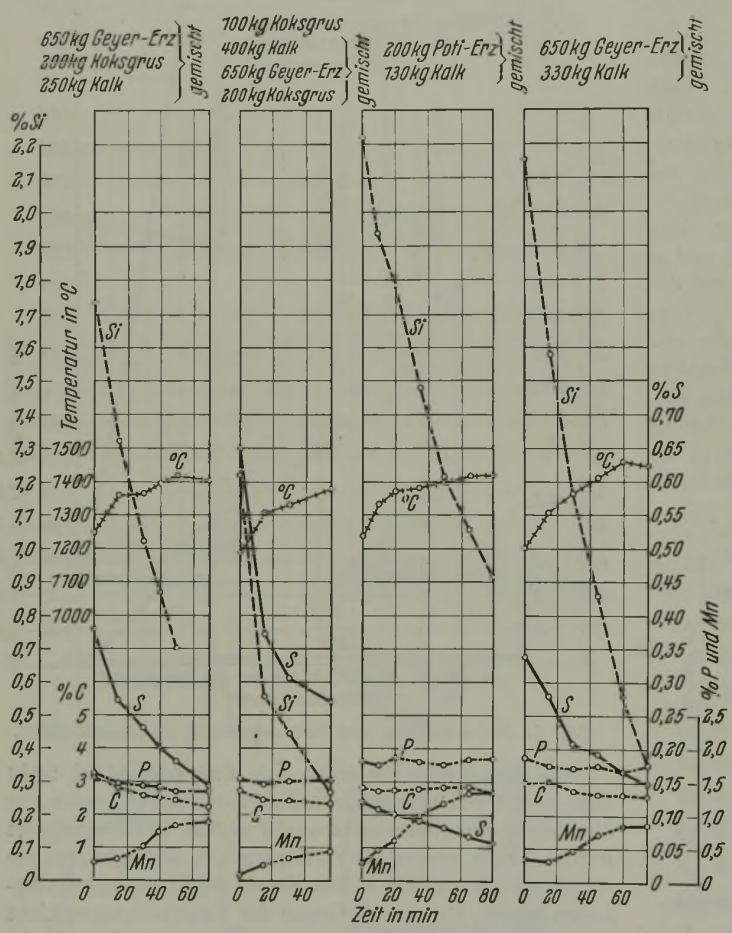

Bild 8. Manganerz-Entschwefelung.

bei einem Siliziumabbrand von 0,47 auf 0,40 %. Der Mangangehalt blieb unverändert. Bei einem weiteren Versuch wurde sauer erschmolzenes Eisen in dreimal je 1,9 min von 0,320 auf 0,069 % S entschwefelt. Der Siliziumgehalt fiel von 1,69 auf 1,44 %, der Mangangehalt von 0,74 auf 0,32 %.

Diese ersten Versuche ließen bisher noch keine Gesetzmäßigkeiten erkennen. Der Temperaturabfall war durch Umschütten in die kalte Pfanne beträchtlich und der Manganverlust deshalb reichlich hoch. Es ist zu erwarten, daß der Temperaturabfall bei genau geregelter Luftmenge durch Verbrennung des Siliziums behoben werden kann. Jedenfalls lassen die ersten Versuche den Schluß zu, daß man mit Hilfe dieses Verfahrens zu brauchbaren Ergebnissen gelangen kann.

Manganentschwefelung.

a) Entschwefelung durch Ausseigern von Mangansulfid.

Die bekannte entschwefelnde Wirkung des Mangans über die Bildung und Ausseigerung von Mangansulfid erreicht unter gewissen Voraussetzungen unerwartet hohe Ausmaße. So wurde festgestellt, daß innerhalb 2 h der Mangangehalt des Roheisens von 0,49 auf 0,29 % zurückging, der Schwefel in der gleichen Zeit von 0,17 auf 0,09 % verringert wurde. Diese Zahlen beweisen, daß man auch bei verhältnismäßig geringen Mangangehalten eine beachtliche Entschwefelung erzielen kann, die man sonst nur durch Soda erreichen zu können glaubt. In einem anderen Falle ging der Mangangehalt im Laufe von 6 h von 0,27 auf 0,07 %, der Schwefelgehalt von 0,49 auf 0,36 % zurück. Mangan- und Schwefelgehalte nehmen also ungefähr in dem Verhältnis des Mangansulfids ab.

b) Entschwefelung durch Reduktion von Manganoxyden und anschließender Ausseigerung von Mangansulfid.

Bei der Zusammenarbeit mit dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung hatte Oelsen[5]) vorgeschlagen, die Reduktionskraft des Siliziums auszunutzen, um Mangan aus seiner oxydischen Bindung in den Erzen zu reduzieren und in das Roheisen überzuführen. Der als Eisensulfid im Roheisen vorliegende Schwefel wird dabei in Mangansulfid übergeführt und seigert aus.

Die Versuche wurden in dem vorher beschriebenen kohlenstaubgefeuerten Trommelofen durchgeführt, und zwar

1. durch vorhergehende Reduktion der Erze mit Kohlenstoff, der vor allem den Eisengehalt manganarmer Erze entfernen soll. Das restliche Mangan wird anschließend durch das Silizium des Roheisens reduziert.
2. durch Reduktion der Erze allein durch Silizium.

Für die Versuche stand zur Verfügung ein Geier-Erz mit rd. 28 % Fe, 16 % Mn, unter 1 % CaO und 22 % $SiO_2 + Al_2O_3$, ferner ein Poti-Erz mit weniger als 1 % Fe bei 52 % Mn und 9 % SiO_2.

Als besonderer Vorteil dieses Verfahrens wurde angesehen, daß man bei sauer geführtem Thomasroheisenmöller darauf verzichten kann, Manganträger dem Möller zuzusetzen und ein entsprechend schlechtes Ausbringen von Mangan in Kauf zu nehmen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in *Zahlentafel 5* und *Bild 8* dargestellt. Die Manganreduktion war, entgegen der Erwartung bei Versuch 1 und 2, nicht befriedigend, dagegen die Schwefelabnahme tragbar. Versuch 3 — Poti-Erz ohne Vorreduktion — zeigt eine recht gute Manganreduktion. Auch bei Versuch 4 — Geier-Erz ohne Vorreduktion — ist die Manganzunahme ebenfalls befriedigend. Die Entschwefelungsgeschwindigkeiten, vor allem bei Versuch 3, mit dem niedrigen Anfangsschwefel-

[5]) Persönliche Mitteilung.

gehalt, sind verhältnismäßig gering. Vor allen Dingen überraschte, daß entgegen der Annahme die Reaktionen verhältnismäßig langsam verliefen. Die Versuche wurden meist nach einstündiger Dauer abgebrochen, weil diese Zeit als Grenze für die Wirtschaftlichkeit angesehen wurde.

Als Ergebnis der Versuche kann festgestellt werden, daß es grundsätzlich möglich ist, hochschwefel- und siliziumhaltiges Roheisen durch Behandlung mit oxydischen Manganträgern zu entschwefeln. Teilweise wurden Entschwefelungsgeschwindigkeiten von über 0,4 % S/h erreicht. Sie sind an sich für den Hamborner Ofen recht beachtliche Werte. Die Basizität der Schlacke scheint nicht von großem Einfluß zu sein, da bei Schwankungen der Basizität in weiten Grenzen deutliche Reaktionsbeeinflussungen nicht festgestellt wurden.

Zusammenfassung.

Umfangreiche Untersuchungen der Entschwefelungsvorgänge ergaben neben der Wirkung der chemischen Einflüsse die außerordentlich große Bedeutung der physikalischen Vorgänge. Es wurde festgestellt, daß die übliche Hochofenschlacke eine nicht geringe entschwefelnde Wirkung hat. Vergleichsentschwefelungen am Hochofen unter Verwendung von reiner Soda und Soda-Kalksplitt-Gemischen ergaben eine Ueberlegenheit der Soda-Kalksplitt-Gemische im Mischungsverhältnis von 4:3 bis 5:3. Die Ersparnisse bewegten sich in Größenordnungen von 40 bis 50 %. Bei dieser Arbeitsweise darf der Schwefelgehalt des Absticheisens schätzungsweise 0,20 % nicht wesentlich überschreiten, wenn auf die üblichen Gehalte entschwefelt werden soll, da der Temperaturverlust bei Steigerung des Zusatzes der Entschwefelungsmittel zu groß wird. Versuche, mit dem Doppelkarbonat $Na_2Ca(CO_3)_2$ nach Oelsen zu entschwefeln, führten wider Erwarten nicht zu einer Verbesserung gegenüber der Entschwefelung mit reiner Soda und Soda-Kalksplitt-Gemischen.

Bei der Entschwefelung hinter dem Mischer zeigte sich reine Soda gegenüber Soda-Kalksplitt-Gemischen überlegen. Der Sodaaufwand beträgt gegenüber der Entschwefelung am Hochofen nur rd. 50 %. Mit fester Soda kann man hinter dem Mischer den Schwefel von etwa 0,25 % in einer Stufe bis auf 0,06 % entfernen. Außerdem fällt bei dieser Arbeitsweise eine Sodaschlacke an, die unter 1 % CaO und rd. 35 % Alkalien hat bei einem Granaliengehalt von 0,7 %.

Bei Schwefelgehalten von wesentlich über 0,3 % empfiehlt sich neben einer hohe Roheisentemperatur voraussetzenden Entschwefelung in zwei Stufen, erste Stufe am Hochofen mit Soda-Kalksplitt-Gemisch, zweite Stufe hinter dem Mischer mit reiner Soda, eine Entschwefelung mit Kalk im Trommelofen. Bei dieser Arbeitsweise sind Entschwefelungsgeschwindigkeiten von 0,35 % S/h zu erreichen, bei einem Kalkverbrauch von 5 bis 10 % und einem Reduktionskohlenaufwand von 2 bis 3 %. Allerdings sind die verhältnismäßig hohen Eisenverluste sowohl bei der Hamborner Anlage als auch bei dem Großversuch in Stürzelberg noch nicht ganz geklärt. Das Entschwefelungsverfahren läßt sich im letzten Falle dadurch beschleunigen, daß die Entschwefelung im Trommelofen bei 0,3 bis 0,2 % S abgebrochen und anschließend mit Soda entschwefelt wird.

Auch die Kalkentschwefelung unter Anwendung des Durchblaseverfahrens ergab Werte, die bei weiterem Ausbau dieses Verfahrens wahrscheinlich zu sehr günstigen Ergebnissen führen werden.

Bei hochsiliziumhaltigem und auch bei niedrigmanganhaltigem Roheisen werden durch die bekannte Ausseigerung von Mangansulfid beachtliche Entschwefelungswerte erreicht.

Die Entschwefelung durch Reduktion von Manganoxyd und anschließender Ausseigerung von Mangansulfid führte teilweise zu befriedigenden Werten, wenn auch die Reaktionen entgegen der Annahme verhältnismäßig langsam verliefen. Teilweise wurden befriedigende Manganreduktionen erreicht bei Entschwefelungsgeschwindigkeiten bis zu 0,4 % S je h.

* * *

An den Vortrag schloß sich folgende Erörterung an.

H. Reinfeld, Völklingen: Zu den Ausführungen von Herrn Behrendt kann ich auf Grund unserer dreijährigen Versuche in Völklingen mit der Sodaentschwefelung bestätigen, daß die Zugabe flüssiger Soda zum Roheisen tatsächlich die Entschwefelung um etwa 7 % verbessert. Man kann die Entschwefelung weiterhin steigern, wenn sie in einer Einrichtung durchgeführt wird, die das mit Soda behandelte Roheisen nochmals mittels einer besonderen Vorrichtung durch das Bad hindurchleitet, um noch weitere unverbrauchte Alkalimengen auszunutzen. Aus den Analysen ergab sich, daß in den Sodaschlacken 8 bis 15 % wasserlösliche Alkalien vorhanden waren.

In Völklingen hatte man sich zur Zugabe von flüssiger Soda[6]) entschieden, um möglichst geringe Temperaturverluste des Roheisens zu erhalten. Aus betrieblichen Gründen war es nicht möglich, die Entschwefelung hinter den Mischer zu legen, wie sie Herr Behrendt schilderte, sondern mußte sie unmittelbar am Hochofen vornehmen. Wichtig ist hierbei, daß die Einwirkung der Soda nicht beeinträchtigt wird durch Sand, der aus der Rinne in das Roheisenbad kommen könnte, denn dadurch würde ein Teil der Sodawirkung wieder aufgehoben.

Unbedingt wichtig ist es, die Hochofenschlacke zurückzuhalten und sie nicht mit in die Pfanne laufen zu lassen. Wir haben uns in Völklingen dadurch geholfen, daß wir die bekannten Schlackenfüchse in die Rinne einbauten.

Aus den Ausführungen von Herrn Behrendt muß ich entnehmen, daß sich die für Sodazugabe je Tonne Roheisen angegebenen Kosten von 0,65 ℛℳ auf die Zugabe von fester Soda beziehen. Bei flüssiger Soda liegen die Werte allerdings etwas höher. Wir haben unsere Untersuchungen im Jahre 1937 gemacht und kamen auf ungefähr 0,80 bis 0,85 ℛℳ/t Roheisen. Das entspricht einer Einsparung gegenüber dem früheren manganhaltigen Möller von rd. 0,35 ℛℳ/t. Hierbei wurden die Preise für die Manganeinheit von 1,15 ℛℳ je t Roheisen von Ende 1936 zugrunde gelegt. Die Einsparung durch die Sodabehandlung des Roheisens war demnach beträchtlich.

Dann haben wir Versuche mit festen Gemischen aus Kalksplitt und Soda gemacht. Die Ergebnisse waren leider nicht so gut, wie wir sie bei der reinen Sodazugabe hatten. Wir haben daraufhin die Kalksplitt-Soda-Gemische in unserm Sodaschmelzofen flüssig gemacht, machten damit aber auch schlechte Erfahrungen. Leider ist es uns nicht gelungen, mit diesem Gemisch eine ordentliche Entschwefelung zu erreichen. Wir erhielten im Gegenteil ziemlich starke Schalenbildungen auf der Roheisenpfanne. Ein großer Teil des flüssigen Gemisches ist uns durch die Kalkausscheidung trotz vorsichtigem Einschmelzen verlorengegangen: Nach dem Zusetzen dieses Gemisches zum Roheisen am Hochofen bildete sich auf der Pfanne eine dicke Kruste, die kaum durchzuschlagen war. Vielfach war es uns unmöglich, den Pfanneninhalt in dem sogenannten Pfannenfuchs nochmals umzukippen. Darauf haben wir diese Versuche eingestellt, weil wir tatsächlich mit der flüssigen Soda immer noch die besten Ergebnisse hatten.

Dann hat Herr Behrendt ausgeführt, daß es eine Frage der Wirtschaftlichkeit sei, wie die Sodaschlacke verwertet werden soll, und er macht den Vorschlag, die Sodaschlacke zwecks Rückgewinnung der Alkalien auszulaugen. Ich hätte gern gewußt, ob es sich lohnt, auf diese Weise Alkalien aus der Schlacke wieder zu gewinnen. Wichtig ist, daß die Sodaschlacke möglichst wenig Granalien enthält. Das ist auch für uns die Hauptsache. Deshalb haben wir die Einrichtung des Pfannenfuchses getroffen, in dem wir das Eisen nochmals durch das Schlackenbad filtrieren, die Schlacke zurückhalten und sie vom Eisen vollkommen trennen. Wir haben in Völklingen, wie es bereits in verschiedenen Ausschußsitzungen besprochen worden ist, die beste Verwertung darin gesehen, daß wir die Sodaschlacke zum Aufschluß von Rohphosphaten[7]) verwenden.

[6]) Holschuh, A.: Stahl u. Eisen 58 (1938) S. 133/36 Hochofenaussch. Nr. 165).

[7]) Hennenberger, K. H.: Stahl u. Eisen 59 (1939) S. 662/63.

Weiter hätte ich noch gern Herrn Behrendt um Auskunft gebeten, wie hoch sich die Kosten für die Zugabe flüssiger Soda bei den von ihm angeführten Versuchsergebnissen belaufen, ferner wie teuer sich das Auslaugen der Alkalien aus den Sodaschlacken stellt.

A. Wilhelmi, Oberhausen: Wir haben bei der Sodaentschwefelung ebenfalls gute Erfolge erzielt. Versuchsweise verwendeten wir dazu einen Sodaturm, der ähnlich wie die sogenannte Röchlingsche Kaffeekanne mit einer hohen Säule flüssiger Soda arbeitet. Die Soda wird der Roheisenpfanne in körniger Form zugesetzt und verflüssigt sich hier. Die so gebildete Sodaschlacke sammelt sich im Turm an. Beim Durchgießen des Roheisens durch die Sodasäule tritt eine weitgehende Entschwefelung ein. Der Vorteil des Sodaturms besteht darin, daß die Soda zweimal verwendet wird, und zwar einmal unmittelbar beim Zusatz in der Roheisenpfanne und zweitens beim Durchgießen des Roheisens durch die Sodasäule des Turmes. Dadurch wird für den gleichen Entschwefelungserfolg eine geringere Sodamenge aufgewendet, als bei alleiniger Pfannenentschwefelung. Vergleichsversuche ergaben im Turm bei einer Entschwefelung von 0,360 % S im Roheisen am Hochofen auf 0,042 % S nach dem Durchgang durch den Sodaturm einen Sodaverbrauch von 2,3 % (Versuchsmenge = 8832 t flüssiges Thomaseisen). Bei einer Entschwefelung in der Pfanne von 0,360 % S am Hochofen auf 0,053 % S vor dem Mischer betrug der Sodaverbrauch 4,1 % (Versuchsmenge = 5181 t flüssiges Thomaseisen). Die Versuche hatten ein sehr günstiges Ergebnis; doch befriedigte die Haltbarkeit des Turmes noch nicht vollkommen.

A. Krus, Stürzelberg: Wir haben in Stürzelberg im großen Ofen wesentlich höhere Entschwefelungsgeschwindigkeiten erzielt, als sie die Versuche bei der August-Thyssen-Hütte im kleinen Ofen ergaben, und zwar sind wir gekommen bis auf 0,9 % S/h. Die geringere Entschwefelungsgeschwindigkeit im kleinen Ofen mag im wesentlichen mit den ungünstigen Verhältnissen von Länge zu Durchmesser zusammenhängen.

Bei der Gelegenheit möchte ich noch auf einen der vielen Vorteile der Entschwefelung im Trommelofen mit Kalk hinweisen, der sicher für den Betrieb von außerordentlichem Wert ist. Die Schlacke ist, da sie fast ein reines Kalk-Kieselsäure-Gemisch ist, für andere Zwecke ohne weiteres wieder verwendbar. Die Granalien gibt sie bei Erkalten frei, da sie zerrieselt, also nur abgesiebt zu werden braucht.

Schließlich dürfte dabei noch bemerkenswert sein, daß kurz vor Ausbruch des jetzigen Krieges bereits der Auftrag auf vier große Oefen für die Entschwefelung von einem ausländischen Werk mündlich erteilt worden war; leider mußte dann aber dieser Auftrag bis zur Klärung der politischen Lage zurückgestellt werden.

A. Vogelsang, Duisburg: Zu der vom Vortragenden angeschnittenen Frage über den Einfluß der im Hochofengestell stehenden Schlackensäule kann ich mitteilen, daß ich stets eine höhere Schlackendecke im Hochofen halte, indem ich bei dem niedrigen Eisenausbringen keine Schlacke aus der Schlackenform laufen lasse. In den Jahren der schlechten Beschäftigung, als wir die Oefen nur drei bis vier Tage in der Woche in Betrieb hatten, bekamen wir Schwierigkeiten, so daß ich damals den Schlackenabstich zumauern und Schlacke nur am Stichloch auslaufen ließ. Aus verschiedenen Gründen habe ich diese Arbeitsweise beibehalten und dabei gefunden, daß die Entschwefelung viel besser ist, wenn die gesamte Schlacke bis zum Abstich im Ofen bleibt und nicht sofort nach ihrer Bildung aus der Schlackenform abläuft. Der Ofen ist ziemlich tief, der Abstand vom Stichloch bis zur Formebene ist etwa 2,5 m. Bisher habe ich noch keine Anstände gehabt, auch ist noch keine Schlacke in die Windformen gelaufen. Ob man die Entschwefelung bei dieser Arbeitsweise noch verbessern kann, bleibt noch durch Versuche zu klären.

G. Behrendt, Duisburg-Hamborn: Zu den Ausführungen von Herrn Reinfeld ist zu sagen, daß die in Völklingen gemachten Erfahrungen bei der Entschwefelung mit Soda sich im allgemeinen mit den aus unseren Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen decken. Bei der Berechnung der durch die Sodaentschwefelung ermöglichten Ersparnisse gegenüber der Entschwefelung durch Mangan darf aber nicht übersehen werden, daß der Einsatz eines manganarmen Roheisens im Thomaswerk zu erhöhten Manganzugaben bei der Desoxydation zwingt. Die aufzuwendenden Mehrkosten für Ferromangan und Spiegeleisen dürften die gegebenenfalls am Hochofen gemachten Ersparnisse wieder ausgleichen.

Die Frage nach der Preiswürdigkeit des Auslaugens der Sodaschlacke vermag ich nicht zu beantworten, da die Untersuchungen auf der August-Thyssen-Hütte nur darauf abzielten, eine gut auslaugbare Schlacke zu gewinnen. Dies ist bei niedrigen Kalk- und Tonerdegehalten ja auch voll und ganz gelungen. Auch über die Kosten des Schmelzens von Soda fehlen mir Angaben, da bei uns, wie bereits im Vortrag betont, nur wenige Versuche in ausgesprochenen Versuchseinrichtungen durchgeführt wurden, die keinerlei Kostenvergleiche zuließen.

Aus den Ausführungen des Herrn Vogelsang geht hervor, daß es praktisch möglich ist, im Hochofen eine höhere Schlackendecke über dem Roheisenbad zu halten. Meines Wissens geht der von Herrn Vogelsang angeführte Ofen auf Stahleisen. Was mit Stahleisen möglich ist, müßte meines Erachtens erst recht beim Erschmelzen von Thomasroheisen durchführbar sein. Es wäre wichtig, festzustellen, ob bei diesem Verfahren tatsächlich eine bessere Entschwefelung eintritt, die die teure Soda ersparen hilft.

Schweißbare vanadinhaltige Baustähle höherer Festigkeit.

Von Heinrich Cornelius in Berlin-Adlershof[1]).

[Mitteilung aus dem Institut für Werkstofforschung der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E. V., Berlin-Adlershof.]

(Untersuchungen über Zugfestigkeit, Streckgrenze und Dehnung von 1 mm dicken Blechen im Walzzustand, nach Vergütung und Gasschmelzschweißung bei folgenden Stahlgruppen: 1. 0,25 % C, 1 % Cr und 0,20 % Mo; 2. 0,30 % C, 0,6 bis 1,2 % Mn, 0,5 bis 1,0 % Cr und 0,0 bis 0,4 % V; 3. 0,3 % C, 1,2 bis 1,6 % Mn und 0,25 bis 0,55 % V. Mit Stahl der Gruppe 2 an Blechen, nahtlosen Rohren und Stangen erreichbare Mindest-Festigkeitseigenschaften.)

Da Molybdän zu den nicht aus deutschen Rohstoffen zu gewinnenden Metallen gehört, Vanadin dagegen zur Verfügung steht, wurden in der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E. V., Berlin-Adlershof, schon vor längerer Zeit erfolgreiche Versuche über die Möglichkeit des Austausches des schweißbaren Chrom-Molybdän-Stahles mit rd. 0,25 % C, 1 % Cr und 0,20 % Mo durch einen molybdänfreien und möglichst auch chromärmeren vanadinlegierten Stahl durchgeführt.

Zunächst wurden Untersuchungen an 1 mm dicken Blechen[2]) aus Stählen nach *Zahlentafel 1* angestellt, die im sauren 8-kg-Hochfrequenzofen erschmolzen worden waren. Obgleich bekannt war, daß eine Steigerung des Vanadingehaltes über 0,25 % keinen Nutzen verspricht, wurden auch Stähle mit Gehalten bis 0,54 % V in die Versuche einbezogen, um einen etwaigen Einfluß des Vanadins auf die Schweißbarkeit deutlicher zu machen. Die Versuchsbleche wurden in der Azetylen-Sauerstoff-Flamme mit Zusatzwerkstoff entweder mit 0,08 % C, 0,1 % Si und 0,5 % Mn oder mit 0,18 % C, 0,57 % Mn, 0,26 % Si, 0,74 % Cr und 0,16 % Mo oder mit Blechstreifen vom Grundwerkstoff verschweißt.

Die im Zugversuch festgestellten Festigkeitseigenschaften der ungeschweißten Versuchsbleche im Lieferzustand (Glättstich nach dem Weichglühen bei 640°) und nach Vergütung (Oelhärtung und ½stündiges Anlassen bei 600°) geben die *Bilder 1 und 2* wieder. Im Lieferzustand erreichen oder überschreiten alle Versuchsbleche die Streckgrenze und Zugfestigkeit des Vergleichsbleches A aus Chrom-Molybdän-Stahl bei ausreichender Dehnung. Auch nach

[1]) Erweiterter Auszug aus einem für den ausgefallenen XIII. Internationalen Azetylen-Kongreß München 1939 vorgesehenen Vortrag. Der Vortrag wird ungekürzt in dem demnächst erscheinenden Kongreßbuch abgedruckt werden.

[2]) Für das Auswalzen der Versuchsbleche danke ich der Firma Gebr. Böhler & Co., Gußstahlwerk Kapfenberg, besonders deren Direktor, Herrn Dr.-Ing. F. Rapatz, verbindlichst. Einen Teil der Blöckchen walzten die Deutschen Edelstahlwerke, Krefeld, zu Blechen aus. Auch diesem Werk, besonders Herrn Direktor Dr.-Ing. R. Scherer, habe ich bestens zu danken.

Zahlentafel 1. Zusammensetzung und Härtetemperatur der Versuchsbleche.

Stahl	% C	% C in V_4C_3	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Mo	% Ni	% V	Abschrecktemperatur °C
A	0.25	0	0,31	0,60	0,015	0,007	1,0	0,21	Spur	0	850
B	0.245	0,042	0,28	0,56	0,010	0,027	1,03	Spur	Spur	0,23	860
B_1	0.23	0,047	0.50	0,53	0,010	0,015	1,03	Spur	Spur	0,26	860
C	0,30	0	0,32	0,67	0,010	0,026	1,03	Spur	Spur	0	860
C_1	0.31	0	0,38	0,58	0,010	0,014	1,06	Spur	Spur	0	860
D	0,30	0,043	0,38	0,80	0,010	0,014	1,06	Spur	Spur	0,24	860
D_1	0,29	0,07	0,33	0,67	0.012	0,023	0,90	Spur	Spur	0,41	880
D_2	0,29	0,062	0,34	0,62	0,010	0,013	0.62	Spur	Spur	0,35	860
E	0.29	0,046	0.36	1,20	0.012	0,020	0,55	Spur	Spur	0,25	850
E_1	0,27	0.047	0.35	1,17	0,012	0,012	0,46	Spur	Spur	0,26	850
F	0.27	0,046	0,65	1,33	0,010	0,025	Spur	Spur	Spur	0,25	860
F_1	0,30	0.057	0,75	1,20	0,013	0,013	Spur	Spur	Spur	0,32	870
F_2	0,30	0,095	0,53	1,32	0,010	0,014	Spur	Spur	Spur	0.54	880
H	0,29	0,06	0,42	1,45	0,010	0,024	Spur	Spur	Spur	0,35	880
H_1	0,30	0,08	0,56	1,47	0,012	0,015	Spur	Spur	Spur	0,46	870
H_2	0,29	0,095	0.42	1,56	0,011	0,020	Spur	Spur	Spur	0,54	880

Vergütung stehen die meisten Versuchsbleche in ihren Festigkeitseigenschaften dem Vergleichsblech nicht nach. Der Chromstahl C und C_1 und der Mangan-Silizium-Vanadin-Stahl H_2 haben dagegen eine merklich niedrigere Streckgrenze als das Vergleichsblech.

Nach dem Härten haben die vanadinhaltigen Bleche eine erhöhte Anlaßbeständigkeit oberhalb 525°, besonders bei 600°, die auf die Ausscheidung von Vanadinkarbid zurückzuführen ist. Bei nur wenig über die übliche erhöhter Abschrecktemperatur gibt nach *Bild 3* für die Anlaßbeständigkeit bei hohen Anlaßtemperaturen und langen Anlaßzeiten neben dem Vanadingehalt noch der Gehalt des Stahles an karbidbildenden Legierungselementen, z. B. Chrom, den Ausschlag. Die chromhaltigen Stähle B und D_1 sind erheblich anlaßbeständiger als die chromfreien, außer mit Vanadin noch mit den nicht oder schwach karbidbildenden Elementen Silizium und Mangan legierten Stähle H und H_2. Nach Abschrecken von höherer Temperatur verdeckt nach *Bild 4* der Einfluß des Vanadingehaltes den der sonstigen Legierungsgehalte auf die Anlaßbeständigkeit völlig. Die Ausscheidung von Vanadinkarbid beim Anlassen führt zu einem Streckgrenzen- und Festigkeitsanstieg, ohne die Bruchdehnung wesentlich herabzusetzen. Die technische Auswertung der Aushärtung scheitert jedoch u. a. an den erforderlichen hohen Abschrecktemperaturen mit ihren bekannten Nachteilen.

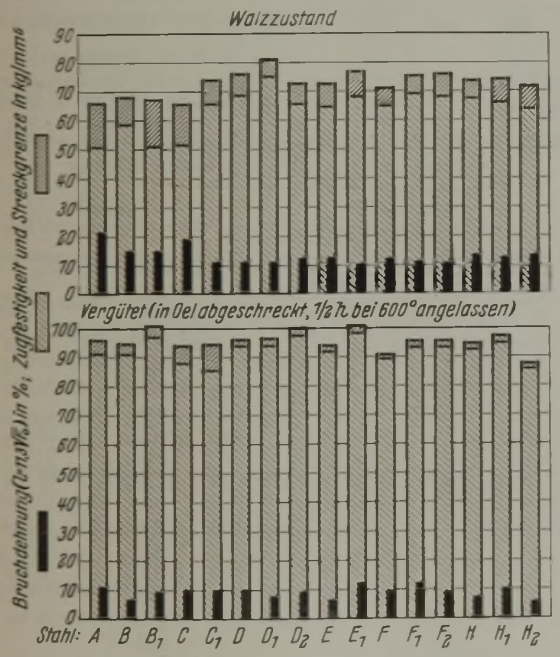

Bild 1 und 2. Festigkeitseigenschaften der Versuchsbleche nach Zahlentafel 1 (Mittelwerte).

Zahlentafel 2 enthält Angaben über die Ergebnisse von Zugversuchen an Blechen, die im Anlieferungszustand verschweißt wurden und keine Nachbehandlung erfuhren. Von wenigen, auf die verschiedenen Bleche unregelmäßig verteilten Ausnahmen abgesehen, traten alle Brüche bei den Zugversuchen außerhalb der Schweißnaht im vollen Blech ein. Die Entfernung der Bruchstelle von der Schweißnahtmitte war bei den einzelnen Blechen unterschiedlich; daher sind die Ergebnisse der Bruchdehnungsmessungen an den verschiedenen geschweißten Blecharten nicht streng vergleichbar. Für das Schweißen der nicht nachzubehandelnden Bleche hat sich der unlegierte ebensogut wie der mit Chrom und Molybdän legierte Zusatzwerkstoff bewährt. Beide Zusatzwerkstoffe waren leicht zu verarbeiten und ergaben Zugfestigkeitswerte der Schweißnaht, die der Zugfestigkeit der ungeschweißten Bleche entsprachen. Nicht zu vergütende Bleche bis etwa 1,5 mm

Zahlentafel 2. Festigkeitseigenschaften der stumpfgeschweißten, nicht nachbehandelten Versuchsbleche.

Stahl	Geschweißt mit unlegiertem Draht				Geschweißt mit Chrom-Molybdän-Stahldraht			
	Zugfestigkeit in kg/mm²		Bruchdehnung in %		Zugfestigkeit in kg/mm²		Bruchdehnung in %	
	Mittel[1])	Streubereich[1])	Mittel	Streubereich	Mittel	Streubereich	Mittel	Streubereich
A	68	67 bis 69	13	13 bis 14	67	65 bis 68	12	12 bis 13
B	68	65 bis 70	9	8 bis 10	67	67 bis 68	11	9 bis 11
B_1	73	72 bis 73	8	6 bis 11	—	—	—	—
C	67	67 bis 69	21	13 bis 26	68	67 bis 69	13	12 bis 14
C_1	76	75 bis 77	6	6 bis 7	—	—	—	—
D	79	78 bis 79	6	5 bis 7	—	—	—	—
D_1	79	77 bis 81	5	4 bis 5	76	75 bis 77	5	4 bis 6
D_2	74	73 bis 75	5	5 bis 6	—	—	—	—
E	77	75 bis 78	11	9 bis 13	73	71 bis 77	11	10 bis 11
E_1	76	76 bis 76	5	4 bis 6	—	—	—	—
F	73	72 bis 73	9	8 bis 10	73	72 bis 74	11	10 bis 11
F_1	77	77 bis 78	7	6 bis 9	—	—	—	—
F_2	77	76 bis 78	7	6 bis 7	—	—	—	—
H	77	76 bis 78	7	7 bis 7	77	76 bis 79	11	10 bis 12
H_1	76	75 bis 77	8	7 bis 9	—	—	—	—
H_2	71	71 bis 72	11	10 bis 12	70	70 bis 71	9	9 bis 9

[1]) Jeweils aus vier Versuchen.

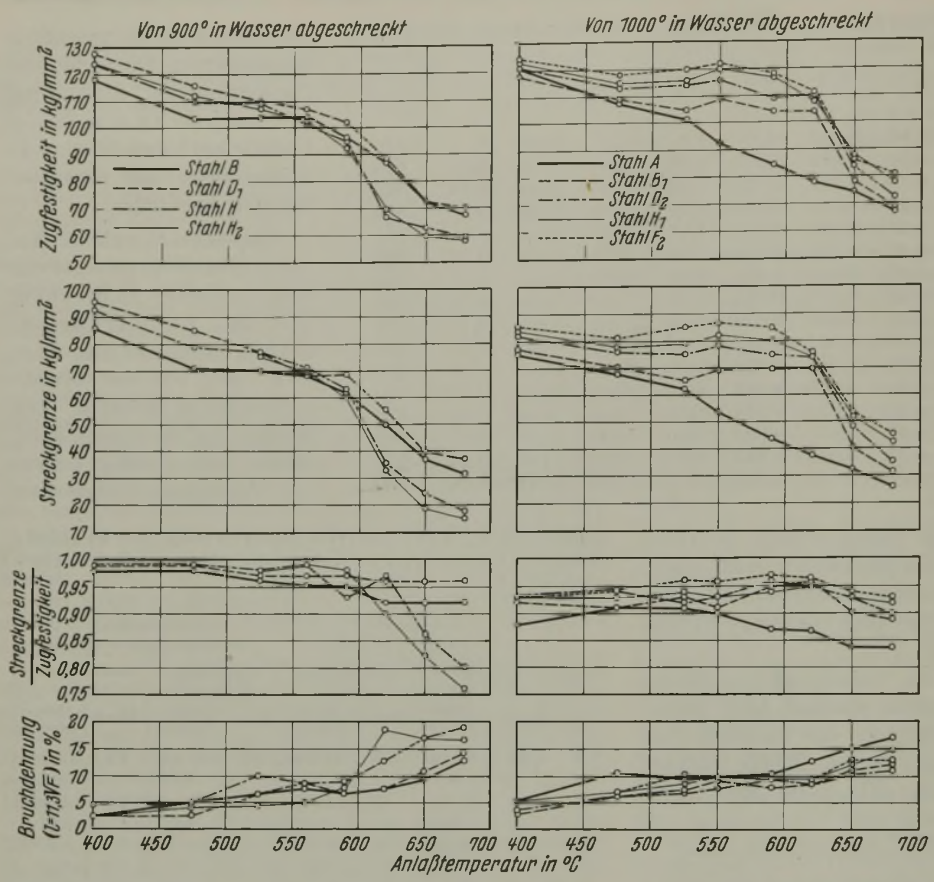

Bild 3 und 4. Aenderung der Festigkeitseigenschaften einiger Versuchsstähle mit der Temperatur des Anlassens nach dem Abschrecken (Anlaßdauer 8 h).

Dicke von der Art der Versuchsbleche wird man danach mit unlegiertem und nur dickere Bleche mit legiertem Zusatzwerkstoff schweißen.

Für die nach dem Schweißen zu vergütenden Versuchsbleche wurden auf Grund der Erfahrungen im Flugzeugbau nur vergütbare Zusatzwerkstoffe verwendet, und zwar einmal Streifen der zu schweißenden Bleche und anderseits mit Chrom und Molybdän legierter Stahldraht. Die in Oel abgeschreckten und bei 575° angelassenen Stumpfschweißverbindungen hatten die in *Zahlentafel 3* angegebenen Festigkeitseigenschaften. Auch bei den vergüteten Stumpfschweißverbindungen traten die Brüche fast ausnahmslos außerhalb der Naht im vollen Blech ein. Daher entsprechen die Festigkeitseigenschaften durchweg denen der ungeschweißten Bleche. Die Anlaßtemperatur von 575° ist für den Vergleich der Festigkeitswerte der vanadinhaltigen Bleche mit dem Chrom-Molybdän-Stahlblech nicht günstig gewählt. Der Chrom-Molybdän-Stahl A zeigt daher bei der Festigkeit eine kleine Ueberlegenheit über die vanadinhaltigen Bleche. Diese haben aber im geschweißten und vergüteten Zustand, zum Teil auch unter Berücksichtigung der Festigkeitsunterschiede, eine dem Chrom-Molybdän-Stahlblech ebenbürtige Bruchdehnung. Auf die guten Eigenschaften auch der nur mit Chrom legierten Bleche C und C_1 ist noch hinzuweisen. In den Festigkeitseigenschaften der vergüteten Schweißverbindungen ist der Blechwerkstoff als Zusatz dem Chrom-Molybdän-Stahldraht nach *Zahlentafel 3* gleichwertig. Dieser hat aber den Vorteil der leichteren Verarbeitbarkeit, besonders eines wesentlich besseren Flusses beim Schweißen. Man verwendet daher den mit Chrom und Molybdän legierten Zusatzwerkstoff, und zwar hat er bei dickeren Blechen die Zusammensetzung von Stahl A.

Zahlentafel 3. Festigkeitseigenschaften der stumpfgeschweißten und vergüteten Bleche.

Stahl	Geschweißt mit dem Grundwerkstoff				Geschweißt mit Chrom-Molybdän-Stahldraht			
	Zugfestigkeit in kg/mm²		Bruchdehnung in %		Zugfestigkeit in kg/mm²		Bruchdehnung in %	
	Mittel	Streubereich	Mittel	Streubereich	Mittel	Streubereich	Mittel	Streubereich
A	—	—	—	—	106	104 bis 109	6	5 bis 8
B	100	99 bis 102	5	3 bis 7	102	100 bis 103	7	6 bis 7
B_1	—	—	—	—	102	100 bis 103	4	3 bis 5
C	98	96 bis 101	8	8 bis 9	98	97 bis 99	7	6 bis 8
C_1	—	—	—	—	102	102 bis 103	7	6 bis 8
D	—	—	—	—	109	108 bis 110	5	4 bis 6
D_1	105	103 bis 107	6	4 bis 8	101	100 bis 102	6	5 bis 7
D_2	—	—	—	—	103	103 bis 104	6	4 bis 7
E	105	103 bis 108	5	5 bis 5	103	102 bis 105	6	5 bis 6
E_1	—	—	—	—	104	104 bis 106	5	5 bis 6
F	95	93 bis 96	7	7 bis 8	95	95 bis 95	8	7 bis 8
F_1	—	—	—	—	93	92 bis 95	7	6 bis 8
F_2	—	—	—	—	87	86 bis 88	9	8 bis 9
H	101	99 bis 102	6	6 bis 6	101	100 bis 102	5	3 bis 6
H_1	—	—	—	—	98	96 bis 100	7	7 bis 8
H_2	92	87 bis 94	7	7 bis 7	94	94 bis 94	6	5 bis 6

Aus Vickers-Härtemessungen quer zur Naht der stumpfgeschweißten Bleche ergab sich, wie durch *Bild 5* belegt wird, daß die vanadinhaltigen Versuchsbleche mit zum Teil sehr hoher Schweißfestigkeit die hohe Härte in der wärmebeeinflußten Zone des trotz hoher Schweißhärte im Flugzeugbau bewährten Chrom-Molybdän-Stahlbleches A nicht erreichen. Dies gilt auch für die Chromstahlbleche C und C_1. Die Neigung zur Schweißrissigkeit wurde in der Focke-Wulf-Einspannvorrichtung[3]) mit dem unlegierten Zusatzwerkstoff und mit Chrom-Molybdän-Stahldraht geprüft. Alle Bleche waren schweißrißfrei, obgleich besonders die Bleche C, D_1, F und H Kohlenstoff- und Schwefelgehalte aufwiesen, die bei Chrom-Molybdän-Stahl bedenklich wären.

Das Gefüge in der beim Schweißen wärmebeeinflußten

[3]) Siehe Bollenrath, F., und H. Cornelius: Arch. Eisenhüttenw. 10 (1936/37) S. 563/76.

Zone der vanadinhaltigen Bleche war sehr fein. Die Feinheit des Gefüges täuscht leicht eine Kornfeinheit vor; häufig war jedoch an einem feinen Ferritnetz zu erkennen, daß das Korn in Wirklichkeit grob war. Erwartungsgemäß kann also auch ein Vanadingehalt das Wachstum des Austenitkorns während der starken Ueberhitzung beim Schweißen nicht verhindern.

Ueber den Einfluß von Vanadin auf das gesamte Schweißverhalten der untersuchten Stähle ist festzustellen, daß Vanadingehalte bis 0,54 % im Grundwerkstoff sich in keiner Weise nachteilig bemerkbar machen. Im Zusatzwerkstoff scheinen höhere Vanadingehalte das Fließvermögen zu beeinträchtigen.

Auf Grund der beschriebenen Erfahrungen wurden der Chrom-Vanadin-Stahl B und der Mangan-Chrom-Vanadin-Stahl E für eingehendere Versuche an Betriebsschmelzen ausgewählt. Es wurden Bleche bis 20 mm Dicke, nahtlose Rohre mit verschiedener Wanddicke und Stangen hergestellt und geprüft. Die Erfahrungen mit den betrieblich erschmolzenen Stählen deckten sich gut mit den für die Laboratoriumsschmelzen geschilderten. Der Mangan-Chrom-Vanadin-Stahl E erwies sich in der Schweißbarkeit und in der Zähigkeit von Schweißverbindungen dem Chrom-Vanadin-Stahl B noch etwas überlegen. Als Austauschwerkstoff für den Chrom-Molybdän-Stahl A erwies sich daher der nicht anlaßspröde Stahl E als besonders geeignet. Bei eigenen Versuchen und bei der Erprobung in mehreren Flugzeug- und Stahlwerken zeigte sich, daß die von dem Chrom-Molybdän-Stahl A verlangte Durchvergütung von Stangen bis 50 mm Dmr. auf mindestens 90 kg/mm² Zugfestigkeit von dem Stahl E nur dann mit genügender Sicherheit erreicht wird, wenn der Chromgehalt etwas über dem in *Zahlentafel 1* angegebenen Gehalt von 0,55 % liegt. Mit den Zusammensetzungsgrenzen 0,24 bis 0,30 % C, bis 0,35 % Si, 1,0 bis 1,3 % Mn, bis 0,02 % P, bis 0,02 % S, 0,6 bis 0,9 % Cr und 0,1 bis 0,2 % V erfüllt der Stahl bei guter Schweißbarkeit die Festigkeitsanforderungen nach *Zahlentafel 4*.

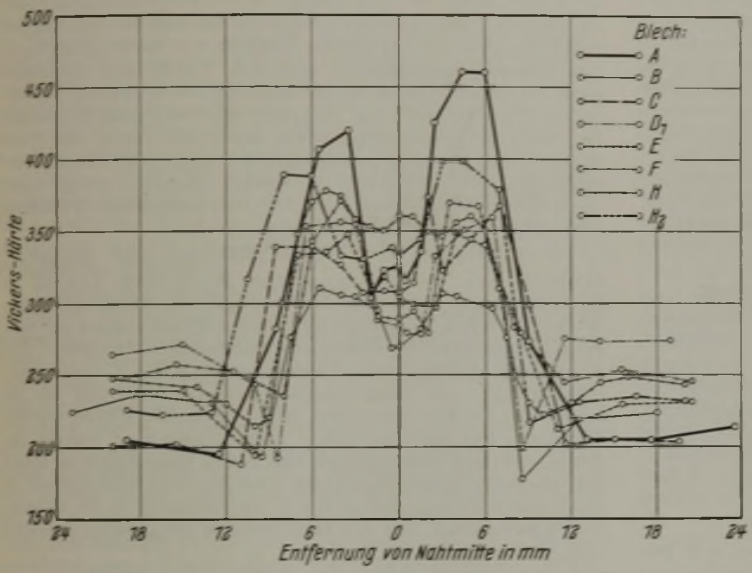

Bild 5. Härteverlauf quer zur Schweißnaht bei Schweißungen mit Chrom-Molybdän-Stahldraht (Mittelwerte).

Zahlentafel 4. Beim Stahl mit rd. 0,27 % C, 1,1 % Mn, 0,75 % Cr und 0,15 % V einhaltbare Festigkeitseigenschaften.

	Streckgrenze mindestens kg/mm²	Zugfestigkeit mindestens kg/mm²
Bleche, auch geschweißt	41	60
Bleche, auch geschweißt, nach Vergütung	72	90
Nahtlose Rohre, auch geschweißt	48	60
Nahtlose Rohre, auch geschweißt, nach Vergütung	72 oder 90	90 oder 110
Stangen bis 150 mm Dmr., Schmiedestücke, zäh vergütet	45	60
Stangen bis 50 mm Dmr., Schmiedestücke, zähhart vergütet	70	90

Zusammenfassung.

Auf der Suche nach einem Stahl, der in Form dünner Bleche und Rohre gut schweißbar ist und nach Vergütung eine Zugfestigkeit von mindestens 90 kg/mm² und eine Streckgrenze von mindestens 72 kg/mm² ergibt, wurden Laboratoriumsschmelzen aus einem Hochfrequenzofen mit 0,25 bis 0,30 % C, 0,3 bis 0,8 % Si, 0,5 bis 1,6 % Mn und 0,25 bis 0,6 % V, zum Teil noch mit 0,5 bis 1 % Cr geprüft. Von diesen Stählen befriedigten nach ihren Festigkeitseigenschaften im geschweißten Zustande ohne und mit Vergütung sowie im Hinblick auf Schweißrißempfindlichkeit und Anlaßsprödigkeit Werkstoffe mit 0,25 % C, 0,3 % Si, 0,6 % Mn, 1 % Cr und 0,25 % V bzw. mit 0,3 % C, 0,4 % Si, 1,2 % Mn, 0,6 % Cr und 0,25 % V. Zum Austausch für den viel verwendeten Stahl mit 0,25 % C, 1 % Cr und 0,20 % Mo wird deshalb ein Werkstoff mit 0,24 bis 0,30 % C, 1,0 bis 1,3 % Mn, 0,6 bis 0,9 % Cr und 0,1 bis 0,2 % V empfohlen, von dem Betriebsschmelzen mit Erfolg untersucht wurden.

Umschau.

Beiträge zur Eisenhüttenchemie.

(Juli bis Dezember 1939.)

1. Einrichtungen und Geräte.

G. W. Kühl[1]) beschreibt ein neues Hydrotimeter mit automatischer Nullpunkteinstellung für die Härtebestimmung des Wassers nach Boutron-Boudet. Das für diesen Zweck bisher vorgeschlagene Gerät hat den Nachteil, daß die jeweilige Einstellung der Seifenlösung auf den Nullpunkt insofern Schwierigkeiten macht, als beim Einfüllen dieser Punkt entweder über- oder unterschritten und erst durch wiederholtes Abtropfen und Wiedernachfüllen endlich die richtige Einstellung erreicht wird. Das hier beschriebene neue Hydrotimeter besteht aus einer flach gehaltenen Vorratsflasche mit einem durchbohrten Halsstück, über das ein Gummiball geschoben ist. Die eigentliche Meßröhre ist mit Hilfe eines Normalschliffes so in das Halsstück eingeführt, daß zufolge einer besonderen Anordnung von Bohrungen nur bei einer ganz bestimmten Stellung der Meßröhre, die durch Uebereinanderfallen zweier schwarzer Punkte gekennzeichnet ist, eine Verbindung zwischen Gummiball und Vorratsflasche besteht. Damit wird bezweckt, daß beim Umlegen des Gerätes, also vor allem beim Transport, keine Seifenlösung in den Gummiball gelangen kann. Bei der üblichen Meßröhrenstellung gelangt die Seifenlösung durch Zusammendrücken des Gummiballs in die Steigröhre, von der aus sie in die Meßröhre überfließt. Der über der Marke stehende Anteil wird beim Loslassen des Balles wieder in die Vorratsflasche zurückgesaugt, so daß das Gerät nun vorschriftsmäßig gefüllt und gebrauchsbereit ist. Die sonstige Handhabung des Gerätes ist die gleiche wie bei den bisher gebräuchlichen Hydrotimetern, nur mit dem Unterschied, daß es nicht notwendig ist, das Abtropfen der Seifenlösung durch Schließen und Oeffnen der seitlichen Oeffnung mit dem

[1]) Chemiker-Ztg. 63 (1939) S. 723.

Finger zu bewirken, da die Ausflußröhre so ausgebildet ist, daß die Lösung stets nur tropfenweise abgegeben wird. Auf diese Weise werden Uebertitrationen, wie sie bei dem alten Hydrotimeter vorkommen, vermieden.

2. Roheisen, Stahl und Sonderstahl.

Die Bestimmung des Kupfers durch Fällung mit Salizylaldoxim wurde von E. Stengel[2]) in reinen Lösungen und im Stahl, insbesondere in Gegenwart von Stahllegierungselementen, überprüft. Von den zur Untersuchung herangezogenen Elementen bewirken nur höhere Nickelgehalte gewisse Störungen, die aber durch Anwendung stärkerer Essigsäurekonzentrationen behoben werden können. Allgemein anwendbare Arbeitsverfahren zur Untersuchung von Eisen und legierten Stählen werden angegeben.

Die von K. Dietrich[3]) veröffentlichte Schnellbestimmung des Chroms und Mangans im Stahl wird kolorimetrisch oder photometrisch durchgeführt und weist eine Vereinfachung der Analysenmethodik durch Anwendung von Ueberchlorsäure als Oxydationsmittel auf. Die Uebertragung der Ueberchlorsäure als Oxydationsmittel für die Zwecke der Kolorimetrie vermeidet Reaktionsstörungen und sichert eine einwandfreie und genaue Bestimmung des Chroms im Stahl. Ein günstiger Faktor ermöglicht die rasche und leichte Auswertung der Meßergebnisse. Beide Bestimmungen, die des Chroms sowie des Mangans, haben dieselben chemischen Vorarbeiten wie bei der titrimetrischen Analyse zur Grundlage. Die Stetigkeit der Färbung bei der Chrom- und Manganbestimmung für eine Dauer von etwa drei Tagen zeigt die Eignung dieser für Reihenuntersuchungen. Die Fehlergrenze für Chrom mit ± 0,03 % des Soll-Wertes und für Mangan mit ± 0,02 % ist denen anderer Ausführungsarten wie der Titration gleich. Beide Bestimmungen sind mit Recht als brauchbar für die Metallkolorimetrie geeignet zu betrachten. Die Bestimmungen beanspruchen eine Zeitdauer von 16 und 10 min.

Die Möglichkeit einer photometrischen Nickelbestimmung auf Grund der blauen Farbe des komplexen Nickel-Ammonium-Ions haben G. H. Ayres und Fr. Smith[4]) untersucht. Die Farbe der Komplexverbindung ist stetig und wird durch Ammoniumsalz nur sehr gering beeinflußt. Bei der Nickelbestimmung in einem Stahl wird das Nickel mit Dimethylglyoxim abgetrennt, der abfiltrierte Niederschlag mit wenig konzentrierter Salpetersäure gelöst und das Nickel in das komplexe Nickel-Ammonium-Ion übergeführt. Bestimmbare Mengen Kobalt müssen zuvor abgeschieden werden. Das Verfahren ist einfach und schnell.

Nach einem kurzen Ueberblick über die maßanalytischen Verfahren zur Bestimmung des Titans beschreibt Chr. Winterstein[5]) ein volumetrisches Verfahren, bei dem die Reduktion mit flüssigem Zinkamalgam in einem besonderen Reduktor vorgenommen wird und die Titration des Trichlorids in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid und Rhodansalz als Indikator erfolgt. Das Verfahren ist sowohl bei Titanerz als auch Ferrotitan rasch ausführbar und gibt ausgezeichnete Werte.

Vom Ferrotitan löst man 1 g in einer Platinschale vorsichtig mit Salpetersäure und Flußsäure. Danach gibt man etwa 40 cm³ Schwefelsäure (1 + 1) zu und dampft im Luftbad ein bis zum Rauchen. Nach dem Aufnehmen mit Wasser filtriert man vom Ungelösten ab und schließt diesen Rückstand mit Pyrosulfat auf. Die salzsaure Lösung der Schmelze vereinigt man mit der Hauptlösung. Nun fällt man mit Natronlauge, filtriert die Hydroxyde ab, löst sie in etwa 60 cm³ Salzsäure (1,12) und füllt die Lösung zu 250 cm³ auf. Je 100 cm³ der salzsauren Titanlösung, entsprechend 0,4 g Einwaage, werden in den Induktor gebracht und durch 5 bis 6 min langes, kräftiges Schütteln mit etwa 200 g flüssigem Zinkamalgam reduziert. Die violette Lösung läßt man in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Erlenmeyerkolben fließen, in dem dann sogleich mit Eisenchloridlösung und Rhodankalium als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung titriert wird.

Weiterhin berichtet Winterstein kurz über Fehlermöglichkeiten bei der gewichtsanalytischen Titanbestimmung mit Kupferron und auch über Versuche, Niob nach ähnlichem Verfahren titrimetrisch zu bestimmen. Auf Grund der beim Titan gesammelten Erfahrungen wird vermutet, daß die Ursache für das Scheitern aller bisherigen Versuche, zu einer einwandfreien volumetrischen Niobbestimmung zu gelangen, in der Bildung kolloider Lösungen zu suchen ist, die sich nur unvollkommen reduzieren lassen.

H. Fucke und J. Daubländer[6]) beschreiben zwei Arbeitsweisen zur Bestimmung und Trennung von Niob und Tantal im Stahl durch Fällung mit Phenylarsinsäure oder Natriumbikarbonat unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Die eine Arbeitsweise beruht auf der Fällung des Tantals in wasserstoffsuperoxydhaltiger schwefelsaurer Lösung mit Phenylarsinsäure, wobei Niob in Lösung bleibt, aus der es nach Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds mit Phenylarsinsäure gefällt wird. Bei der zweiten Arbeitsweise werden die Erdsäuren in wasserstoffsuperoxydhaltiger schwefelsaurer Lösung mit Natriumbikarbonat getrennt, wobei zunächst Tantal ausfällt und Niob mit Schwefelsäure im Filtrat abgeschieden wird. Schließlich wird noch ein Verfahren zur gemeinsamen Abscheidung von Tantal und Niob im Stahl unter gleichzeitiger Bestimmung des Siliziums angegeben. Hierbei wird ebenfalls Phenylarsinsäure als Fällungsmittel für Tantal und Niob verwendet, die Kieselsäure nach einem Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat abgeraucht.

K. Brüning, K. Meier und H. Wirtz[7]) geben ein Verfahren an, das eine quantitative und reine Abscheidung von Tantal und Niob gewährleistet und zur Bestimmung von Tantal und Niob in Ferrotantal, Ferroniob und Ferrotantalniob anwendbar ist. Die Summe der Oxyde wird durch Lösen der Legierung mit verdünnter Salpetersäure oder durch Aufschluß mit Kaliumbisulfat oder einem Gemisch von Natriumsuperoxyd und Natriumkaliumkarbonat bestimmt. Die Fällung und Reinigung der Oxyde wird durch Behandlung des erhaltenen Niederschlages mit Salzsäure und Perhydrol, die Gewinnung der bei der Reinigung in Lösung gegangenen Reste von Tantal und Niob durch Abdampfen und Abstumpfen der salzsauren Filtrate vorgenommen. Die Trennung der beiden Elemente erfolgt nach einem Kristallisationsverfahren. Das hier beschriebene Verfahren wird mit gutem Erfolg angewendet.

O. Schließmann[8]) lieferte Beiträge zur spektralanalytischen Bestimmung von Niob und Tantal in hochlegierten Stählen. Hierin wurde die Bestimmung von Niob und Tantal in hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen auf dem Wege der technischen Emissionsspektralanalyse überprüft. Zur Anwendung gelangten ein Einprismen-Fuess-Quarz- und -Glasspektrograph. Die bestgeeigneten Nachweislinien und die im Bogen und Funken erreichbare Nachweisempfindlichkeit wurden dargelegt. Für die quantitative Bestimmung wird jeweilig ein Arbeitsverfahren vorgeschlagen und dessen Genauigkeit an Hand der erhaltenen Betriebsergebnisse erörtert. Für Niob umfaßt es das Konzentrationsgebiet ab 0,1 %, für Tantal ist es für Gehalte ab 1 % anwendbar. Die Gesamtdauer einer Bestimmung erstreckt sich auf etwa 2 bis 3 h.

3. Erze, Schlacken, Zuschläge, feuerfeste Stoffe u. a. m.

Nach einer Mitteilung von Ch. A. Peters, M. M. Mac Masters und Ch. L. French[9]) eignet sich Wasserstoffperoxyd besser als Permanganat zur Oxydation des Eisens bei der kolorimetrischen Bestimmung des Eisens mit Thiozyanat. Die rote Farbe bleibt, je nach der Menge des angewandten Peroxyds, mehrere Minuten lang beständig; die verblichene Farbe kann gegebenenfalls durch Zugabe weiteren Peroxyds wiederhergestellt werden. Eine zu große Menge Peroxyd kann eine gelbliche Zwischenfarbe verursachen.

Gr. Balanescu und M. D. Motzoc[10]) befaßten sich mit der Bestimmung von Aluminium mit o-Oxychinolin in Gegenwart von Eisen und Phosphorsäure. Bekanntlich gibt es eine ganze Reihe von Trennungsverfahren genannter Elemente. Die einfachsten dieser bestehen darin, daß man das Gemisch von Eisen und Aluminium mit Natronlauge, Kalilauge oder Natriumperoxyd behandelt. Dabei wird das Eisen als Ferrihydroxyd gefällt, und das Aluminium geht als Aluminat in Lösung. Nach der Abtrennung des Eisens bestimmt man im Filtrat das Aluminium entweder als Phosphat oder als Aluminiumoxyd oder mit o-Oxychinolin. Diese an sich einfachen Verfahren haben alle einen grundsätzlichen Fehler; nämlich die Abtrennung des Aluminiums ist unter den gegebenen Bedingungen nicht vollständig. Man erhält immer zu niedrige Ergebnisse, weil ein kleiner Teil des Aluminiums durch das Ferrihydroxyd zurückgehalten wird. Nach den von Balanescu und Motzoc gemachten Feststellungen läßt sich der Fehler durch eine doppelte Fällung nicht vermeiden; die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Verringerung des negativen Fehlers nicht ausreicht, um diese Mehrarbeit zu rechtfertigen. Es wurde dann das Ziel zu erreichen versucht,

[2]) Techn. Mitt. Krupp, A: Forsch.-Ber., 2 (1939) S. 87/92.
[3]) Metallwirtsch. 18 (1939) S. 811/13.
[4]) Industr. Engng. Chem., Anal. ed., 11 (1939) S. 365/67.
[5]) Z. anal. Chem. 117 (1939) S. 81/91.
[6]) Techn. Mitt. Krupp, A: Forsch.-Ber., 2 (1939) S. 174/78.
[7]) Metall u. Erz 36 (1939) S. 551/54.
[8]) Techn. Mitt. Krupp, A: Forsch.-Ber., 2 (1939) S. 185/90.
[9]) Industr. Engng. Chem., Anal. ed., 11 (1939) S. 502/03.
[10]) Z. anal. Chem. 118 (1939) S. 18/26.

indem man dem Gemisch der Chloride ein Anion zusetzt, das einerseits imstande sein sollte, die durch das Ferrihydroxyd zurückgehaltenen Aluminat-Anionen zu verdrängen und das anderseits die anschließende Bestimmung des Aluminiums nicht hindern sollte. Hierbei wurde hauptsächlich an das Phosphat-Anion gedacht, weil es eine hohe Wertigkeit hat und weil es dem Ferrihydroxyd gegenüber eine größere Affinität hat als das Aluminat-Ion. Eine Reihe von Bestimmungen, die an Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Eisen, Aluminium und Phosphor angestellt wurden, lassen ersehen, daß die Ergebnisse bei Aluminiummengen unter 5 mg sehr stark von den anwesenden Mengen Eisen und Phosphor abhängen. Für eine gleichbleibende Menge Aluminium vergrößert sich der negative Fehler mit der Menge des anwesenden Eisens, denn es findet ein Zurückhalten des Aluminiums im Niederschlag statt, das um so mehr Bedeutung gewinnt, je größer das Verhältnis Eisen zu Aluminium ist. Für eine gleichbleibende Menge Aluminium und eine bestimmte Eisenmenge hängt das Ergebnis von der Menge der anwesenden Phosphorsäure ab; bei Zunahme der Phosphorsäuremenge wird der negative Fehler kleiner, die Unterschiede werden sogar positiv; das Phosphat-Ion verdrängt das in der Lösung befindliche Aluminat-Ion. Für Aluminiummengen, die größer sind als 5 mg, sind die Ergebnisse besser, denn sie werden nur in geringem Maß durch die Veränderung der anwesenden Mengen Eisen und Phosphorsäure beeinflußt. Man erhält richtige Ergebnisse, unabhängig von der anwesenden Aluminiummenge, wenn das Verhältnis Eisen zu Phosphorpentoxyd annähernd = 2 ist. Zusammengefaßt zeigt die vorliegende Untersuchung, daß die Trennung des Aluminiums von Eisen durch Behandlung mit Alkali nicht vollständig ist und man stets zu niedrige Werte bei der Aluminiumbestimmung erhält, da dieses teilweise durch das Ferrihydroxyd zurückgehalten wird. Die quantitative Trennung ist möglich, wenn die das Eisen und Aluminium enthaltende Lösung auch eine bestimmte Menge Phosphat-Ion enthält.

In einem Beitrag zur Kenntnis des Chromerzes teilen F. Caesar und K. Konopicky[11]) mit, daß die Eisenoxydulbestimmung im Chromerz oder in der Chromschlacke sich durch Lösen in konzentrierter Phosphorsäure unter Luftabschluß in einem Gold- oder Glasgefäß und nachfolgender Titration mit Kaliumpermanganat ausführen läßt. 0,2 g feinst geriebenes Chromerz wird in einem breiten Reagensglas mit etwa 15 bis 20 cm³ Phosphorsäure (1,92) versetzt und unter dauerndem Ueberleiten eines sauerstoffreinen Kohlensäurestromes im Luftbad auf 300 bis 320° erhitzt. Nach kurzer Zeit ist die Lösung klar; sie ist braungrün gefärbt und geht beim Erkalten in reines Grün über. Nach dem Erkalten ist die Lösung sirupartig. Sie wird mit luftfrei ausgekochtem Wasser aufgenommen, gegebenenfalls unter Zusatz von wenig Schwefelsäure. Zum Titrieren mit Permanganatlösung wird dann die Lösung mit ausgekochtem Wasser auf etwa 500 cm³ verdünnt. Die Dauer der Untersuchung beträgt 20 bis 30 min.

Das allgemein verbreitete Volhardsche Verfahren zur Bestimmung des Chlorid-Ions mit Silbernitrat hat den Fehler, daß die Rosafärbung des Indikators bald verschwindet, wodurch die Titration unsicher wird. Die Ursache liegt in der großen Löslichkeit des Chlorsilbers. J. Bitskei[12]) änderte das Verfahren in zweierlei Weise ab. Zunächst durch Anwendung einer Schutzlösung zum Schutze des Chlorsilberniederschlages. Das Lösungsmittel dieser Lösung darf mit Wasser nicht mischbar und der gelöste Stoff muß ein in Wasser unlöslicher, möglichst ein kennzeichnend organischer Körper sein. Für diesen Zweck eignet sich eine Lösung von je 4 g Thymol in 100 cm³ Aether oder Amylalkohol. Die zu bestimmende Chloridlösung wird mit 10 cm³ einer dieser Lösungen versetzt und unter ständigem Umrühren titriert. Oder aber die Verhinderung der Adsorption von Silber-Ionen wird durch Anwendung von kristallisiertem Ammoniumnitrat erreicht. Die mit Salpetersäure angesäuerte Chloridlösung wird mit 2 g kristallisiertem Ammoniumnitrat und dann unter ständigem Umrühren mit einem Ueberschuß an Silbernitrat versetzt. Nach weiterem 4 bis 5 min langen Rühren werden Niederschlag und Flüssigkeit voneinander getrennt, und in der letzten wird der Ueberschuß an Silbernitrat zurücktitriert. Diese Art der Zurückdrängung der Adsorption kann auch bei der gewichtsanalytischen Bestimmung verwendet werden. Man verfährt genau so wie bei der Titration nach Ammoniumnitratzusatz, nur muß der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, getrocknet oder geglüht werden, wie es bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Chlorid-Ions üblich ist.

Für die Praxis ist das titrimetrische Verfahren der Fluorbestimmung nach A. Greeff[13]) wegen der raschen und verhältnismäßig einfachen Art seiner Durchführung anderen Verfahren vorzuziehen. Dieses Titrationsverfahren beruht auf der Bildung von Eisenkryolith beim Zutropfen einer Ferrichloridlösung zu einer neutralen Alkalifluoridlösung, wobei als Indikator für den Ueberschuß an Ferrichlorid Kaliumrhodanid dient. Da diese titrimetrische Fluorbestimmung einerseits anderen Verfahren gegenüber den Vorzug der einfachen und raschen Durchführung hat, anderseits aber bei der Analyse von Kryolith Unsicherheit darüber besteht, wie weit die Adsorption von Ferrichlorid durch die Kieselsäure zu hohe Fluorwerte verursacht, prüfte H. Spielhaczek[14]) diese Frage durch Vergleichsanalysen nach. Dabei wurde festgestellt, daß die Kieselsäure tatsächlich Titerflüssigkeit adsorbiert. Wird die Kieselsäuremenge beim Aufschluß niedrig gehalten, so ist der Mehrverbrauch an Eisenchloridlösung verhältnismäßig gering, und es werden technisch noch brauchbare Analysenwerte erhalten. Diese Fehlerquelle kann man auf einfache Weise dadurch ausschalten, daß man die zu titrierende Lösung vorher durch Filtration von der ausgeschiedenen Kieselsäure befreit.

Nach Untersuchungen von W. Spengler[15]) über die Phosphorsäurebestimmung in Thomasmehl ergibt die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure nach dem Molybdatverfahren unter Berücksichtigung des Volumens des Gipsniederschlages gute Werte. Die Werte, die man nach dem Zitrat-Magnesia-Verfahren erhält, sind niedriger und streuen zum Teil erheblich. Bei Nichtberücksichtigung des Volumens des Gipsniederschlages kann man aber durch Fehlerausgleich einigermaßen brauchbare Ergebnisse erlangen.

Die Bestimmung der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure kann ohne Abscheidung der Kieselsäure sehr gut nach dem Molybdatverfahren ausgeführt werden. Das Eisenzitratverfahren gibt ebenfalls rasch gute Werte; dagegen sollte das umständlichere Salzsäureverfahren mit Abscheidung der Kieselsäure durch das Molybdatverfahren ersetzt werden. Das Volumen des in Zitronensäure unlöslichen Rückstandes kann unberücksichtigt bleiben.

Was in der vorhergehenden Abhandlung im allgemeinen über die Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasmehl gesagt worden ist, gilt nach weiteren Untersuchungen von W. Spengler[16]) entsprechend auch für die Phosphorsäurebestimmung in Superphosphat. Hervorragende Genauigkeit weisen die mit dem Molybdatverfahren erhaltenen Ergebnisse auf. Auch das Zitrat-Magnesia-Verfahren liefert meist recht brauchbare Werte. Dieser Umstand ist aber nur einem Fehlerausgleich zuzuschreiben, der im vorliegenden Fall allerdings geeignet ist, dieses Verfahren zur Untersuchung der Superphosphate auch weiterhin der Praxis empfehlenswert erscheinen zu lassen.

4. Metalle und Metallegierungen.

Bei den allgemein üblichen Verfahren zur Fällung des Zinns erhält man einen pulverförmigen oder flockigen schweren Niederschlag von Zinnsäure, der weder gut filtrierbar noch leicht auswaschbar ist. Nach Versuchen von T. Krokowski[17]) läßt sich Zinn aus stark alkalischer Lösung vorteilhaft bei einer Temperatur von über 30° mit Bromwasser fällen. Der Niederschlag entspricht in seinen Eigenschaften der α-Zinnsäure. Er ist zwar gallertartig, läßt sich aber ganz gut filtrieren und auswaschen. Das Verfahren eignet sich auch zur Fällung des Zinns aus einer Lösung, die geringe Mengen von Oxalsäure enthält; bei Gegenwart größerer Mengen Oxalsäure gibt das Verfahren zu niedrige Werte. Zur Trennung des Zinns von Antimon eignet sich das Verfahren infolge des starken Okklusionsvermögens der Zinnsäure nicht.

5. Brennstoffe, Gase, Oele u. a. m.

A. Seuthe[18]) bringt eine Ergänzung zu seinem unlängst[19]) veröffentlichten Bericht über die Bestimmung des Schwefels in festen Brennstoffen und im Schwefelkies durch Verbrennung im Sauerstoffstrom. Bei der Anwendung dieses Verfahrens an den verschiedensten Kohlensorten lagen die Ergebnisse bei vereinzelten Kohlenproben höher als nach dem Eschkaverfahren, während bei der Schwefelbestimmung im Koks immer übereinstimmende Werte erzielt wurden. Die Untersuchung ergab, daß die Mehrbefunde auf den Gehalt der Kohlenproben an Natriumchlorid zurückzuführen sind, dessen Chlorgehalt sich schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur unter Bildung von Chlorwasserstoff verflüchtigt und von der Wasserstoffsuperoxydlösung absorbiert wird. Die gebildete Salzsäure titriert man dann als Schwefelsäure und findet entsprechend dem

[11]) Ber. dtsch. keram. Ges. 20 (1939) S. 362/66.
[12]) Z. anal. Chem. 118 (1939) S. 164/69.
[13]) Ber. dtsch. chem. Ges. 46 (1913) S. 2511/13.
[14]) Z. anal. Chem. 118 (1939) S. 161/64.
[15]) Z. anal. Chem. 117 (1939) S. 161/68.
[16]) Z. anal. Chem. 117 (1939) S. 169/76.
[17]) Z. anal. Chem. 117 (1939) S. 105/09.
[18]) Glückauf 75 (1939) S. 909.

Aequivalentgewicht etwa die Hälfte des vorliegenden Chlorgehaltes als Schwefel zuviel. Zur Vermeidung dieses Fehlers schließt Seuthe dem Verbrennungsverfahren eine Chlortitration an. Hierzu kocht man nach Beendigung der Schwefelbestimmung die austitrierte Wasserstoffsuperoxydlösung in einem Becherglas einige Minuten lang bis zur Zerstörung des Indikators aus. Dann kühlt man ab, säuert mit Salpetersäure an und setzt $\frac{1}{20}$-n-Silbernitratlösung hinzu. Nach Zugabe von Ferriammoniumsulfatlösung als Indikator nimmt man den Ueberschuß von Silbernitratlösung mit $\frac{1}{20}$-n-Ammoniumrhodanidlösung zurück. Der Unterschied zwischen vorgelegter und zurücktitrierter Lösung entspricht dem Chlorgehalt der Probe und ist von der Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{20}$-n-Natronlauge, die man für die Schwefelsäuretitration verbraucht hat, abzuziehen. Das Verbrennungsverfahren mit anschließender Chlortitration eignet sich auch sehr gut zur schnellen quantitativen Chlorbestimmung, die jetzt in etwa 20 min ausgeführt werden kann, während bisher hierzu die Kohlenprobe mit Eschkamischung aufgeschlossen werden mußte.

Der Zweck einer von W. Mantel und W. Schreiber[20]) über die Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen und Koksen auf dem Wege der Reduktion mit anschließendem analytischen Schnellverfahren angestellten Untersuchung war, Wege zu finden, die mit einem im Vergleich zur Eschkabestimmung geringen Zeitaufwand eine Bestimmung des Brennstoffschwefels durch Reduktion und nicht durch Oxydation ermöglichen. Die Proben werden mit einer brauchbar befundenen Vergasungsmischung im Silitstabofen vergast. Die Vergasung ist thermisch geregelt. Der gesamte Schwefel wird jodometrisch erfaßt. Die neue Arbeitsweise erlaubt mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,03 % den Gesamtschwefel in sämtlichen Kohlen und Koksen in 20 bis 30 min zu erfassen.

H. Möller und K. Leschewski[21]) befaßten sich mit der Anlagerung von Kohlenoxyd an Verbindungen des einwertigen Kupfers. Hiernach ist die Art des Halogens im Halogenidrest der Kupferverbindung bestimmend für die Fähigkeit, Kohlenoxyd aufzunehmen. Von geringerer Bedeutung ist die Art des Komplexes. So nehmen z. B. Kuprochloridkomplexe Kohlenoxyd besser auf als Kuprojodidkomplexe. Auch wässerige Suspensionen von Kuprochlorid vermögen Kohlenoxyd besser aufzunehmen als die der anderen Kuprohalogenide. Bemerkenswert ist, daß die Reaktionsfähigkeit der anionischen Kuprokomplexverbindungen gegenüber Sauerstoff geringer ist als gegenüber Kohlenoxyd, so daß aus dem Gemisch beider Gase (Knallgas) vorzugsweise Kohlenoxyd aufgenommen wird. Bei den Kuprokomplexverbindungen mit kationischem Kupfer, von denen hauptsächlich die wässerigen Lösungen ihrer Kuproamminhalogenide näher untersucht wurden, sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Kuprohalogeniden bezüglich der Kohlenoxydaufnahme weitgehend ausgeglichen. Die Kuproamminsalzlösungen sind gegen Sauerstoff im Gegensatz zu den anionischen Kuprosalzlösungen sehr empfindlich. Aus Kohlenoxyd-Knallgas-Gemischen wird vorzugsweise Sauerstoff aufgenommen. Jedoch verläuft die Absorption von reinem Sauerstoff in Kuproamminsalzlösung, obgleich ihr der auf Hauptvalenzbetätigung beruhende Vorgang der Oxydation von Kupro- zu Kuprisalz zugrunde liegt, bedeutend langsamer als die Absorption von reinem Kohlenoxyd, die durch Nebenvalenzbetätigung zustande kommt.

Als Laboratoriumsvorschrift VIII veröffentlicht der Kokereiausschuß[22]) die Untersuchung von Ammoniakwasser (Gaswasser). Die Vorschrift umfaßt die Bestimmung von Gesamtammoniak, von flüchtigem, d. h. schwach gebundenem und freiem Ammoniak, von fixem, d. h. fest gebundenem Ammoniak, von Gesamtschwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure, Rhodanwasserstoff, Kohlensäure, Chlor, Ferrozyanwasserstoff und Zyan. Die Bestimmungen sind auf verdünntes Ammoniakwasser abgestellt. Bei konzentriertem Ammoniakwasser wird eine bestimmte eingewogene Menge in einem Meßkolben mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Einzelbestimmungen werden sodann mit aliquoten Mengen durchgeführt.

Die Laboratoriumsvorschrift X des gleichen Ausschusses[23]) befaßt sich mit der Bestimmung der Chloride in Kohlenwasch-, Tropf-, Sicker- und Grubenwässern. Der Zweck dieser Untersuchung ist der Verfolg des Salzgehaltes der umlaufenden Wässer bei der Aufbereitungsanlage, die Feststellung des Salzgehaltes von Kohlentropfwässern usw. Die Titration des Chlors erfolgt mit Silbernitratlösung unter Verwendung einer Kaliumchromatlösung als Indikator oder unter Verwendung des Adsorptionsindikators Fluorescein. Die Titration gelingt nur in neutralen oder ganz schwach alkalischen Wässern. Sauer reagierende Wässer müssen darum zuvor mit Sodalösung, alkalisch reagierende Wässer mit Salpetersäure neutralisiert werden; eisenhaltige und bariumhaltige Wässer müssen durch Vorbehandlungen von Eisen oder Barium befreit werden; freier Schwefelwasserstoff wird durch Kochen entfernt, Sulfite und Sulfide werden durch tropfenweisen Zusatz von Kaliumpermanganat zerstört; stark gefärbte Wässer werden mit wenig Permanganat zwecks Zerstörung der organischen Stoffe gekocht. Zu beachten ist, daß die Vorbereitung der Wässer mit chloridfreien Reagenzien erfolgen muß.

Als Laboratoriumsvorschrift XI veröffentlicht der Kokereiausschuß[24]) dann weiter die Untersuchung der technischen Schwefelsäure. Der Zweck dieser Untersuchung ist die Feststellung, ob eine technische Schwefelsäure zur Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak geeignet ist. Die Vorschrift sieht die Gehaltsbestimmung und die Bestimmung der Verunreinigungen vor. Die Gehaltsbestimmung der Säure erfolgt mit einem Aräometer nach Baumé, die des spezifischen Gewichts mittels einer Spindel oder mit Hilfe der Mohrschen Waage; die Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes erfolgt durch Titration mit n-Natronlauge bei Verwendung von Methylorange als Indikator. Die Untersuchung der Verunreinigungen umfaßt die Bestimmung der Nitrose, die Bestimmung von Arsen, von Blei, von Eisen, von Kupfer, Kadmium, Tonerde, Zink und des Glührückstandes.

Als Laboratoriumsvorschrift XII endlich veröffentlicht der Kokereiausschuß[25]) die Untersuchung von gebranntem Kalk. Zweck dieser Untersuchung ist die Eignungsprüfung genannten Stoffes für die Verarbeitung von Gaswasser. Die Vorschrift umfaßt die Aufbereitung der Probe und die Bestimmung des Aetzkalkes. Letzte wird titrimetrisch mit n-Salzsäure oder durch Destillation unter Zusatz von Ammoniumchlorid, Vorlage von n-Schwefelsäure und Rücknahme der unverbrauchten Schwefelsäure mit n-Natronlauge ausgeführt. *A. Stadeler.*

[19]) Glückauf 75 (1939) S. 409/11; vgl. Stahl u. Eisen 59 (1939) S. 1385.
[20]) Glückauf 75 (1939) S. 929/36.
[21]) Z. anorg. allg. Chem. 243 (1939) S. 185/208.
[22]) Glückauf 75 (1939) S. 861/62.
[23]) Glückauf 75 (1939) S. 874/75.
[24]) Glückauf 75 (1939) S. 875/76.
[25]) Glückauf 75 (1939) S. 876/77.

100. Geburtstag von August Haarmann.

Durch harte Arbeit im Bergbau unter Tage erwarb sich Haarmann die Mittel, die Gewerbeakademie in Berlin zu besuchen. Eine ihm dort nach beendetem Studium angebotene Assistentenstelle schlug er aus und begann als Puddler mit einem Tagelohn von 17 Silbergroschen seine Tätigkeit in der Eisenindustrie. Nach seinen Wanderjahren kam er 1872 nach Osnabrück, wo er die Leitung des Osnabrücker Stahlwerks, des Tochterwerks der Georgs-Marien-Hütte, übernahm, das das von dieser erblasene Bessemer-Roheisen in Stahl umwandelte. Die Aussichten des Osnabrücker Werkes waren durchaus zufriedenstellend, bis durch die Erfindung und Einführung des Thomasverfahrens seine Stellung stark erschüttert wurde. In dieser kritischen Lage bewährte sich Haarmann als wirklicher Führer, der mit Umsicht und Weitblick die notwendigen Maßnahmen ergriff, um die Schwierigkeiten der veränderten Wettbewerbsverhältnisse nach Möglichkeit auszugleichen. Haarmann suchte und fand für sein Werk lohnende Arbeit in der Herstellung mannigfaltiger Erzeugnisse hervorragender Güte; vor allem bevorzugte er die Elemente des Straßenbahn- und Eisenbahnoberbaues, die er maßgebend verbesserte und ausgestaltete. In zahlreichen Aufsätzen und Vorträgen warb er dafür und ließ darüber auch ein umfassendes dreibändiges Werk „Das Eisenbahn-Geleise" (Leipzig 1891 bis 1902) erscheinen. Mit welcher Eindringlichkeit er die Aufgabe, die er sich selbst gestellt hatte, verfolgte, belegt wohl eindeutig seine Sammlung der Oberbauweisen aller Kulturländer. Aus dieser Sammlung entstand nach und nach das „Osnabrücker Gleismuseum", das heute mit dem Verkehrsmuseum in Berlin verbunden ist. Durch diese Bestrebungen wurde Haarmann zu einem

Pionier der Verwendung von Stahl beim Eisenbahnoberbau, wofür ihm die gesamte deutsche Eisenindustrie zu Dank verpflichtet ist. Daher verlieh ihm auch der Verein Deutscher Eisenhüttenleute im Jahre 1907 die Carl-Lueg-Denkmünze und reihte ihn damit in die Ehrengalerie hervorragender Eisenhüttenleute ein. Seiner gedenken wir am 4. August 1940, dem Tage, an dem er vor hundert Jahren in Blankenstein a. d. Ruhr geboren wurde, in besonderer Verehrung. — August Haarmann starb am 7. August 1913 zu Osnabrück.

Aus Fachvereinen.

American Society for Metals.

(21. Hauptversammlung vom 23. bis 27. Oktober 1939 in Chicago. — Fortsetzung von Seite 664.)

Die erhöhte Beachtung, die auch im Ausland dem Verhalten der Stähle bei tiefen Temperaturen entgegengebracht wird, erkennt man aus einem Bericht von T. N. Armstrong und A. P. Gagnebin über

Kerbschlagzähigkeit einiger niedriglegierter Nickelstähle bei Temperaturen bis zu —130°.

Die Versuche wurden mit einem Charpy-Kerbschlaghammer (30 mkg) durchgeführt, indem die Proben in einem Kältebad vorgekühlt, innerhalb 2 s auf die Schabotte des Hammers gebracht und geschlagen wurden[1]). Als Kältebad wurde bis —75° ein Gemisch von Trockeneis (feste Kohlensäure) in Alkohol, für tiefere Temperaturen Petroläther benutzt, der in flüssiger Luft unter Beachtung von Vorsichtsmaßnahmen abgekühlt worden war. Die Kerbschlagproben hatten Rundkerb (internationale kleine Normprobe: 10 × 10 × 55 mm³, Kerbtiefe 5 mm, Kerbdmr. 2 mm) sowie Spitzkerb (Probe der American Society for Testing Materials: 10 × 10 × 55 mm³, Kerb 45°, 2 mm tief).

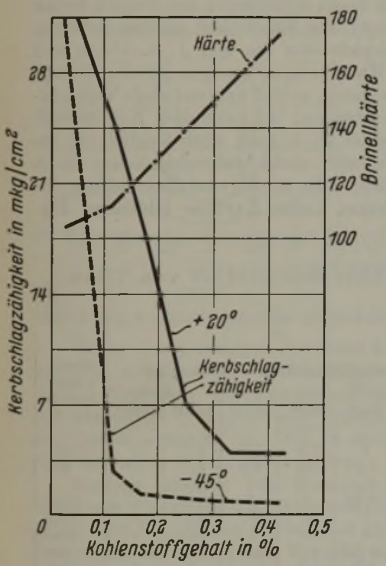

Bild 1. Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf Härte und Kerbschlagzähigkeit von unlegiertem Stahl bei +20 und —45°.

Um den Einfluß von Kohlenstoff in normalgeglühtem unlegierten Stahl festzustellen, wurden Hochfrequenzschmelzen mit 0 bis 0,4 % C auf Kerbschlagzähigkeit und Härte geprüft (*Bild 1*). Die Ergebnisse zeigen den großen Einfluß von sehr geringen Kohlenstoffgehalten bei Raumtemperatur und den noch steileren Abfall der Zähigkeit für —45°. Wieweit Alterung die Kerbschlagzähigkeitswerte bei tiefen Temperaturen verschieben kann, wurde nicht untersucht. Ein geringer Gehalt an Kohlenstoff wirkt sich demnach günstig auf die Schlagbeanspruchung von Stählen bei tiefen Temperaturen aus, doch spielt der Verteilungsgrad des Kohlenstoffs im Stahl die größere Rolle. Stähle mit sehr feiner Karbidverteilung, wie sie durch Abschrecken und Anlassen erhalten werden, vertragen einen höheren Kohlenstoffgehalt als Stähle, die nur normalgeglüht wurden.

[1]) Vgl. Pomp, A., A. Krisch und G. Haupt: Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforschg. 21 (1939) S. 219/30 u. 231/41; Arch. Eisenhüttenw. 13 (1939/40) S. 299/308 (Werkstoffaussch. 486).

Der Austausch von Kohlenstoff durch Nickel wirkt sich auf die Kerbschlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen günstig aus. Fünf Schmelzen mit 0,33 bis 0,04 % C und 0 bis 4 % Ni hatten alle nach dem Normalglühen eine Härte von 150 Brinelleinheiten und Kerbschlagzähigkeiten (Probe mit Spitzkerb) bei + 20° von 4 bis 25 mkg/cm² und bei —45° von 0,9 bis 30 mkg/cm².

Da handelsübliche Stähle mit gleicher chemischer Zusammensetzung bei —45° streuende Kerbschlagzähigkeitswerte zeigten, wobei die an Luft abgekühlten Stähle höhere Werte aufwiesen als die in Wasser abgeschreckten, wurde ein Stahl mit 0,19 % C und 2 % Ni, der ein deutliches Streugebiet um —45° hatte, bei 900° normalgeglüht, 3 h bei 650° erhitzt und in Wasser abgeschreckt. Dann wurden Proben dieses Stahles bei 100 bis 540° 1 bis 7,5 h angelassen und bei —45° auf Kerbschlagzähigkeit geprüft. Die Kerbschlagzähigkeit schwankte zwischen 0,8 und 7,2 mkg/cm². Der beste Wert wurde nach 2 h Anlassen auf 200° erhalten.

Nach C. H. Herty jr. und D. L. McBride[2]) wirkt sich der Desoxydationsgrad des Stahles wesentlich auf die Zähigkeit bei tiefen Temperaturen aus. Zur Nachprüfung wurden zwei Hochfrequenzstähle mit 2 % Ni — mit Mangan und Silizium sowie Aluminium desoxydiert — auf Kerbschlagzähigkeit bei + 20° und —45° untersucht (*Zahlentafel 1*). Die mit Silizium beruhigten Stähle geben bei —45° bessere Kerbschlagzähigkeitswerte als unberuhigte Stähle; die mit Aluminium zusätzlich desoxydierten Stähle wiesen die besten Werte auf.

Zahlentafel 1. Einfluß einer Aluminiumdesoxydation auf die Kerbschlagzähigkeit von Nickelstahl.

C	Si	Mn	Ni	Aluminiumzusatz	Kerbschlagzähigkeit[1]) in mkg/cm²			
					geschmiedet		1 h bei 900° normalgeglüht	
%	%	%	%	%	+ 20°	—45°	+ 20°	—45°
0,20	0,12	0,65	2,0	—	13,9	4,6	14,1	4,0
0,19	0,12	0,66	2,1	0,04	13,2	10,9	13,2	9,9

[1]) Probe mit Spitzkerb.

Feinkörniger Stahl zeigt bessere Kerbschlagzähigkeit als grobkörniger, und es scheint, als ob dieser Einfluß der Korngröße bei tieferen Temperaturen eine größere Rolle spielt als bei Raumtemperatur, doch sind auch Ausnahmen gefunden worden. Zur Erklärung dieser Ausnahmen wird darauf hingewiesen, daß die Einflüsse der Karbidverteilung und Desoxydation den Einfluß der Korngröße überdecken können. H. J. French und J. W. Sands[3]) fanden bereits, daß feinkörniger Stahl mit nicht über 0,22 % C und 2 % Ni bis —60° verwendbar ist. Bei Temperaturen bis —100° büßen diese Stähle jedoch einen beträchtlichen Teil der Zähigkeit ein, die sie bei —60° noch zeigen.

Versuche mit Stahlguß mit 0,03 bis 0,18 % C, 0,04 bis 0,40 % Si, 0,22 bis 0,70 % Mn, 0 bis 5,0 % Ni und 0 bis 0,45 % Mo zeigten, daß normalgeglühter und angelassener Stahlguß mit 3,5 bis 4 % Ni sowie 2,8 % Ni und 0,3 % Mo bis —100° gute Kerbschlagzähigkeit hat. Die Annahme liegt nahe, daß Stahlguß in gleicher Weise durch die Desoxydation beeinflußt wird wie Flußstahl. Die Ergebnisse von C. E. Sims und F. B. Dahle[4]) sowie die von A. P. Gagnebin[5]) zeigen jedoch,

[2]) Min. metallurg. Invest. 1934, Bull. Nr. 67, 43 S.; vgl. Trans. Amer. Soc. Met. 23 (1935) S. 113/25; vgl. Stahl u. Eisen 56 (1936) S. 171.

[3]) Properties of Nickel Alloy Steels at Low Temperatures. Nickel Alloy Steels, Sect. V, Data Sheet No. 2, Intern. Nickel Co., Inc., New York City.

[4]) Trans. Amer. Foundrym. Ass. 46 (1938) S. 65/132; vgl. Stahl u. Eisen 59 (1939) S. 711/13.

[5]) Trans. Amer. Foundrym. Ass. 46 (1938) S. 133/62; vgl. Stahl u. Eisen 59 (1939) S. 711/13.

Zahlentafel 2. Einfluß von Aluminium und Nickel auf die Kerbschlagzähigkeit von Stahl von +20 bis —130°

Bezeichnung	C	Mn	Ni	Al[1])	Streckgrenze	Zugfestigkeit	Dehnung (l = 50mm)	Einschnürung	Brinellhärte	Kerbschlagzähigkeit[3]) in mkg/cm² bei					
	%	%	%	%	kg/mm²	kg/mm²	%	%		+ 20°	—18°	—45°	—74°	—100°	—130°
A	0,09	0,57	0,00	0,00	25,3	36,6	45,0	75	95	17,1	9,3	1,6	0,7	—	—
A_1	0,09	0,57	0,00	0,08	27,0	36,2	46,0	78	95	18,0	14,0	1,8	0,8	—	—
B	0,09	0,60	1,97	0,00	32,6	43,4	40,5	74	117	16,3	—	11,8	9,8	2,0	—
B_1	0,09	0,60	1,97	0,08	33,8	44,1	41,5	77	120	16,2	—	15,6	13,0	10,0	4,4
C	0,09	0,62	3,57	0,00	35,2	48,4	38,5	71	133	15,9	—	12,1	10,6	9,1	6,9
C_1	0,09	0,62	3,57	0,08	37,4	68,6	38,0	75	133	16,8	—	15,0	12.9	11,5	9,0
D	0,16	0,60	0,00	0,00	26,5	40,3	42,0	71	106	14,6	6.5	1,1	0,6	—	—
D_1	0,16	0,60	0,00	0,08	27,6	39,8	42,0	71	103	15,7	12,4	3,9	0,8	—	—
E	0,16	0,60	1,99	0,00	32,8	46,6	36,5	70	128	13,9	—	9,0	8,1	0,8	—
E_1	0,16	0,60	1,99	0,08	35,5	47,0	39,5	73	130	15,3	—	12,0	9,8	8,0	4,1
F	0,17	0,60	3,61	0,00	33,4	50,9	36,0	67	140	13,2	—	9,4	7,4	7,1	4,6
F_1	0,17	0,60	3,61	0,08	35,5	52,0	36,5	70	142	14,1	—	11,9	10,6	8,3	7,8
G	0,17	0,60	2,83[2])	0,00	45,5	58,8	28,0	68	176	13,1	—	9,7	8,7	6,9	0,7
G_1	0,17	0,60	2,83[2])	0,08	47,5	57,3	31,5	71	168	13.9	—	11,6	10,1	8,5	8.2

[1]) Alle Proben 0,15 % Si. — [2]) 0,31 % Mo. — [3]) Probe mit Rundkerb.

daß bei der Aluminiumzugabe zum Stahlguß Versprödung durch ein Netz von Sulfiden eintreten kann, das sich an der Korngrenze anhäuft und die Zähigkeit verschlechtert.

Bei sieben Hochfrequenzstahlschmelzen mit 0 bis 3,5 % Ni, die von 60 mm Vierkant auf 50 × 30 mm² heruntergeschmiedet waren, war die eine Hälfte mit Mangan und Silizium, die andere zusätzlich mit 0,08 % Al desoxydiert worden. Alle Proben wurden normalgeglüht und auf 650° angelassen. Die Festigkeitseigenschaften bei Raumtemperatur und die Kerbschlagzähigkeit bis — 130° sind in *Zahlentafel 2* wiedergegeben. Der 2prozentige Nickelstahl blieb mit 0,09 und 0,16 % C zäh und zeigte nach Aluminiumdesoxydation selbst bis — 100° gute Kerbschlagzähigkeitswerte. Der 3,5prozentige Nickelstahl war bei allen Temperaturen bis — 130° zäh, doch lagen die Kerbschlagzähigkeitswerte bei dem Stahl mit 0,09 % C (C_1) etwas besser als bei dem mit 0,17 % C (F_1). Die höchste Kerbschlagzähigkeit hatte ein Stahl (C_1) mit 0,09 % C und 3,5 % Ni, der mit Aluminium desoxydiert war.

Viele Stähle, die sich ohne Kerb bei der Schlagbeanspruchung bei tiefen Temperaturen gut verhalten, sind spröde, sobald Kerbeinflüsse hinzutreten. Nach den Versuchen von Armstrong und Gagnebin gibt der Spitzkerb bessere Unterscheidungsmöglichkeit der Stähle. *Georg Haupt.*

George F. Comstock legte eine Arbeit über den

Einfluß von Titan auf das Gußgefüge und die Kornwachstumstemperatur von Stahl

vor. Stähle mit rd. 0,40 % C und 0,65 % Mn wurden im basischen Induktionsofen mit steigenden Titangehalten bei vorheriger geringer Aluminiumzugabe erschmolzen *(vgl. Zahlentafel 1)*. Die Blöckchen von 8 kg Gewicht wurden längs gespalten und die eine Hälfte nach J. C. W. Humfrey[1]) zur Entwicklung des Gußgefüges geätzt (zunächst mit neutralem Kupferammonchlorid, dann mit Säure und anschließend fein abgeschmirgelt). Der Restblock wurde ausgeschmiedet, wobei der Verschmiedungsgrad jedoch nur knapp dreifach war. Ob normalgeglüht wurde, ist nicht ersichtlich. Die Proben wurden dann 8 h bei 925 bis 1065° mit anschließender Ofenabkühlung geglüht und auf Kornwachstum untersucht; dabei wurde eine Kornvergröberung dann als gegeben angenommen, wenn die Korngröße 5 der Skala der American Society for Testing Materials unterschritten wurde.

Titangehalte von 0,10 bis 0,15 % beeinflußten die Erstarrung der kleinen Blöcke schon so stark, daß die Dendriten fast völlig verschwanden. Das Titan muß nach Ansicht von Comstock jedoch in einer zur Legierung ausreichenden Menge vorhanden sein, da es nur als Desoxydationsmittel auf das Gußgefüge wirkungslos bleibt. Bei Titangehalten über 0,3 % fehlen die Dendriten ganz; dafür tritt Grobkorn auf, wie es aber auch bereits der Stahl Nr. 4 mit 0,105 % Ti zeigt. Bereits E. Valenta und F. Poboril[2]) hatten die Vermeidung von Dendriten bei Titanzusatz durch Versuche erhärtet. Bei den von ihnen vergossenen größeren Blöcken lagen die wirksamen Gehalte jedoch erst bei 0,26 % Ti; ob Aluminium von ihnen zugesetzt wurde, ist nicht bekannt. Die starke Beeinflussung der Dendriten durch Titan steht danach fest.

Wie weit der Zusatz an Aluminium zum Verschwinden der Dendriten beiträgt, ist ungewiß. Sicherlich unterstützt es die Wirkung des Titans dadurch, daß es Sauerstoff bindet, was auch von Comstock betont wird. Er schließt aus seinen Versuchen, daß Aluminium und Zirkon nicht entfernt so stark auf die Dendritenausbildung wirken. Zu einem solchen Urteil waren die untersuchten Gehalte dieser Elemente jedoch viel zu gering, da ihr Zusatz in keinem Falle — auch gemeinsam nicht — die Titanzugabe erreichte, während gleichzeitig mit dem Titan stets noch Aluminium zur Anwendung kam. Bekannt ist z. B. von der Korngröße, daß in Amerika ihre Beeinflussung durch Aluminium für wirksamer angesehen wird als durch Titan. Ohne Zweifel sind auch andere Umstände, wie Ofenart, Schmelzverlauf und Blockgröße, wichtig; das zeigt bereits ein Vergleich der Comstockschen Ergebnisse mit denen von Valenta und Poboril. Wie weit ferner eine Beeinflussung der Dendriten durch Schmelzüberhitzung möglich ist, haben unlängst A. Schöberl und R. Mitsche[3]) nachgewiesen. Jedoch hat diese Frage bei den Comstockschen Untersuchungen keine Rolle gespielt, da die Schmelz- und Gießtemperaturen nur in den Grenzen von 1590 bis 1630° schwankten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Kornwachstumstemperaturen lassen nicht so eindeutig den Einfluß schon geringer Titangehalte erkennen wie die Versuche über das Gußgefüge. Der geringe Verschmiedungsgrad führte keine restlose Zertrümmerung des Gußgefüges herbei, wobei auch das Perlitkorn zum Teil ungleichmäßig blieb. Das Kornwachstum zeigte daher stellenweise sehr große Schwankungen. Erst mit 0,24 % Ti wird die Erhöhung der Kornwachstumstemperatur eindeutig, wobei das schlechte Verhalten von Stahl 6 vielleicht mit seinem hohen Titanabbrand zusammenhängt. Die Ergebnisse anderer Arbeiten zur gleichen Frage, wie beispielsweise die von J. E. Dorn und O. E. Harder[4]) sowie K. A. Malyschew[5]), zeigen jedoch, wie viele Umstände dabei mitwirken können, so daß von nur einer Versuchsreihe keine Klärung zu erwarten ist. Je nach dem Kohlenstoffgehalt des untersuchten Stahles ist es auch noch fraglich, ob die Wirkung allein durch Titan oder nicht wahrscheinlicher durch Titankarbide verursacht wird; dies ist für die Beurteilung des Titans gegenüber den anderen, keine Karbide bildenden Elementen wesentlich.

Zahlentafel 1. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse von G. F. Comstock über den Einfluß von Titan auf die Gefügeausbildung.

1	2	3					4		5	6	7						8
Schmelze	Gießtemperatur °C	Zusammensetzung in %					Zugesetzte Menge in %		Titanabbrand %	Gußgefüge	Korngröße nach 8 h Glühung bei						Kornvergröberung über °C
		C	Si	Mn	Al	Ti	Al	Ti			925°	955°	980°	1010°	1040°	1065°	
1	1630	0,38	0,19	0,63	—	—	0,10	—	—	ausgeprägte, grobe Dendriten	8	8	7/8	7/8	3/7	—	1010
2	1610	0,38	0,37	0,72	0,13	—	0,15	—	—	ausgeprägte Dendriten, langnadelig	7/8	7/8	7/8	4/8	3/7	—	980
3	1610	0,41	0,18	0,66	—	0,105	0,05	0,16	34	Spuren von Dendriten	7/8	7/8	7	7	3/7	—	1010
4	1610	0,38	0,23	0,67	—	0,105	0,10	0,16	34	keine Dendriten, Grobkorn	8	7	7	6/7	4/7	—	1010
5	1590	0,34	0,12	0,62	—	0,12	0,15	0,16	25	sehr feine Spuren von Dendriten	7	7	7	7	6	5	1040
6	1615	0,32	0,27	0,64	—	0,15	0,15	0,33	54	sehr feine Dendriten	7/8	7/8	5/7	4/7	4/7	—	955
7	1615	0,35	0,19	0,64	—	0,24	0,05	0,33	27	keine Dendriten	7/8	7/8	7/8	7	7	7	> 1065
8	1600	0,37	0,31	0,65	—	0,24	0,10	0,33	27	sehr feine Spuren von Dendriten	8	8	8	7/8	7	7/8	> 1065
9	1600	0,40	0,16	0,64	0,11	0,27	0,15	0,33	18	sehr feine Spuren von Dendriten	8	8	8	7/8	7	7	> 1065
10	1590	0,37	0,28	0,71	—	0,30	0,05	0,49	39	feine Spuren von Dendriten	8	8	8	7/8	7	7	> 1065
11	1615	0,41	0,10	0,66	—	0,375	0,05	0,49	24	keine Dendriten, Grobkorn	8	8	8	7/8	7	7	> 1065
12	1600	0,40	0,19	0,65	0,10	0,39	0,10	0,49	20	keine Dendriten, Grobkorn	8	7/8	8	8	7	7	> 1065
13	1610	0,40	0,24	0,67	0,05	0,036 Zr	0,10	0,05 Zr	28	grobe Dendriten, langnadelig	7/8	7/8	7	7	3/6	—	1010
14	1590	0,40	0,14	0,67	—	0,098 Zr	0,075	0,11 Zr	11	grobe Dendriten, kurznadelig	6/7	3/7	2/7	2/6	2/6	—	925

Die Arbeit von Comstock bringt einen wertvollen Beitrag zur Frage des Gußgefüges und des Kornwachstums. Während die Ergebnisse zur Vermeidung von Dendriten durch Titan überzeugend sind, dürfte eine Verallgemeinerung des zweiten Teiles unangebracht sein, da die Versuchsbedingungen und Ergebnisse dazu nicht ausreichen. *Klaus Bischoff.*

In einer Untersuchung über die

Härtbarkeit von Werkzeugstahl

prüfte A. J. Scheid jr. den Einfluß der chemischen Zusammensetzung, Korngröße, Abmessungen und weiterer Umstände, die auf die Abschreckgeschwindigkeit einwirken.

Unter Härtbarkeit wird dabei sowohl die Oberflächenhärte wie die Härtetiefe unter gegebenen Härtebedingungen verstanden. Je nachdem, ob in Wasser, Oel oder Luft abgelöscht wird, ist die Beurteilung der Härtbarkeit eines Stahles verschieden. Bei Wasserablöschung gilt die Härtetiefe und die Kernhärte sowie der Härtebruch als kennzeichnend, während bei Oelhärtung die Oberflächenhärte, Härtetiefe und weniger der Härtebruch maßgebend

[1]) J. Iron Steel Inst. 99 (1919) S. 273/303; vgl. Stahl u. Eisen 40 (1920) S. 550.

[2]) Mém. Congrès int. Fond. Brüssel 1935, S. 209/14.

[3]) Stahl u. Eisen 58 (1938) S. 546/49.

[4]) Trans. Amer. Soc. Met. 26 (1938) S. 106/32; vgl. Stahl u. Eisen 58 (1938) S. 608.

[5]) Metallurg 14 (1939) Nr. 6, S. 30/47; vgl. Stahl u. Eisen 60 (1940) S. 143/44.

sind. Bei Lufthärtung ist die erreichte Oberflächenhärte ausschlaggebend, während die Härtetiefe von geringerer Bedeutung ist, da im allgemeinen mit Durchhärtung gerechnet wird.

Zahlentafel 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle.

Stahl	C %	Si %	Mn %	W %	Cr %	V %
1	1,00	0,25	0,25	—	—	—
2	1,00	0,25	0,35	—	—	—
3	1,00	0,25	0,25	—	—	0,20
4	1,00	0,25	0,25	—	0,20	—
5	1,00	0,25	0,25	—	0,45	—
6	1,20	0,30	0,30	1,00	0,25	—
7	1,30	0,30	0,30	3,25	0,50	—
8	0,50	0,25	0,25	2,25	1,25	0,25
9	0,90	0,30	1,10	0,50	0,50	0,10
10	0,90	0,30	0,60	0,50	1,60	—
11	2,10	1,00	0,30	1,00	10,50	—
12	0,70	0,30	0,30	18,00	4,00	1,25

Die Härtbarkeitsuntersuchungen wurden an Proben mit 76, 51, 38 und 25 mm Dmr. sowie 152, 127, 102 und 76 mm Länge aus Stählen nach *Zahlentafel 1* durchgeführt. Die Proben waren stets aus einer Stange herausgedreht und wurden, bevor auf Härtetemperatur gebracht, 1 h bei 650° geglüht. Die Haltezeiten auf Härtetemperatur waren auf die Durchmesser abgestimmt und betrugen 30, 45, 60 und 90 min. Scheid gibt nicht an, was ihn veranlaßt hat, diese langen Haltezeiten zu wählen. Nach dem Härten wurden die Proben gebrochen und Härtetiefe, Bruchkorngröße und Verlauf der Rockwellhärte über den Querschnitt ermittelt.

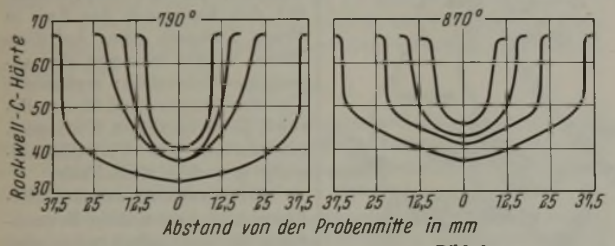

Bild 1. Bild 2.

Bild 1 und 2. Härteverlauf bei Stahl 1 nach Abschrecken in Salzwasser.

Bilder 1 und 2 zeigen für Stahl 1 nach Abschrecken von 790 und 870° in Salzwasser den Einfluß der Abmessung auf den Härteverlauf über den Querschnitt. Während die Oberflächenhärte und Härtetiefe sich nicht sehr ändern, nimmt die Kernhärte mit der Härtetemperatur zu. Wie zu erwarten, ist die Kernhärte bei dem kleinsten Durchmesser höher.

Geringe Zusätze von Mangan, Vanadin, Chrom und Wolfram verändern die Härtetiefe ohne Beeinflussung der Korngröße. Die Kernhärten bleiben fast gleich. Mangan vergrößert die Härtetiefe, ebenso Chrom; Vanadin setzt sie herab. Bei Stahl 6 mit 1% W fällt auf, daß bei 75 mm Probendmr. nur eine Oberflächenhärte von annähernd 60 Rockwell-C-Einheiten erreicht wird, während bei unlegiertem Stahl der gleichen Abmessung über 65 Rockwell-C-Einheiten erhalten werden.

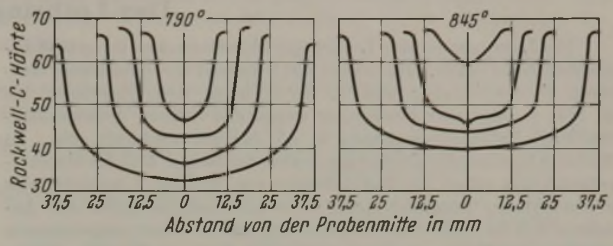

Bild 3. Bild 4.

Bild 3 und 4. Härteverlauf bei Stahl 7 nach Abschrecken in Salzwasser.

Bilder 3 und 4 zeigen den Härteverlauf bei Stahl 7. Bei den ölhärtenden Stählen 8 bis 12 findet fast vollständige Durchhärtung statt. Bei Stahl 8 ist eine hohe Oberflächenhärte nur bei den dünnen Durchmessern zu erreichen. Der verzugsfrei härtende Stahl 9 erreicht fast gleiche Oberflächenhärte bei allen Durchmessern. Lediglich die Kernhärte ist bei 75 mm Dmr. etwas geringer. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei Stahl 10 *(Bilder 5 und 6)*. Der hochchromhaltige Stahl 11 kann luftgehärtet werden. Bei 75 mm Dmr. wird allerdings nur eine Oberflächenhärte von annähernd 53 Rockwell-C-Einheiten erhalten.

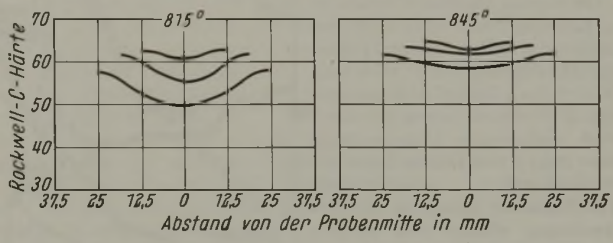

Bild 5. Bild 6.

Bild 5 und 6. Härteverlauf bei Stahl 10 nach Abschrecken in Oel.

Die Proben des Schnellarbeitsstahles (Stahl 12) wurden 45 min bei 590°, dann 45 min bei 870° geglüht und nach 4½ bis 10½ min Halten auf 1290° in Oel abgeschreckt. Ein Anlassen der Proben fand nicht statt, so daß die mitgeteilten Härtewerte kein rechtes Bild ergeben.

Scheid betont die Möglichkeit, aus den von ihm angegebenen Härtbarkeitsarbeiten auf die Anwendbarkeit verschiedener Stahlsorten Rückschlüsse ziehen zu können. Die Feststellung der Härtbarkeit eines Stahles durch Anfertigung von Härtebrüchen bei verschiedenen Härtetemperaturen und -querschnitten ist wohl ein Verfahren, das von den meisten Edelstahlwerken und auch Verbrauchern bereits seit langem mit Erfolg angewendet wird.

Kurt Gebhard.

Patentbericht.

Deutsche Patentanmeldungen[1]).

(Patentblatt Nr. 29 vom 18. Juli 1940.)

Kl. 1 a, Gr. 36, M 134 418. Verfahren zum Zerlegen von Eisenerzen und gegebenenfalls zum Magnetisieren der eisenreichen Bestandteile durch Erhitzen des Erzes im Drehrohrofen od. dgl. Metallgesellschaft, A.-G., Frankfurt a. M.

Kl. 7 a, Gr. 27/04, D 77 259. Walzgutüberhebetisch, insbesondere für Fein- und Mittelblechwalzwerke. Erf.: Helmut Roth, Duisburg. Anm.: Demag, A.-G., Duisburg.

Kl. 7 b, Gr. 4/30, K 149 023. Hartmetallziehdorn, bei dem ein Hartmetallring auf einem Stahlschaft befestigt ist. Fried. Krupp A.-G., Essen.

Kl. 7 b, Gr. 10/50, R 105 087; Zus. z. Anm. R 99 593. Vorrichtung zur Herstellung einendig geschlossener Hohlkörper durch Pressen aus einem in die Matrize eingelegten Block. Erf.: Dipl.-Ing. Fritz Kühna, Düsseldorf. Anm.: Rheinmetall-Borsig, A.-G., Berlin.

Kl. 18 b, Gr. 13, G 97 946. Verfahren zur Herstellung hochwertiger Stähle. Wilhelm Grundhöfer, Krefeld.

Kl. 18 d, Gr. 2/70, B 189 215. Stahl für Schlagbohrer. Erf.: Dr. Max Schmidt, Düsseldorf-Oberkassel. Anm.: Gebr. Böhler & Co., A.-G., Wien.

[1]) Die Anmeldungen liegen von dem angegebenen Tage an während dreier Monate für jedermann zur Einsicht und Einsprucherhebung im Patentamt zu Berlin aus.

Deutsche Gebrauchsmuster-Eintragungen.

(Patentblatt Nr. 29 vom 18. Juli 1940.)

Kl. 10 a, Nr. 1 489 056. Vorrichtung zum Abdecken glühender Koksmassen in Löschwagen. Westfälische Maschinenbau-Gesellschaft m. b. H., Recklinghausen.

Kl. 42 k, Nr. 1 489 071. | Beleuchtungsanordnung für Einrichtungen zum Untersuchen von Werkstücken nach dem Magnetpulververfahren. Siemens & Halske, A.-G., Berlin-Siemensstadt.

Kl. 42 k, Nr. 1 489 177. Mit magnetischer Halterung versehene Stromzuführungselektrode für die Werkstoffprüfung nach dem Magnetpulververfahren. Ernst Heubach, Maschinen- und Gerätebau, Berlin-Tempelhof.

Deutsche Reichspatente.

Kl. 48 c, Gr. 1, Nr. 688 058, vom 7. September 1938; ausgegeben am 12. Februar 1940. Kohle- und Eisenforschung, G. m. b. H., in Düsseldorf. (Erfinder: Dr.-Ing. Wilhelm Püngel und Dr. phil. Robert Stenkhoff in Dortmund.) *Verfahren zum Aufbringen von Emailüberzügen auf Eisen.*

Das Eisen wird mit einer Außenschicht von Eisen höchster Reinheit, z. B. Elektrolyteisen, versehen, das entweder durch Plattieren oder durch unmittelbare Elektrolyse auf das Eisen aufgebracht wird.

Wirtschaftliche Rundschau.

Das Lothringer Erzbecken.

Die Lebensdauer der Lothringer Minettebecken ist seit Jahrzehnten umstritten. Im Jahre 1917 kamen die deutschen Geologen F. Beyschlag und P. Krusch zu dem Ergebnis, bei 40 Mill. t jährlicher Förderung werde das frühere deutsch-lothringische Minettevorkommen in 45 Jahren erschöpft sein. In Wirklichkeit hat die Förderung in dem deutschen Teil des Minettegebietes nur selten die Jahresmenge von 20 Mill. t erreicht oder überschritten. Demnach konnte die Lebensdauer unter der Annahme von 20 Mill. t Jahresförderung auf 90 Jahre angenommen werden. Die Förderung im französischen Teil des Minettegebietes hat in der Nachkriegszeit die Höhe der deutschen Gebietsteile überschritten und erreichte z. B. 1929 nicht weniger als 26,6 Mill. t. Zusammen mit der Förderung im deutsch-lothringischen und luxemburgischen Gebietsteil kam man 1929 erstmals auf insgesamt 55,6 Mill. t Förderung.

Mit Rücksicht auf diese hohe Jahresförderung haben die Bergbeamten J. Bichelonne und P. Angot vom „Comité des Forges et des Mines de Fer de l'Est de la France" und von der „Association Minière d'Alsace et de Lorraine" im Jahre 1932 den Auftrag erhalten, unter führender Mitwirkung des Präsidenten Nicou der „Commission géologique d'Etudes du bassin Lorrain" eine umfassende Untersuchung über Inhalt und Lebensdauer der Erzvorkommen vorzunehmen. Die Verfasser haben in die Betrachtung ebenso das Becken von Nanzig wie die belgischen Gruben einbezogen. Ueber die luxemburgischen Felder war nichts Neues zu erfahren; für diese wird nur kurz bemerkt, daß sie 3 bis höchstens 4 % der gesamten Lagerstätten des Minettegebietes ausmachen. Die Untersuchungen, die gerade noch vor Kriegsausbruch veröffentlicht worden sind[1]), umfassen 500 Seiten; sie führten im Laufe der sechsjährigen Arbeit zu einer gründlichen Durchprüfung der früheren Kenntnisse. Völlig neu sind die Feststellungen, die über die Gebiete von Ars, Novéant und Gorze gemacht sind. Die alte „klassische Einstufung" der Lager in das rote, graue, gelbe, braune, schwarze und grüne ist für die Gegend von Oettingen beibehalten worden.

Für das Becken von Longwy sind entsprechend dem Alter der verschiedenen Vorkommen neue Lagerbezeichnungen, nämlich L_1 bis L_7, eingeführt worden, ebenso für die oberen Lager an der Orne die Bezeichnungen S_1 bis S_3 und für das Becken von Nanzig N_1 bis N_4. Wesentlich ist, daß die von französischer Seite lange beobachtete Geheimhaltung gewisser Bohrergebnisse in der Schrift aufgegeben worden ist.

a) Ausdehnung und Größe des lothringischen Erzbeckens.

Die Hochebene von Briey ist durch zwei fast im rechten Winkel aufeinanderstoßende Linien begrenzt, nämlich im Norden von Mousson bis Düdelingen und im Osten von Düdelingen bis Ars an der Mosel. Im Westen zieht sich das Becken bis Thiaucourt, Mars-la-Tour, Spincourt und Stenay hin. Jenseits dieser Gebiete erstrecken sich die Callovo-Oxfordienne-Mergel im Bezirk von Woevre *(s. Bild 1)*. Bei einer Länge von 60 km in nord-südlicher Richtung und einer Breite bis 30 km ost-westlicher Ausdehnung umfaßt das Becken eine Oberfläche von 1800 km².

[1]) Le bassin ferrifère de Lorraine. Nanzig und Straßburg: Imprimerie Berger-Levrault 1939. — Vgl. Stahl u. Eisen 59 (1939) S. 1000.

Südlich vom Becken von Briey, das im Tale des Rupt-de-Mad aufhört, beginnt das Plateau von Haye (Nanzig), das von der Mosel zwischen Pont-Saint-Vincent und Pompey und durch das Tal der Ache zwischen Manonville und Jezainville durchschnitten wird. Es ist begrenzt im Osten durch den Brenon, die Meurthe und die Mosel. Auf dem rechten Ufer dieser Flüsse liegen noch zahlreiche Hügel, gekrönt durch kalkige Ausläufer der Erzvorkommen. Im Süden reicht das Becken weit über Toul hinaus, es ist lange nicht so ausgedehnt wie das Becken von Briey.

b) Berechnung der abbauwürdigen Lager.

Die Grenzen der abbaufähigen Lager, welche dazu benutzt wurden, um den Umfang der Eisenvorkommen von Longwy, Oettingen, der Orne und von Nanzig im wesentlichen festzulegen, umfassen lediglich die kennzeichnenden inneren Erzlager. Es sind hierbei berücksichtigt örtliche Verhältnisse wie z. B. das Zutagestreichen in der Nachbarschaft, die Nähe von Verbindungswegen, die größeren oder geringeren Entfernungen vom Standort der Hochöfen, welche für den Verbrauch der Erze in Frage kommen usw. Auf diese Weise erhält man nur eine allgemeine Uebersicht; ergänzende Untersuchungen sind für den Bereich jeder einzelnen Konzession erforderlich zur Vervollständigung in jedem Einzelfalle.

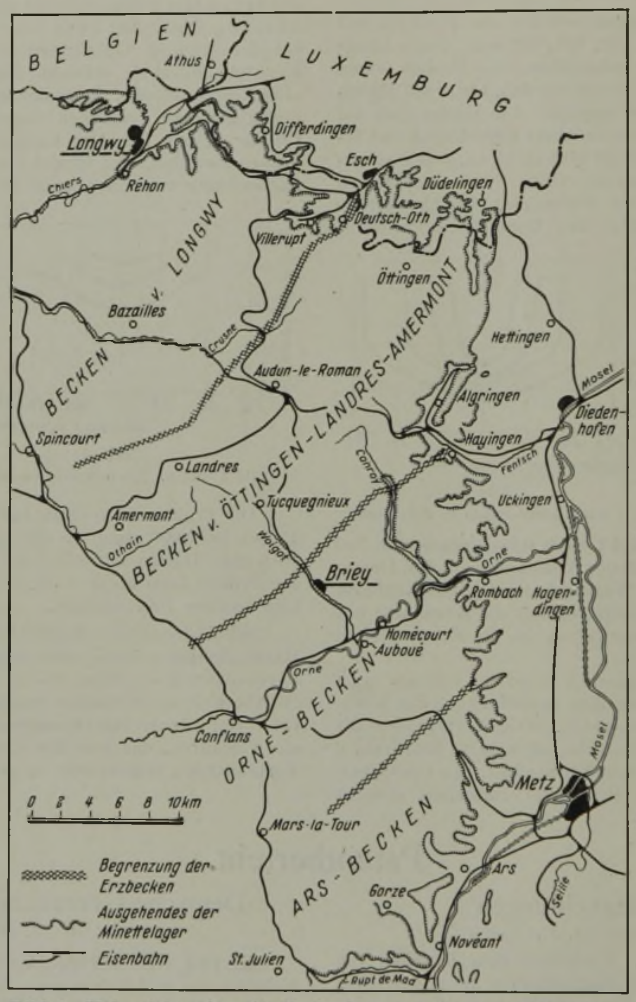

Bild 1. Uebersicht über die Erzbecken von Briey und Longwy.

Die Grenzen, welche Bichelonne und Angot ihrer Betrachtung zugrunde gelegt haben, sind die folgenden:

1. Das Becken von Longwy. Als abbauwürdig ist jedes Lager von über 1,50 m Mächtigkeit angesehen worden, welches enthält:
   mehr als 28 % Fe, wenn das Verhältnis Kalk zu Kieselsäure über 1,40 liegt,
   über 30 % Fe und weniger als 25 % SiO_2, wenn das Verhältnis Kalk zu Kieselsäure unter 1,40 liegt.
2. Das Becken von Oettingen, Tucquegnieux, Landres, Amermont und das Orne-Becken. Als abbauwürdig ist jedes Lager von über 1,80 m Mächtigkeit angesehen worden, welches enthält:
   über 28 % Fe, wenn das Verhältnis Kalk zu Kieselsäure über 1,40 liegt;
   über 30 % Fe und unter 25 % SiO_2, wenn das Verhältnis Kalk zu Kieselsäure unter 1,40 liegt.
3. Das Becken von Nanzig. Als abbauwürdig ist jedes Lager angesehen worden von
   über 1,20 m Mächtigkeit und einem Gehalt von über 28 % Fe, wenn das Verhältnis Kalk zu Kieselsäure den Wert von 1,20 übersteigt;
   über 1,80 m Mächtigkeit und einem Gehalt von über 30 % Fe und einem Kieselsäuregehalt von unter 25 %, wenn das Verhältnis Kalk zu Kieselsäure unter 1,20 liegt.

Bestimmt man die Flächen der abbaufähigen Zonen, die sich aus diesen Grenzen ergeben, und berechnet man für jede dieser Zonen die mittlere Mächtigkeit (arithmetisches Mittel der Stärke der brauchbaren Lager, die durch die verschiedenen Bohrungen oder in den verschiedenen Abbauten festgestellt wurde), so erhält man damit für jedes Lager einen abbaufähigen Raum. Wenn man ein spezifisches Gewicht von 2,5 zugrunde legt, erhält man die Erzmengen, die vor dem Abbau vorhanden waren. Diese Berechnungen führten zu folgenden Ergebnissen:

I. Becken von Briey-Longwy.

	Kalkige Erze Mill. t	Kieselige Erze Mill. t
A. Becken von Longwy	365	2524
B. Becken von Oettingen, Tucquegnieux-Landres-Amermont	3215	1029
C. Orne- und Ars-Becken	2124	548
Insgesamt Briey-Longwy	5704	4101

Faßt man die gleichwertigen Lager in den verschiedenen Becken zusammen, so verteilen sich die Vorkommen im Gesamtbereich der Becken von Briey und Longwy wie folgt:

Kalkige Erze . . . . . 58,20 %
Kieselige Erze . . . . . 41,80 %

II. Becken von Nanzig.

	Mill. t
Kalkige Erze, ein wenig kieselig $CaO:SiO_2$, größer als 1,20 .	287
Kieselige Erze $CaO:SiO_2$, kleiner als 1,20	863
insgesamt	1150

Für den Gesamtbereich der Becken von Briey und Nanzig kommt man also auf ein

Gesamtvorkommen von 10 955 Mill. t Roherz.

Die Größe dieser Zahl kann beim ersten Anblick überraschen. Sie ist augenscheinlich auf die zugrunde gelegte, ziemlich weitgehende Auslegung der Abbaufähigkeit jedes einzelnen Beckens zurückzuführen. Bichelonne und Angot glauben jedoch in Anbetracht der heutigen Möglichkeiten für die Behandlung eisenarmer kieseliger Erze nicht, daß sie zu hoch schätzen.

Der Eiseninhalt kann nach Ansicht der Verfasser auf einen Durchschnitt von 31 % berechnet werden; er beläuft sich danach ungefähr auf

3400 Mill. t.

Um von der vorhandenen Erzmenge auf die praktisch abbauwürdige oder abbaufähige Erzmenge zu kommen, muß man von den Zahlen der oben angeführten Zahlentafeln die folgenden Abstriche vornehmen, und zwar

a) mit Rücksicht auf die Ungenauigkeiten der Kenntnisse, welche über Verlauf und Zusammenhang des Vorkommens noch vorliegen. Die festgestellten abbaufähigen Lager umschließen sicherlich Gebiete geringeren Wertes, welche bei der zukünftigen Ausbeutung zum Vorschein kommen werden. Umgekehrt kann man auch glückliche Ueberraschungen erhoffen. Es erscheint jedoch sicherer, 20 % der Mengen abzusetzen, besonders wenn man berücksichtigt, daß die für die Abbaufähigkeit vorgezeichneten Grenzen sehr großzügig festgelegt sind;

b) mit Rücksicht auf die abzurechnenden Verluste, wie auf den Schutz der Oberfläche (Verkehrswege, Zusammenballungen), die auf die bisherigen Abbauverfahren zurückzuführen sind. Man kann diese Verluste im Mittel mit 25 % der Vorkommen annehmen.

Bei dieser Berechnungsweise kann man also die tatsächlich vorhandenen, oben erwähnten Erzmengen mit 0,8 × 0,75 = 0,6 malnehmen. Man erhält dann

		Mill. t Roherz
für das Becken von Briey-Longwy	kalkige Erze	3500
	kieselige Erze	2500
für das Becken von Nanzig		690
	Insgesamt	6690

Für das Becken von Briey-Longwy kann die Erschließung der kieseligen Minette noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden, und deshalb muß die Zahl von 2500 Mill. t als eine Mindestmenge betrachtet werden.

Bei einer jährlichen Förderung von 50 Mill. t würde demnach die Lebensdauer der Becken von Briey-Longwy und Nanzig sich um 135 Jahre bewegen. Unter Berücksichtigung der bisherigen Fördermengen und der Reserven, die dadurch vernichtet worden sind, daß ein frühzeitiger Abbau von Lagern stattfand, die unter solchen von Erzen mit hohem Gehalt lagen, kann man als Lebensdauer mit etwa 90 Jahren bis zur vollständigen Erschöpfung der Vorräte rechnen. — Soweit das Gutachten von Bichelonne und Angot.

Will man das für die lothringischen Erzbecken erzielte Ergebnis durch Einbeziehung der anschließenden luxemburgischen und belgischen Vorkommen ergänzen, so sind zu den obigen lothringischen Erzmengen von . . . . . 6690 Mill. t
als luxemburgisch-belgische Erzvorkommen hinzuzurechnen mindestens . . . . . 300 Mill. t
so daß sich im Gesamtraume Lothringens und Luxemburgs ein nach heutigen Begriffen abbauwürdiges Minettevorkommen ergibt von rd. . . . 7000 Mill. t

Bei 31 % durchschnittlichem Eisengehalt beträgt die förderfähige Eisenmenge 2170 Mill. t.

Hält man die in den letzten Jahren auf etwa 40 Mill. t herabgesetzte Förderung in der Zukunft durchschnittlich auf einer Menge der lothringischen, luxemburgischen und belgischen Gruben von nahezu 60 Mill. t Roherz gleich über 20 Mill. t Eiseninhalt, dann kann die Lebensdauer der gegenwärtig abbauwürdigen Minettevorkommen über 100 Jahre betragen. Läßt man dagegen die durchschnittliche Jahresförderung auf 40 Mill. t, dann könnte die Lebensdauer auf etwa 150 Jahre gestreckt werden.

Dr. *J. W. Reichert.*

Preise für Metalle im ersten Halbjahr 1940.

	Januar	Febr.	März	April	Mai	Juni
	In *RM* für 100 kg Durchschnittskurse der höchsten Richt- oder Grundpreise der Ueberwachungsstelle für unedle Metalle					
Weichblei (mindestens 99,9 % Pb)	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
Elektrolytkupfer (Drahtbarren)	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00
Zink, Original-Hütten-Rohzink	21,10	21,10	21,10	21,10	21,10	21,10
Standardzinn (mindestens 99,75 % Sn) in Blöcken	300,00	300,00	300,00	300,00	300,00	300,00
Nickel (98 bis 99 % Ni) .	246,00	246,00	246,00	246,00	246,00	246,00
Aluminium (Hütten-)[1] . .	133,00	133,00	133,00	133,00	133,00	133,00
Aluminium (Walz- und Drahtbarren)[1]	137,00	137,00	137,00	137,00	137,00	137,00

[1]) Notierungen der Berliner Metallbörse.

Gründung eines neuen Stahlwerks-Verbandes in Belgien.

Der alte belgische Stahlwerks-Verband (Comptoir de Vente de la Sidérurgique Belge = „Cosibel"), der nach Ausbruch des Krieges verlängert worden war, hatte mit der Besetzung des Landes durch die deutschen Truppen seine Tätigkeit eingestellt. Inzwischen haben sich die belgischen Werke, die vom Kriege im allgemeinen ziemlich verschont geblieben sind, um Wiederaufnahme der Arbeit bemüht, sind aber naturgemäß dabei auf Schwierigkeiten gestoßen, die namentlich auf dem Gebiete der Brennstoff- und Erzversorgung liegen, daneben auch in den gegenwärtig noch schwierigen Verkehrsverhältnissen begründet sind. So sind denn vorerst nur wenige Hochöfen auf einzelnen Hüttenwerken wieder angeblasen worden. Um nun alle erforderlichen Vorbereitungen für eine baldige Inbetriebnahme der Werke der Eisen schaffenden Industrie treffen zu können, ist in Zusammenarbeit mit den deutschen Besetzungsbehörden am 28. Juni 1940 ein neuer Verband gegründet worden, das Syndicat Belge de l'Acier (Sybelac), und zwar unter Einschluß sämtlicher reinen Walzwerke und Schweißstahlerzeuger, die dem alten Stahlwerks-Verband nicht angehört hatten. Mit den Röhren herstellenden Werken, die nicht Mitglieder der „Sybelac" sind, ist ein Anschlußvertrag am 1. Juli 1940 zustande gekommen. Die „Sybelac" ist ein Verband ohne Beteiligungsquoten; eine Durcheinanderverrechnung der Erlöse findet nicht statt, der erzielte Erlös fließt nach Abzug eines Betrages für die „Sybelac" den Lieferwerken zu.

Der Verband dient ausschließlich einer einheitlichen Lenkung der Mitglieder; eine Verbandsdauer ist nicht festgelegt worden.

Der Tätigkeitsbereich erstreckt sich auf folgende Punkte:

1. Lenkung der Vorbereitungen für die Inbetriebnahme und die Ingangsetzung der Werke, soweit die Grundlagen für die Inbetriebnahme gegeben sind und das Erzeugungsprogramm der Werke dem dringenden Bedarf entspricht.
2. Verkauf und Verteilung der auf den Werken sowie in den Häfen, in den Kähnen oder Eisenbahnwagen für das Inland zur Verfügung gestellten Vorräte an Walzwerkserzeugnissen nach den dringenden Bedürfnissen für den Wiederaufbau des Landes sowie den Verkauf ins Ausland.
3. Verkauf und Verteilung des Bedarfs nach Inbetriebnahme der Werke.
4. Zentrale Regelung der Verteilung der vorhandenen Rohstoffe und des Einkaufs notwendiger Rohstoffe nach den Bedürfnissen der in Betrieb genommenen oder in Betrieb zu nehmenden Werke.

Pläne zur Ausweitung der nordamerikanischen Stahlindustrie am Stillen Ozean.

In dem obengenannten Bericht[1]) beträgt der in der letzten Zeile, 3. Absatz, auf Seite 625 wiedergegebene Wert der hergestellten gewerblichen Güter nicht 3 Millionen, sondern 3 Milliarden Dollar.

In den vergleichenden Uebersichten (S. 626) über die Betriebs- und Anlagekosten gelten die für den „Elektrohochofen" eingesetzten Zahlenangaben für den „Elektro-Niederschachtofen". Bei dem Strompreis von 0,15 cts. handelt es sich um einen Mindestpreis, während der Durchschnittspreis praktisch bei 0,3 cts. je kWh liegt.

[1]) Stahl u. Eisen 60 (1940) S. 625/26.

Buchbesprechungen.

Buchführungsrichtlinien und Kontenrahmen der Eisen schaffenden Industrie. Bearb. im Auftrage der Wirtschaftsgruppe Eisen schaffende Industrie vom Ausschuß für Betriebswirtschaft des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Zugleich 2. Band des „Leitfadens für das Rechnungswesen in der Eisen schaffenden Industrie". Düsseldorf: Verlag Stahleisen m. b. H. 1940. (89 S.) 8°. Geb. 3 *RM*, für Mitglieder des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute 2,70 *RM*.

Das Buch ist nach gründlichen Vorarbeiten innerhalb des betriebswirtschaftlichen Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute veröffentlicht worden. Die Schrift stellt in Erfüllung der Erlasse des Herrn Reichswirtschaftsministers und des Herrn Reichskommissars für die Preisbildung vom 12. November 1936 und 11. November 1937 die offizielle Richtlinie für das betriebliche Rechnungswesen unserer Wirtschaftsgruppe dar. Sie ist darüber hinaus eine wertvolle Bereicherung des betriebswirtschaftlichen Schrifttums. Es ist daher ein glücklicher Gedanke, dieses Buch zur Fortsetzung der Schriftenreihe über das betriebliche Rechnungswesen als Band II des „Leitfadens für das Rechnungswesen in der Eisen schaffenden Industrie"[1]) der an der Betriebswirtschaft beteiligten Oeffentlichkeit zu unterbreiten.

Bei der Abfassung der Buchführungs- und Kontenplan-Richtlinien ist man von der Voraussetzung ausgegangen, daß das betriebliche Rechnungswesen in der Eisen schaffenden Industrie bereits einen Entwicklungsgrad erreicht hat, wie er den heutigen Anschauungen der wissenschaftlichen Betriebslehre durchaus entspricht. Die Notwendigkeit eines gut ausgebildeten betrieblichen Rechnungswesens ergab sich vor allem aus den wirtschaftlichen Verhältnissen der Zeit nach dem Weltkrieg, die die Eisenhüttenindustrie infolge ihrer hohen Kapitalintensität und Krisenempfindlichkeit zwang, einer Abrechnungsorganisation, die alle Wertbewegungen innerhalb und außerhalb des Unternehmens lückenlos erfaßt, besondere Sorgfalt zu widmen. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß die wissenschaftliche Forschung und Erkenntnislehre über das betriebliche Rechnungswesen gerade aus der praktischen Arbeit der Eisenhüttenindustrie die stärksten Antriebe und Anregungen empfangen hat, und sich so zwangläufig eine innige Verbindung zwischen Theorie und Praxis ergab. Aus dieser Gemeinschaftsarbeit, die im betriebswirtschaftlichen Ausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute besonders gepflegt wird, ist das Buch entstanden.

Es behandelt zunächst in kurzer und planmäßiger Darstellung die besonderen Belange und Voraussetzungen, die für den Aufbau eines zweckentsprechenden Rechnungswesens der in unserer Wirtschaftsgruppe vereinigten Unternehmen zu berücksichtigen sind. Diese Zwecke werden im zweiten Abschnitt nochmals ausführlich erörtert. Im dritten Abschnitt werden die Richtlinien für die Buchführung und den Aufbau von Kontenplänen in einer Folgerichtigkeit, die dem Wertekreislauf des Unternehmens entspricht, dargestellt und erläutert. Die Besonderheit der Buchführungsrichtlinien der Eisen schaffenden Industrie, die diese Arbeit gegenüber den Richtlinien anderer Wirtschaftsgruppen hervorhebt und gleichzeitig richtungweisend für die künftige Entwicklung des Rechnungswesens ist, liegt in dem sachlich einwandfrei umrissenen Begriff der Kontenreihe. Die Kontenreihen als Aufbauelemente der Werkskontenpläne der einzelnen Unternehmen umfassen alle Konten, die ihrer begrifflichen und sachlichen Gliederung nach zueinander gehören. Damit ist die Einheitlichkeit in der Auffassung über Konteninhalt und Kontenaufbau gegeben. Die Verbindlichkeit der Kontenreihe und deren mögliche Gruppierung innerhalb des Werkskontenplanes tragen den Anforderungen der Buchführungserlasse und den organisatorischen Bedürfnissen der Unternehmen in vollkommener Weise Rechnung.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß die in diesen Buchführungsrichtlinien herausgearbeiteten Grundsätze von den amtlichen Stellen als richtig anerkannt worden sind und die behördlichen Anordnungen und Maßnahmen betriebswirtschaftlicher Art entsprechend beeinflußt haben. Der Schrift kommt auch über den Rahmen der Wirtschaftsgruppe Eisen schaffende Industrie hinaus für alle, die sich mit Wirtschaftsfragen befassen, grundsätzliche Bedeutung zu. *Emil Gobbers.*

[1]) Vgl. Stahl u. Eisen 58 (1938) S. 1161/64, 1264/66 u. 1390.

Vereins-Nachrichten.

Verein Deutscher Eisenhüttenleute.

Änderungen in der Mitgliederliste.

Baare, Paul-Adolf, Dipl.-Ing., Betriebsdirektor, Mannesmannröhren-Werke, Abt. Heinrich-Bierwes-Hütte, Duisburg-Huckingen; Wohnung: Schulz-Knaudt-Str. 10. *24* 003

Graef, Rudolf, Dr.-Ing., Betriebschef, Hoesch A.-G., Dortmund; Wohnung: Oesterholzstr. 122. *29* 060

Hellbrügge, Heinrich, Dr.-Ing., Techn. Hochschule, Berlin; Wohnung: Berlin W 15, Uhlandstr. 175. *38* 256

Houben, H., Dr.-Ing., Direktor, Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt (Main) 1, Weißfrauenstr. 9. *27* 116

Ikegami, Takuo, Ingenieur, Nippon Seitetsu K.-K., Forschungsinstitut, Yawata (Japan). *38* 285

Kahnert, Paul, Dr.-Ing., Direktor, Königshütte A.-G., Königshütte (Oberschles.); Wohnung: Jahnstr. 10. *07* 147

Marquardt, Erich, Hütteningenieur, Betriebsleiter, Laurahütte, Abt. Stahlwerk, Laurahütte (Oberschles.); Wohnung: Schloßstraße 5. *35* 343

Peters, Herbert, Dipl.-Ing., Eisenwerk-Gesellschaft Maximilianshütte, Abt. Unterwellenborn, Unterwellenborn; Wohnung: Saalfeld (Saale), Sagittariusstr. 2. *35* 418

Puppe, Heinz, Generaldirektor, Vorsitzer des Vorstandes der Neunkircher Eisenwerk A.-G. vorm. Gebr. Stumm, Neunkirchen (Saar); Wohnung: Landsweiler Str. 2. *22* 142

Römer, Albert, Direktor, Bonn, Quantiusstr. 14. *96* 011

Rudolph, Johannes, Dipl.-Ing., Direktor, stellv. Geschäftsführer der Schwäbischen Hüttenwerke G. m. b. H., Wasseralfingen (Württ.); Wohnung: Westheim 9. *28* 146

Schmid, Hugo, Dr.-Ing., Leiter des Konstruktionsbüros des Werkes Zeltweg der Alpine Montan-A.-G. „Hermann Göring"; Wohnung: Zeltweg 188 (Steiermark). *09* 075

Schroers, Theodor, Ingenieur, Mitteldeutsche Stahlwerke A.-G., Lauchhammerwerk Gröditz, Gröditz über Riesa; Wohnung: Anton-Günther-Weg 6. *37* 405

Schwabe, Artur, Dipl.-Ing., Oberingenieur, Halbergerhütte G. m. b. H., Brebach (Saar). *24* 093

Schwarze, Horst v., Dr.-Ing., Stahlwerke Braunschweig G. m. b. H., Abt. Berg- u. Hüttenwerke, Starachowice, Distrikt Radom (Generalgouvernement), Leitstelle Kattowitz 2. *12* 103

Schweitzer, Helmut, Ingenieur, Vereinigte Deutsche Metallwerke A.-G., Werk Heddernheim, Frankfurt (Main)-Heddernheim; Wohnung: Frankfurt (Main)-Eschersheim, Klauerstr. 4. *37* 409

Schweizer, Gotthard, Oberingenieur, Prokurist, Saarländisches Stahlwerk Dingler, Karcher & Co. G. m. b. H., Zweigwerk Worms, Worms; Wohnung: Ludwigstr. 8. *17* 081

Sedlaczek, Herbert, Dr.-Ing., Professor, Hüttendirektor, Vorstandsmitglied der Eisen- u. Hüttenwerke A.-G., Thale (Harz); Wohnung: Hauptmann-Loeper-Str. 10. *24* 094

Steinecke, Adolf, Direktor, Vorstandsmitglied der Mannesmannröhren-Werke A.-G., Komotau (Sudetenland). *20* 123

Stühlen, Franz-Ludwig, stud. rer. met., Köln-Braunsfeld, Hültzstraße 21. *40* 278

Walther, Jakob, Hüttendirektor i. R., Essen-Heisingen, Am Hagenbusch 42. *07* 134

Wedl, Hermann, Dipl.-Ing., Stahlwerke Braunschweig G. m. b. H., Starachowice, Distrikt Radom (Generalgouvernement), Leitpunkt Kattowitz 2. *37* 464

Weisshäupl, Herbert, Dipl.-Ing., techn. Referent der Generaldirektion der Schoeller-Bleckmann Stahlwerke A.-G., Wien 1/6, Wildpretmarkt 10. *39* 192

Wens, Carl, Ingenieur, Leiter des techn. Büros der Maschinenfabrik Eugen Bellmann, Hagen-Haspe. *37* 472

Winklehner, Rudolf, Dipl.-Ing., Ruhrstahl A.-G., Henrichshütte, Hattingen (Ruhr); Wohnung: Blankenstein über Hattingen (Ruhr), Wilhelmstr. 48. *37* 487

Zobel, Robert, Dr.-Ing., Doggererz A.-G., Hüttenbetrieb, Donaueschingen; Wohnung: Adolf-Hitler-Str. 45 I. *37* 502

Gestorben:

Lautenbusch, Richard, Oberingenieur, Düsseldorf. * 23. 8. 1872, † 19. 7. 1940. *21* 072

Schleifenbaum, August, Fabrikant, Weidenau (Sieg). * 28. 8. 1866, † 24. 6. 1940. *11* 135

Neue Mitglieder.

Ordentliche Mitglieder:

Fuchs, Hans, Dipl.-Ing.. Oberingenieur, Wuppertal-Elberfeld, Kronprinzenallee 72. *40* 291

Küntscher, Wolfgang, Dr.-Ing., Leiter der Qualitätsstelle der Baildonhütte A.-G., Kattowitz (Oberschles.); Wohnung: Kattowitz-Brynow, Antonienstr. 31. *40* 292

Ohrendorf, Wilhelm, Betriebsingenieur, Hagen (Westf.), Adolfstraße 14. *40* 293

Schloemer, Karl, Hüttendirektor, Vorstandsmitglied der Stahlwerke Brüninghaus A.-G. und der Friedrich Thomée A.-G., Werdohl; Wohnung: Altena (Westf.), Gerichtsstr. 16. *40* 295