

STAHL UND EISEN.

ZEITSCHRIFT

FÜR DAS DEUTSCHE EISENHÜTTENWESEN.

Nr. 37.

15. September 1927.

47. Jahrgang.

Paul Oberhoffer †.

In dem Bewußtsein, einen ihrer Besten verloren zu haben, nehmen die deutschen Eisenhüttenleute Abschied von Paul Oberhoffer.

Wohl selten ist ein schöpferisches Leben so auf der Höhe reicher Auswirkungen jäh abgebrochen worden. In Dankbarkeit und Verehrung sei es noch einmal dargestellt:

Paul Oberhoffer wurde am 25. Januar 1882 zu Luxemburg geboren. Als Achtzehnjähriger bezog er 1900 die Technische Hochschule Aachen. Unter Altmeister Wüst legte er 1905 die Diplomprüfung ab und promovierte zwei Jahre später zum Doktor-Ingenieur mit einer Arbeit „Ueber die spezifische Wärme des Eisens“. Schon diese Erstlingsarbeit kennzeichnet ihren Schöpfer aufs beste: Hinneigung zur streng wissenschaftlichen Forschung, getragen von einer an Feinheit und Sorgfältigkeit nicht zu übertreffenden Kunst des Versuches. Sie ist aber gleichzeitig auch als ein Programm seiner gesamten späteren Lebensarbeit anzusehen, auf- und weiterbauend auf der mit

nie versagender Tatkraft vertretenen Ueberzeugung seines Lehrers, daß eine Weiterentwicklung der eisenhüttenmännischen Forschung nicht mehr allein auf rein chemischem Wege, sondern unter Anwendung der Konstitutions- und Gleichgewichtslehren der physikalischen Chemie möglich sei.

So habilitierte Oberhoffer sich in Aachen im Jahre 1909 für das Gebiet der physikalischen Metallkunde und übernahm 1910 in Breslau die Dozentur für Metallographie und Werkstoffkunde. Bereits 1914 erhielt er den Titel eines Professors und im Jahre 1918 den eines Honorarprofessors. Nach dem Tode von Oskar Simmersbach wurde er im Jahre 1919 zum Ordinarius für den Lehrstuhl für Eisenhüttenkunde ernannt. Im Frühjahr des folgenden Jahres über-

nahm er in Aachen die Nachfolge seines väterlichen Freundes und Lehrmeisters. Nur sieben Jahre durfte er an dieser Stelle stehen: am 16. Juli 1927 riß ihn der Tod aus seinem Schaffenskreise.

Diese wenigen Daten sind Zeugen eines ungewöhnlichen Aufstieges und umschließen ein wissenschaftliches Leben von staunenerregender Fülle.

In die Zeit der Dozentur für Metallographie fallen vorwiegend seine Arbeiten auf dem Gebiete der Metallkunde. Unter ihnen seien nur erwähnt die Forschungsarbeiten über die Bedeutung der Primärstruktur und deren Kenntlichmachung durch das von ihm abgeänderte Rosenhainsche primäre Aetzmittel, die Arbeiten über primäre und sekundäre Zeilenstruktur sowie über das Glühen von Stahlguß, Arbeiten, die heute klassischen Wert besitzen. In die Zeit seiner Breslauer Tätigkeit fällt auch das erste Rekrystallisationsdiagramm des Eisens, das er in Mitarbeit mit Oertel aufstellte.

Als Meister auf dem Gebiete der Konstitutions-

lehre bewies er sich mit der zunächst rein hypothetisch aufgestellten Annahme der Abschürfung des γ -Gebietes für die binären Legierungen des Eisens mit Silizium, Chrom und Phosphor. Seine Lebensaufgabe jedoch erblickte Oberhoffer in der Lösung der Frage des Sauerstoffs im Eisen.

Zu dieser Aufgabe wurde er hingelenkt durch die damaligen Arbeiten über die Löslichkeit von Gasen, besonders des Kohlenoxyds und der Kohlensäure im Eisen. Bald aber erkannte er in Mitarbeit mit Piwowarsky, daß die hierbei festgestellten Gase in der Hauptsache Reaktionsgase sind, und daß tatsächlich eine gewisse Löslichkeit von Sauerstoff auch im festen Eisen angenommen werden müsse. Mit dieser grundlegenden Erkenntnis waren die weiteren Aufgaben sofort klar umrissen.



Es galt nicht nur sichere und einfache Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Gesamtsauerstoffgehaltes zu finden, sondern vor allem über ausgedehnte konstitutionelle Forschungen die einzelnen Sauerstoffträger zu ermitteln und in ihrer Wirkung gegeneinander abzugrenzen. Auf der praktischen Seite standen die Zusammenhänge zwischen Sauerstoffgehalt und den verschiedenen die Güte beeinflussenden Werkstoffeigenschaften sowie endlich die Aufgabe, durch Schaffung eines für den Stahlwerksbetrieb brauchbaren Schnellverfahrens als Ersatz für die bisherigen rein technologischen Proben einen Einblick in den Schmelzverlauf und damit die Grundlage für eine sichere Beeinflussung der metallurgischen Vorgänge zu gewinnen. Sehr bald mußte Oberhoffer erkennen, daß er von Grund auf aufbauen mußte, lagen doch an Vorarbeiten damals nur das Ledebursche Verfahren der Sauerstoffbestimmung durch Wasserstoff sowie einige amerikanische Arbeiten vor. In Zusammenarbeit mit Beutell, Breslau, gelang es zunächst, die Beutellsche Quecksilbertropfpumpe dahin umzuändern, daß sich die abgesaugten Gase restlos dem hinter die Pumpe geschalteten Analysator zuführen ließen.

Die Ledebursche Sauerstoffbestimmung wurde hiernach eingehend kritisch durchforscht. Durch Ersatz des von Wüst zur Schmelzpunkterniedrigung empfohlenen Zinn-Antimon-Zusatzes durch Kohle in Form von entgastem schwedischen Holzkohlenroheisen gelang es, zwar nur bedingt verwertbare, aber doch schon für die Praxis brauchbare Ergebnisse zu erzielen. Die Ermittlung des Sauerstoffgehaltes führte dann zu weitgehenden Untersuchungen über den Einfluß der Reduktionstemperatur und -dauer, des Schiffchenmaterials, der Probenform usw. Nach jahrelangem wechsel- und mühevollen Arbeiten kamen Oberhoffer und seine Mitarbeiter zu der Erkenntnis, daß zur genauen Sauerstoffbestimmung verhältnismäßig hohe Temperaturen erforderlich sind und hierbei die Verwendung eines oxydhaltigen Schiffchenmaterials unmöglich ist, da die Bestimmung durch den Sauerstoffdruck der Tiegelmasse gestört wird.

Auf Grund dieser und inzwischen erschienener amerikanischer Arbeiten (Bureau of Standards) entstand nunmehr zur Durchführung des Heißextraktionsverfahrens eine Versuchseinrichtung, die weitestgehend auf die Verwendung von oxydhaltigen feuerfesten Baustoffen verzichtete und diese durch entgastem Graphit ersetzte. Durch Anwendung des Hochfrequenzofens konnte eine weitere wesentliche Verbesserung und Sicherheit des Verfahrens erzielt werden.

Auf dem Wege über die Rückstandsbestimmung, bei der Oberhoffer sich der verschiedensten Aufschlußverfahren durch Chlor, Brom, Jod usw. bediente, konnte festgestellt werden, daß die Erfassung der Kieselsäure und der Tonerde im nichtmetallischen Rückstand unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen durch Brom und Chlor einwandfrei möglich ist. Noch nicht überwindbare Schwierigkeiten bietet dagegen die Erfassung des Eisen-

und Manganoxydulgehaltes. Umfangreiche Arbeiten liegen hier noch vor. Durch die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds und Ueberführung des darin enthaltenen Sauerstoffs in Wasserdampf sollte ferner ein besonderes, auch für kohlenstoffreichere Eisensorten geeignetes Verfahren entwickelt werden.

Obwohl hiernach auch heute noch nicht die Arbeiten zur Bestimmung des wahren Sauerstoffgehaltes als abgeschlossen zu bezeichnen sind, veranlaßte Oberhoffer doch schon weitgehende Untersuchungen in der Praxis, um die Gesetzmäßigkeiten zwischen Sauerstoffgehalt und den verschiedenen Werkstoffeigenschaften festzulegen. Hierbei ging er von der Ueberlegung aus, daß es in dieser Richtung nicht unbedingt notwendig ist, die wahren Sauerstoffgehalte zu ermitteln, sondern daß es genügt, die relativen Unterschiede zu kennen, wenn auch die absoluten Werte zunächst noch als nicht feststehend und vielleicht auch, je nach den zur Untersuchung gelangenden Stahllarten, die Fehlergrenzen dem Grade nach als verschieden anzusehen sind. Die in Zusammenarbeit mit dem Stahlwerk Becker gemachten Erfahrungen sind ein Beweis dafür, daß auch mit einem noch nicht völlig ausgebauten Verfahren schon äußerst wertvolle Ergebnisse gewonnen werden können.

So ließen sich deutliche Zusammenhänge zwischen Sauerstoffgehalt und dem Bruchgefüge von Chrom-, Kugel- und Kugellagerstahl, der Würschmidtschen Leistungsziffer von Wolfram-Magnetstahl, der Polierfähigkeit von Werkzeugstählen, dem Ausbringen beim Walzen und Schmieden von Schnellarbeitstählen, der Wattverlustziffer von Transformatorblechen, dem Altern von Flußstahl u. a. m. gewinnen. Bekannt und auch von anderer Seite festgestellt sind die Beziehungen zwischen Schweiß- und Schmiedbarkeit, zwischen der sogenannten Ehnschen Zementationsprobe, dem wechselnden Härtebereich und der Neigung zur Ueberhitzung. Ein großer Teil der bisherigen Versuchsergebnisse auf diesen Gebieten ist noch nicht zur Veröffentlichung gelangt. Es ist jedoch zu hoffen, daß unter Mitwirkung der Schüler Oberhoffers dieser wissenschaftliche Nachlaß noch zur Auswertung gebracht werden kann.

Neben diesen großen Arbeiten steht eine zweite Gruppe, nämlich die Ermittlung physikalischer, insbesondere thermischer Werte, die für die rechnerische Erfassung der Gleichgewichtszustände der metallurgischen Vorgänge im Hochofen und Stahlwerk von besonderer Bedeutung sind. Hierzu gehört an erster Stelle die Schaffung des abgeänderten Nernstschen Metallkalorimeters zur Ermittlung des Wärmeinhaltes, der spezifischen und der Schmelzwärme von Metallen, Legierungen und Schlacken.

Auf ähnlichem Gebiete liegen umfangreiche Arbeiten zur Messung von Ausdehnungskoeffizienten, zur magnetischen Prüfung des Eisens, Bestimmung der Viskosität, der Dichte, des Widerstandes und der elektrischen Leitfähigkeit, kurz aller physikalischen Werte, die heute in der Eisenindustrie erforderlich sind, und ohne deren genaue Kenntnis die Praxis an vielen Stellen versagen müßte.

Als drittes Gebiet sind endlich die Arbeiten zu nennen, die sich mit den metallurgischen Vorgängen selbst befassen. Neben den Vorgängen bei der Stahlerzeugung, über die insbesondere hinsichtlich der Desoxydation von Oberhoffer und seinen Mitarbeitern eine Reihe von wertvollen Arbeiten veröffentlicht sind, hatte er sich gerade in letzter Zeit der Vertiefung unserer Kenntnisse über das Thomasverfahren und die Vorgänge im Hochofen gewidmet. Das Ergebnis der ersteren Arbeiten ist zusammengefaßt in dem Abschnitt „Der Thomasprozeß“, der demnächst in der Neuauflage der „Hütte“, Taschenbuch für Eisenhüttenleute, veröffentlicht wird.

Die Wandlung Oberhoffers vom metallkundlichen zum metallurgischen Forscher wird aber wohl am besten erkennbar an den großzügigen Hochofenuntersuchungen, die er noch in letzter Zeit durchführte. Die Auswertung und Veröffentlichung dieser Untersuchungen steht ebenfalls noch aus.

Auch hier erkennt man wieder klar Oberhoffers besondere Einstellung und Hinneigung zum Versuche, durchgeführt schon zu einer Zeit, die zwar noch nicht alle chemischen und physikalischen Unterlagen im einzelnen zu liefern vermag, aber in der allgemeinen Erkenntnis der theoretischen Grundlagen dieser metallurgischen Verfahren doch schon so weit fortgeschritten ist, daß sie dem kühnen Meister ein tieferes Eindringen gestattet. Das Ergebnis dieser gesamten metallurgischen Arbeiten sollte von ihm in einem Werke, betitelt: „Die Herstellung des technischen Eisens“, zusammengefaßt werden. Da wesentliche Teile bereits bearbeitet vorliegen, besteht die Hoffnung, daß seine Mitarbeiter es doch noch zum Abschluß bringen. Dieses Werk würde zusammen mit seinem ersten Buche „Das technische Eisen“, das sich heute schon internationalen Ruf erworben hat, eine auf neuzeitlicher, wissenschaftlicher Grundlage aufbauende Eisenhüttenkunde werden, ein Werk, wie es wohl seit Ledebur nicht mehr geschaffen ist.

Nimmt man die umfangreiche Tätigkeit hinzu, die Oberhoffer als Gutachter und Berater in den letzten Jahren mehr und mehr ausübte, so entsteht ein Bild einer staunenerregenden Arbeitskraft und bewundernswerten Vielseitigkeit. Sie konnte nur geleistet und getragen werden von einer Natur, die gleichzeitig ein großer Organisator war, ein Zusammenführer vieler Köpfe zu wahrer Gemeinschaftsarbeit. Zeugnis hiervon ist der große Kreis seiner Mitarbeiter an der Hochschule wie in der Praxis, die sich voll Verehrung um ihn geschart haben, Zeugnis hiervon ist in besonderem Maße der Ausbau des von Wüst in so weitblickender Weise angelegten Eisenhüttenmännischen Instituts der Technischen Hochschule Aachen. Aber auch hier ist wieder besonders bemerkenswert, in welcher glänzender Weise Oberhoffer mit den verwandten Lehrzweigen zusammen arbeitete und wissenschaftliche Gemeinschaftsarbeit pflegte. So entwickelte sich ein lebhafter Austausch mit dem physikalischen und mineralogischen Institut sowie vielen anderen Stellen.

Es ist natürlich, daß ein Mann mit der wissenschaftlichen Begabung Oberhoffers eine große Anziehungskraft auch auf seine Hörer ausüben mußte. Weit über die Grenzen unseres Vaterlandes bekannt, zog er von Jahr zu Jahr eine immer größere Anzahl von Schülern des In- und Auslandes nach Aachen. Hierin unterstützte ihn ein ganz hervorragendes Lehrtalent, das sich nicht nur in einem fesselnden Vortrage ausprägte, sondern vor allem in seiner temperamentvollen Mitarbeit und geistigen Führung bei allen Arbeiten, die den Studierenden selbst zu höchster Leistung mitriß. Die Anregungen, die seine Schüler von ihm empfingen, lagen nicht nur in seinem Wissen begründet, sondern ebenso sehr in seiner ganzen Persönlichkeit, seinem unermüdlichen Fleiß, seiner zähen Energie, seinem unbestechlichen Gerechtigkeitsinne. So entwickelte sich in seinem Institut ein echt kameradschaftlicher Geist und eine Hingabe an die Sache selbst, die seine Schüler in wirksamster Weise für die Praxis vorbereitete.

Daß ein Mann wie Oberhoffer auch auf die Weiterentwicklung des eisenhüttenmännischen Studiums maßgebenden Einfluß hatte, ist selbstverständlich; noch kurz vor seinem Tode wurde er vom Kultusministerium zum ständigen Berater für Hochschulfragen ernannt. Seine Ueberzeugung war, daß bei der in erster Linie notwendigen Vertiefung des theoretischen Wissens auch praktische Kenntnisse des Betriebes stehen müssen, um brauchbare Ingenieure für die Praxis heranzubilden. Durch Ausscheidung alles Ueberflüssigen und strengste Zusammenziehung der Vorlesungen und Übungen glaubte er, auch noch für die weitere Zukunft diese Ausbildung der Eisenhüttenleute ohne Ueberlastung der Studierenden und weitere Ausdehnung der Studienzeit sicherstellen zu können.

Aber auch über den Rahmen der Hochschule hinaus stellte sich Oberhoffer jederzeit zur Verfügung. Engste Zusammenarbeit verband ihn mit dem Verein deutscher Eisenhüttenleute und seinen verschiedenen Fachausschüssen. Seine bedeutenden öffentlichen Vorträge, von denen er die beiden letzten in Leoben und Luxemburg schon als ein dem Tode Geweihter hielt, sind hierfür bleibendes Zeugnis.

Diese vielseitige Tätigkeit konnte Oberhoffer nur ausüben, weil er aus einem überaus glücklichen Familienleben und Freundeskreise Erholung und neue Spannkraft schöpfte. Wer ihn hier beobachten durfte, der mußte auch den Menschen lieb gewinnen, der über feinen Humor, regste Interessen für alles und ein gütiges, großes Herz und Gemüt verfügte. Ganz erschloß sich aber seine Persönlichkeit erst in der Musik. Hier offenbarte sich sein Künstlerblut vom Großvater und Vater her. Hier liegt auch der Schlüssel zu seiner gesamten Persönlichkeit, die im letzten Sinne eine Künstlernatur war. Nun hat ihn die Heimaterde wieder aufgenommen, seine Freunde aber werden seiner gedenken:

Viel Ehrfurchtgebietendes gibt es,
Nichts Ehrfurchtgebietenderes als den Menschen!

W. Eilender.

Entwicklung und Stand der Qualitätsfrage.

Von Professor Dr.-Ing. P. Oberhoffer in Aachen¹⁾.

(Entwicklung der Vorstellung von dem Wesen des Stahles von Réaumur bis Ledebur. Die Beurteilung der Qualität nach der Analyse und ihre Schwierigkeiten. Die Bedeutung und Entwicklung der Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl. Die Anwendung physikochemischer Rechnungen auf die Metallurgie des Eisens, ihre Ergebnisse und Aussichten.)

Unter Qualität soll hier die Summe der Eigenschaften verstanden werden, die der Stahl besitzen muß, um für einen bestimmten Verwendungszweck geeignet zu sein. Dies ist der Qualitätsbegriff im weitesten Sinne. Mitunter versteht man unter Qualität das über den Durchschnitt Hinausragende, mitunter auch lediglich die Art oder Sorte des Stahles. Man kann bei einer Schilderung der Entwicklung des Qualitätsbegriffes die Aufzählung der als Qualitätsmaßstab benutzten Eigenschaften und die Wege zu ihrer Ermittlung in den Vordergrund stellen. Wesentlich reizvoller aber ist es, die Entwicklung der Faktoren zu untersuchen, die im Grunde genommen den Fortschritt auf dem Gebiete der Qualität bedingt haben, das ist die Entwicklung unserer Erkenntnis vom Aufbau des Stahles und dessen Beziehung zu den Eigenschaften und die Kenntnis vom Wesen der Herstellungsverfahren.

Da dies jedoch Fragen sind, die offenbar chemischer bzw. physikochemischer Natur sind, so würde letzten Endes die Entwicklung der Qualität von der Entwicklung dieser Wissenschaften abhängig sein bzw. von der Geschwindigkeit, mit der

die Vereinigung chemischer und physikochemischer Erkenntnisse durch die Metallurgie erfolgte. In Wirklichkeit hat sich die Entwicklung nicht immer so vollzogen, indem der Fortschritt unter dem Druck der äußeren Verhältnisse sich nicht in Anlehnung an die Wissenschaft, sondern von innen heraus auf rein empirischer Basis vollzog. Trotzdem gilt auch hier der oft gehörte Helmholtz-Ausspruch: „Wer das Gesetz der Phänomene kennt, gewinnt dadurch nicht nur Kenntnisse, er gewinnt auch die Macht, bei geeigneter Gelegenheit in den Lauf der Natur einzugreifen und sie nach seinem Willen und zu seinem Nutzen arbeiten zu lassen!“

Meine Betrachtungen beginnen mit dem Zeitpunkt, zu dem die neuen Erkenntnisse an die Arbeiten einzelner Männer geknüpft sind. Sehen wir von den vereinzelt dastehenden Werken Biringuccios und Agricolas ab, die im übrigen mehr vom Standpunkt der Technik als von dem der Wissenschaft von Bedeutung sind, so setzt dieser Zeitabschnitt mit Beginn des 18. Jahrhunderts, im besonderen mit den Arbeiten Réaumurs ein. Der Einfachheit und Uebersichtlichkeit der Darstellung halber soll versucht werden, den entwicklungsgeschichtlichen Teil

der Aufgabe an Hand einiger berühmter metallurgischer Werke zu schildern, und zwar an Hand der 1782 erschienenen „Geschichte des Eisens“ von Sven Rinman, der 1841 erschienenen dritten Auflage der „Eisenhüttenkunde“ von Karsten und der dritten Auflage des „Handbuches der Eisenhüttenkunde“ von Ledebur um 1900. Abb. 1 zeigt die drei genannten Verfasser. Diese Auswahl bedeutet keineswegs eine Unterschätzung der vielen anderen bedeutenden Metallurgen der beiden vergangenen Jahrhunderte; sie gibt lediglich meiner Ueberzeugung Ausdruck, daß sich in ihr der Geist jener Zeiten am besten widerspiegelt. Die gewählten Werke zerlegen die betrachteten zwei Jahrhunderte in etwa drei gleich lange Zeitabschnitte von etwa 60 Jahren. Um das Verständnis zu erleichtern, sei der Schilderung jedes Abschnittes eine kurze Betrachtung über den Stand der Chemie bzw. physikalischen Chemie vorausgeschickt.



Sven Rinman.

C. J. B. Karsten.

A. Ledebur.

Der Stand der metallurgischen Technik in dem ersten durch Sven Rinmans „Geschichte des Eisens“ gekennzeichneten Zeitabschnitt war folgender. Die Erzeugung des Stahles und des Stabeisens, wie man bis zur Flußeisenzeit das spätere Schmiedeeisen nannte, erfolgte überwiegend indirekt über das Roheisen auf dem sogenannten Frischherde. Die Bauart des Herdes und die Einzelheiten des Verfahrens wichen infolge der Abhängigkeit vom Rohstoff örtlich außerordentlich stark voneinander ab. Als Brennstoff diente Holzkohle, die mit dem Frischgut in unmittelbarer Berührung stand. Auch das Roheisen wurde so gut wie ausschließlich in niedrigen Hochöfen mit Holzkohle hergestellt. Das Rennfeuer war wegen seiner Unwirtschaftlichkeit fast verschwunden.

Die Veröffentlichung von Sven Rinmans „Geschichte des Eisens“ fällt in das Zeitalter der als Ableger der Alchimie zu betrachtenden, seit Mitte des 17. Jahrhunderts herrschenden Phlogistik, die durch Einbeziehung eines neuen Prinzips, des Feuers, zu den drei ältesten, Quecksilber, Schwefel, Salz, gekennzeichnet ist. Man hat die Alchimie als Lehre von der Erhaltung der Eigenschaften bezeichnet. Das Kennzeichnende an ihr ist nach Färber²⁾, daß man einer besonders auffälligen Eigenschaft einen ganzen Stoff zuordnet, und weil es für so wichtig gehalten wurde.

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung der Eisenhütte Oesterreich am 29. Mai 1927 in Leoben.

²⁾ Entwicklungsgeschichte der Chemie (Berlin: J. Springer 1921), der der Verfasser im wesentlichen in den entsprechenden Teilen dieser Arbeit folgte.

wenn ein Stoff verbrennlich war, wurde angenommen, daß alles Verbrennliche eins war oder doch einen Grundbestandteil besäße. So konnte es kommen, daß zu Ende der Phlogistik sowohl Kohlenstoff als auch Wasserstoff als Brennbare oder Phlogiston aufgefaßt wurden. Man darf aber nicht vergessen, daß sich schon lange ein Gefühl für die Erhaltung des Stoffes als Summe seiner Eigenschaften bemerkbar macht. Die Zahl der Fälle häuft sich immer mehr, in denen neu aufgefundene Stoffe eine ausgezeichnete Eigenschaft, etwa die Brennbarkeit, besitzen, aber bei näherer Untersuchung ihre Eigenart auch im sonstigen Verhalten zeigen, bis schließlich mit dem Zusammensturz der Phlogistik, etwa zur Zeit des Erscheinens des Rinmanschen Handbuches, die Verbrennlichkeit wie jede andere Teileigenschaft als Eigenschaft gewertet wurde, die unterscheidbaren Stoffen zukommt.

Dem Stande der Chemie entsprechend bewegten sich die Vorstellungen vom Aufbau des Eisens und von dessen Beziehungen zu den Eigenschaften in den allgemeinen Gedankengängen der Phlogistonlehre. Im besonderen muß betont werden, daß ja noch keine quantitative Analyse bestand, und die qualitative Analyse erst in der allerjüngsten Zeit durch die ausgezeichneten Arbeiten Bergmans und Scheeles für die Metallurgie des Eisens bedeutsame Fortschritte zu verzeichnen hatte. Nach jenen Vorstellungen bestand das Eisen wie alle anderen Metalle aus Phlogiston oder Feuermaterie und aus einer metallischen Erde oder einem Metallkalk (heute Oxyd). Außerdem enthielt es das von Scheele entdeckte Reißblei, heute Graphit, ferner teils zufällig, größtenteils aber als wesentlichen Bestandteil das von Gahn 1774 entdeckte Braunsteinmetall, heute Mangan. Die Schwefelsäure, heute der Schwefel, war als Ursache des Rotbruches bekannt und gefürchtet. Dagegen war die Ursache des Kaltbruches noch umstritten. Rinman neigte schon zu der Ansicht, es könne sich nur um das von Bergman im kaltbrüchigen Eisen entdeckte neue Metall, das Wassereisen, handeln. Erst später hat Scheele erkannt, daß es nicht ein neues Metall, sondern der längst (seit 1675) bekannte Phosphor ist. Daß daneben die Kenntnis von den Legierungsmöglichkeiten des Eisens mit anderen Metallen, im übrigen in Anlehnung an die Verhältnisse bei den Edelmetallen und beim Kupfer, verhältnismäßig weit fortgeschritten war, beweist der Umstand, daß Svedenborg³⁾ 1734 schon über die Legierung (commixtio) des Eisens mit 8, Rinman 1782 mit 14 echten Metallen berichtet, und aus dem großen Raum, den Rinman dem Einfluß der Beimengungen auf die Eigenschaften des Eisens widmet, mag entnommen werden, wie sehr in Wirklichkeit schon die Lehre vom Phlogiston ins Wanken geraten war. Trotzdem wurde immer noch die größere Dichtigkeit und Härte des Stahles auf die größere Metallisierung der Eisenerde und eine nähere und innigere Verbindung der Teilchen infolge des größeren Gehaltes an feinem Phlogiston zurückgeführt, während der geringere Phlogistongehalt des weichen Eisens eine

größere Undichtigkeit und Porosität, dafür aber eine vollkommene Anziehung der reinen und im höchsten Grade der Feinheit befindlichen Teilchen bedingen sollte, wodurch die Zähigkeit gekennzeichnet sei.

Es wäre zwar gerade an dieser Stelle sehr reizvoll, den Verfahren der Qualitätsbestimmung einige Worte zu widmen. Es sei jedoch nur ein Hinweis auf die überragende Bedeutung des Bruchaussehens und einiger qualitativer Proben, wie der Meißel-, Feilen- und Wurfprobe, gegeben. Wenn auf Grund solcher Proben von Härte, Zähigkeit, Sprödigkeit usw. die Rede ist, so darf man aber nicht vergessen, daß es sich nie um zahlenmäßige, sondern stets um gefühlsmäßige Darstellung dieser Eigenschaften handelte. Erwähnenswert ist noch, daß Wärme- und mechanische Behandlungsarten wie Ueberhitzen, Regenerieren, Ausglühen nach dem Kaltziehen, Härten usw. in ihrer Auswirkung auf die Eigenschaften qualitativ bereits gut bekannt waren, daß man aber jeden Versuch einer Deutung so gut wie ganz unterließ⁴⁾.

Das Frischen des Roheisens bestand nach damaliger Auffassung in einer Entfernung des überschüssigen Phlogistons aus dem Roheisen, indem nach phlogistischer Vorstellung Roheisen den größten, Stabeisen den geringsten und Stahl einen mittleren Phlogistongehalt aufweisen soll. Auch die Rohstoffe des Verfahrens, das graue und das weiße Roheisen, unterscheiden sich durch ihren Gehalt an Phlogiston, indem ersteres mehr davon besitzt als letzteres. Die Schlacke besteht nach Rinman aus verbranntem Eisen, Kohlenasche, Unreinigkeiten, Sand und Erden⁵⁾. Ihre Rolle ist, das Phlogiston des Roheisens anzuziehen, aber auch das Eisen vor der Wirkung der Hitze oder des Feuers zu schützen. Die zu Beginn des Frischens gebildete Rohschlacke, unserer heutigen Auffassung gemäß eine eisenärmere, kieselsäurereichere Schlacke, besitzt wenig Anziehung zum Phlogiston, befördert daher das Frischen nicht, im Gegensatz zur später gebildeten Garschlacke. Die Wirkung des Feuers beim Frischen wird in Anlehnung an Scheeles berühmte „Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer“ 1777 wie folgt geschildert: „Die Hitze ist eine feine Säure, die sich mit mehr oder weniger Phlogiston vereinigen kann. Infolgedessen ist nicht nur der Gehalt an Reißblei verschieden in Roheisen, Stahl- und Stabeisen, sondern auch der Gehalt an Hitze. Den Reißbleigehalt kann man durch Auflösen in Säuren feststellen und findet in Stabeisen weniger als in Stahl. Das Stabeisen enthält die meiste Feuermaterie, Roheisen die wenigste. Reißblei und feines Phlogiston treten daher im umgekehrten Verhältnis zueinander auf.“ Setzt man, wie der Uebersetzer der „Geschichte des Eisens“ von Rinman, Karsten, bemerkt, statt Feuermaterie oder feines

⁴⁾ Benedicks [Metallographic Researches (New York: Mc Graw-Hill 1926)] hat gezeigt, daß der Entdeckung von Ac_1 durch J. F. Angerstein (vgl. Grabe: a. a. O., S. 217) 1777 durch Rinman keine Bedeutung beigemessen wird.

⁵⁾ Ein Versuch einer quantitativen Schlackenanalyse ist bei Rinman zu finden. Hiernach besteht die Garschlacke „zur Hälfte aus Eisen, während der Rest Kieselerde, Mangan, Kalk, Alkali und ein unbekanntes Salz ist“.

³⁾ In einer Arbeit „De ferro“.

Zahlentafel 1. Eine Karstensehe Analysentabelle.

A. Roheisenarten bei Holzkohlen erblasen.

Woher das Roheisen	Kohle			Schwefel	Phosphor	Silizium	Mangan	Kupfer
	ungebundene	gebundene	Summe					
* 1. Von Hammhütte . . .	2,375	2,08	4,455	0,001	0,08	1,3125	7,421	††
* 2. Ebendaher . .	††	5,14	5,14	0,002	0,08	0,5565	4,496	††
* 3. Ebendaher . .	††	2,91	2,91	0,01	0,08	0,001	1,79	††
* 4. Von Torgelow	2,6	+	+	+	3,107	0,4	2,765	+
* 5. Von Peitz . .	1,93	+	+	+	5,54	0,17	1,86	+
* 6. Von Müsen . .	††	5,4114	5,4114	S	S	0,3667	4,2448	0,1795
* 7. Aus Steiermark . . .	††	4,9221	4,9221	0,0178	+	+	+	S
* 8. Von Lohhütte	††	5,8	5,8	S	+	0,524	4,6628	0,1463
* 9. Von Saynerhütte . . .	††	5,1117	5,1117	0,001	+	+	+	+
* 10. Von Malapane	2,919	0,6823	3,6013	0,0132	2,1797	0,6823	+	+
* 11. Ebendaher . .	††	4,1209	4,1209	0,0257	+	+	+	+
* 12. Von Vietz . .	2,7277	0,9544	3,6821	0,0081	+	1,2072	+	+
* 13. Von Vietz . .	2,7449	0,7616	3,5065	0,0072	+	1,4754	+	+
* 14. Von Creutzburger Hütte . .	3,3354	0,7211	4,0565	0,021	+	1,6345	+	+
* 15. Ebendaher . .	3,4515	0,248	3,6995	0,0565	+	2,454	+	+
16. Von Sava . .	0,5	2,0	2,5	+	+	0,7	4,5	+

Phlogiston Metallität, statt Reißblei Kohlenstoff, so ist die Übereinstimmung mit den Anschauungen der atomistischen Zeit gut. Aber man erkennt gleichzeitig die Unmöglichkeit, mit Hilfe des einfachen phlogistischen Begriffs auszukommen. Das Phlogiston muß unterteilt werden in ein größeres und ein feineres, um mit den Beobachtungen bei den Umwandlungen der Stoffe, hauptsächlich mit den denkwürdigen Beobachtungen Priestleys und Scheeles über den Verbrennungsvorgang gelegentlich der Entdeckung des Sauerstoffs, der damaligen Feuer- oder dephlogistisierten Luft, nicht in Widerspruch zu geraten.

Es würde zu weit führen und etwas abseits von der beabsichtigten Durchführung der Schilderung liegen, wenn die Mittel und Wege beschrieben würden, die sich rein empirisch im Hinblick auf eine zweckmäßige Prozeßführung, d. h. Erzielung der gewünschten Eigenschaften mit dem größten wirtschaftlichen Nutzen, entwickelt haben. Es ist aber erwähnenswert, daß damals genau wie heute als maßgebende Faktoren folgende angesprochen wurden: Natur der Rohstoffe, Natur der Schlacke, Bau des Ofens, Führung des Feuers oder der Temperatur und endlich Geschicklichkeit des Arbeiters. Im Laufe der Zeit ändern und verfeinern sich mit zunehmender Erkenntnis von der Natur der Prozesse die Mittel zur Beherrschung dieser Faktoren.

Der Stand der metallurgischen Technik im zweiten Zeitabschnitt, der durch die 1841 veröffentlichte dritte Auflage des „Lehrbuches der Eisenhüttenkunde“ von Karsten gekennzeichnet ist, war folgender: Der zunehmende Mangel an Holzkohle hatte nicht nur in der Hochofentechnik deren Ersatz durch Koks bewirkt, sondern auch bei der Erzeugung von Stabeisen und Stahl war durch die Erfindung des Flammofenfrischens durch Cort und Parnell 1787 die Holzkohle durch Steinkohle ersetzt worden, jedoch mit der Maßgabe, daß eine direkte Berührung von Kohle

und Eisen auf dem Frischherd nicht mehr stattfinden sollte. Der Ersatz der Kieselsäure durch den Schlackenherd bedingte eine wesentliche Abkürzung des Verfahrens und größere Unabhängigkeit vom Rohstoff⁶⁾.

In der Chemie hatte die Phlogistik endgültig der Atomistik das Feld geräumt, die Lehre von der Erhaltung der Qualitäten war durch die Lehre von der Erhaltung der Masse oder des Stoffes (Lavoisier) ersetzt worden. Zwar hatte sich dieser Umschwung nur sehr allmählich vollzogen, und man kann auch nicht behaupten, daß die chemische Nomenklatur um die

betrachtete Zeit bereits als klares und fertiges System erschienen wäre. Auch fehlte im Gebäude noch ein wichtiger Schlußstein, das Gesetz von der Erhaltung der Energie. Immerhin hatte trotz der Unvollkommenheit des Systems die Anwendung der Chemie auf die Klärung der Naturvorgänge bereits ansehnliche Erfolge zu verzeichnen. So hatte im besonderen die quantitative Analyse unter Führung des Analytikers Berzelius ihre ersten Triumphe gefeiert.

Ganz besonders deutlich war die Rückwirkung dieses Umstandes auf die Metallurgie zu bemerken. Die Gegenwart von Kohlenstoff, Mangan, Phosphor und Schwefel und dem 1823 durch Berzelius entdeckten Silizium im Eisen war zur Selbstverständlichkeit geworden, und man beschäftigt sich mit den zahlenmäßigen Grenzen der vorkommenden und der zulässigen Gehalte. Dabei stoßen wir auf manche uns merkwürdig erscheinende Angaben, die dem unvollkommenen Analysierverfahren zuzuschreiben sind. Karsten⁷⁾ selbst bemerkt im Anschluß an die 61 von ihm veröffentlichten Stahl- und Eisenanalysen: „Nur wenige der Analysen verdienen Vertrauen, insbesondere bezüglich der Kohle.“ Zahlentafel 1 gibt einige Analysen von Karsten wieder. Karsten nahm regsten Anteil an der Frage des Kohlenstoffs im Eisen, und er zeigte als erster, daß nicht die Menge, sondern die Art und Verbindung des Kohlenstoffs das Bruchaussehen des Roheisens bedinge und die Festigkeitseigenschaften und die Härte von Stabeisen und Stahl beeinflusse. Im besonderen wendet er sich scharf gegen die Auffassung, Mangan sei zur Erklärung der Härte des Stahles erforderlich. Seine Vorstellung über die Art und den Verbindungszustand der Kohle und deren Aenderung durch Erstarrung, Abkühlung.

⁶⁾ Diese nach Ledebur 1840 durch Hall gemachte Erfindung wird schon in der zweiten Auflage des Lehrbuches der Eisenhüttenkunde von Karsten, also 1828 (S. 241), erwähnt.

⁷⁾ A. a. O., § 322.

	Rasch	Langsam
Erstarrung ↓ Abkühlung	Verbindung $\leq 5,9-94,1$ in allen Verhältnissen	Graphit aber nur wenn Temperatur im Schmelzfluß sehr hoch
Erhitzung ↓ Abkühlung	Abscheidung eines Polykarburets und Eisen (wenig Kohlenstoff)	—
	Zerfall des Polykarburets zu allgemeinen Verbindungen des Eisens und Kohlenstoffs	—
	Rasch	Langsam
	keine Veränderung	Rückbildung des Polykarburets

Abbildung 2. Karstens Vorstellung über die Kohlenstoffformen.

Wiedererhitzung usw. gehen aus Abb. 2 hervor. Setzt man statt „allgemeine Verbindung“ Mischkristalle und statt „Polykarburet“ Zementit, so ist, wenigstens in großen Zügen, eine Uebereinstimmung mit unserer heutigen Auffassung nicht zu verkennen. Auch für die anderen Beimengungen vermutet Karsten verschiedenartige Bindungsverhältnisse, aber die großen analytischen Schwierigkeiten, die ihm in dieser Hinsicht bei der Kohlenstoffbestimmung begegneten⁸⁾, mögen ihn wohl zu dem Ausspruch verleitet haben: „Wer mit solchen Analysen bekannt ist, wird die Hoffnung, sie einmal als kontrollierende Probe auf den Eisenhütten eingeführt zu sehen, gerne aufgeben.“ Aber auch zur Aufklärung der mangelhaften Beschaffenheit des Stahles erscheint ihm die Analyse nicht geeignet. Außer Schwefel und Phosphor ist es nach Karsten insbesondere Silizium, das die Eigenschaften des Eisens verschlechtert.

Die Grundlage für die im heutigen Sinne richtige Erkenntnis der metallurgischen Vorgänge bildete die bereits 1775 durch Lavoisier gegebene richtige Beschreibung des Oxydations- und Reduktionsvorganges. Wichtig und neu ist die Feststellung, daß Mangan, Silizium, Phosphor „oxydabler“ sind als Kohlenstoff, wobei erstere leichter durch Gebläseluft bzw. Feuer-gase oxydiert werden, der Kohlenstoff dagegen hauptsächlich durch die Schlacke. Die Schlacken sind gemäß der Berzeliusschen Schlackentheorie wie Salze aus Base und Säure aufgebaut, wobei die Kieselsäure stets die Rolle der Säure und bei den Schlacken der Frischverfahren die Metalloxyde, beim Hochofen die Erden die Rolle der Basen spielen. Die Rohschlacke des Frischherdes und die Puddelschlacken sind zum Silikat bis Bisilikat abgesättigt, die leicht reduzierbaren Garschlacken dagegen nähern sich mehr dem Subsilikat. Die Tatsache, daß die Rohschlacke kristallisiert, ist für Karsten ein zwingender Grund für die Annahme eines festen Mischungsverhältnisses von Kieselsäure zu Metalloxyd in Anlehnung an Mitscherlichs Theorie des Isomorphismus. „Garschlacke dagegen“, sagt er, „kann nie kristallisieren, weil das im Ueberschuß befindliche Eisenoxydul in unterschiedlichen Verhältnissen vorkommt. Wenn jemals Kristalle gefunden würden,

⁸⁾ Eine Kohlenstoffbestimmung dauerte um jene Zeit 24 st.

müßten sie ein basisches Silikat oder ein Silikat sein.“ Das verschiedenartige Verhalten des rohschmelzigen und garschmelzigen Roheisens beim Frischen ließ sich nunmehr auf Grund der größeren oder geringeren Mengen der zu oxydierenden Fremdkörper einfacher als früher erklären, wo man das verschiedene Verhalten der einzelnen Roheisensorten beim Schmelzen als maßgebend ansah.

Man erkannte, daß die Wärme nicht mehr als Stoff wirke, sondern die Höhe der Temperatur die Geschwindigkeit der Oxydations- und Reduktionsvorgänge regelte.

Die Entwicklung der metallurgischen Technik im dritten Zeitabschnitt, der durch die um 1900 veröffentlichte dritte Auflage des Ledeburschen Handbuches der Eisenhüttenkunde gekennzeichnet ist, gehört wohl zu dem Staunenswertesten, was wir in der Geschichte der Technik überhaupt erlebt haben. Der gewaltige Sprung der Welteisenerzeugung (Abb. 3) ist aber nicht, wie man zunächst anzunehmen geneigt ist, auf die Entdeckung der neuen Verfahren von Bessemer (1856) und Siemens-Martin (1865) zurückzuführen; vielmehr stieg die Schweißeisenerzeugung nach Bessemers Erfindung zunächst noch weiter an, weil die sauren Verfahren kein weiches und schweißbares Erzeugnis lieferten und die Abhängigkeit vom Rohstoff zur Zeit noch viel zu groß war, bis dann Ende der 70er Jahre das Verfahren von Thomas unermeßliche Eisenerzvoräte, die bisher mehr oder minder brachgelegen hatten, einer wirtschaftlichen

Verwendung zu führte und die Uebertragung des Thomasschen Gedankens auf das Siemens-Martin-Verfahren die ständig wachsenden Schrottmengen wieder in den Eisenkreislauf einzuführen gestattete und eine größere Unabhängigkeit vom Rohstoff ergab.

Von ähnlicher Größenordnung wie auf dem Gebiete der metallurgischen Technik waren die Fortschritte auf dem Gebiete der metallurgischen Grundwissenschaften. Das zu Karstens Zeiten noch recht schwankende chemische System war in der Zwischenzeit auf Grund einer ungeheuren Menge von Einzelarbeiten in das heute geltende übergeführt worden, ohne daß hier grundsätzlich Neues zu verzeichnen

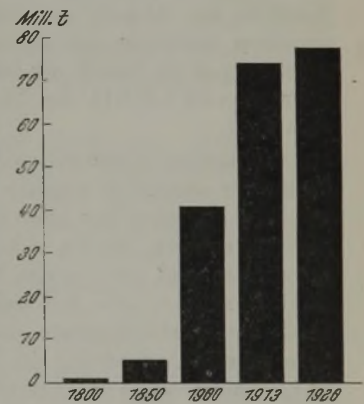


Abbildung 3. Entwicklung der Eisenerzeugung der Welt in den Jahren 1800 bis 1926.

wäre. Dafür hatte aber die Auffassung chemischer Umwandlungen grundlegende Aenderung erfahren. Die Lehre von der Unwandelbarkeit des Stoffes und der stofflichen Natur der Wärme hatte einer umfassenderen Betrachtungsweise weichen müssen, deren Grundlage die Entdeckung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie durch Robert Mayer (1842) und deren Formulierung durch Helmholtz (1847) war. Die Wärme tritt nunmehr in eine Reihe mit den anderen Energieformen. Es wurde erkannt, daß die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik den Ablauf chemischer Reaktionen regelt. Der schon von Berthollet im zweiten, oben besprochenen Zeitabschnitt gemachte Versuch, eine Begriffsbestimmung für den Ausdruck „Affinität“ zu geben, erhielt eine mathematische Fassung im Massenwirkungsgesetz durch Guldberg und Waage (1864 und 1867). Der Berthelotsche Grundsatz, wonach die bei der Reaktion entwickelte Wärmemenge ein direktes Maß für die Affinität ist, erwies sich in dieser Fassung als nicht richtig, indem nicht die Wärmemenge selber, sondern die Entropie, d. h. die durch die absolute Temperatur dividierte Wärmemenge die Größe ist, von der man bei allen freiwilligen Umwandlungen eine eindeutige Richtung voraussehen kann. Williard Gibbs schöpfte in seinen thermodynamischen Untersuchungen aus dem Jahre 1874 bis 1882 die ganze Fülle der aus dem zweiten Hauptsatz erfaßbaren Erscheinungen; sie gipfelten in der nicht nur für die Erkenntnis des Aufbaues der Metallegierungen, sondern auch für die Kenntnis des Ablaufs chemischer Reaktionen so ungemein fruchtbar gewordenen Phasenregel. In Anlehnung an die Theorie der Gase hat sich unter der Führung van t'Hoffs die Theorie der Lösungen entwickelt.

Was Karsten in der dritten Auflage seines Handbuchs für unmöglich gehalten hatte, daß nämlich jemals die Analyse zur kontrollierenden Probe im Eisenhüttenwesen werden würde, war inzwischen eingetroffen, und schon in den 70er Jahren war, wie Beck⁹⁾ bemerkt, „die Roheisenanalyse der Angelpunkt der Betriebskontrolle geworden“. Die ungemein schnelle Ausbreitung der analytischen Chemie im Eisenhüttenwesen hat in erster Linie Klarheit über die oberen und unteren Grenzen der im Eisen vorkommenden Beimengungen gebracht. Auf analytischem Wege war ferner im Laufe des betrachteten Zeitabschnittes die Bestätigung der von Karsten zum Teil angenommenen, zum Teil nachgewiesenen Modifikationen des Kohlenstoffs im Eisen erbracht worden. Allerdings war das neue Schema der Kohlenstoffarten im Eisen etwas verschieden von dem Karstenschen, dafür aber sicherer begründet, indem zur Analyse noch ein neues Versuchsmittel, das Mikroskop bestätigend und neue Wege weisend, hinzukam.

Die Entdeckung und rasche Verbreitung eines genauen Temperaturmeßgerätes, des Le Chatelier'schen Thermoelements, gab Anregung zur thermischen Untersuchung von Metallen und Legierungen,

⁹⁾ Geschichte des Eisens, 5. Abt. (Braunschweig: Friedrich Vieweg und Sohn 1903) S. 336.

und mit Hilfe dieses Meßgerätes gelang es Osmond, teils durch meisterhafte Versuchsführung, teils durch scharfsinnige Hypothese das Problem des Aufbaues des Eisens und seiner Legierungen auf eine neue Entwicklungsstufe zu bringen. Besonders fruchtbar erwies sich seine kühne Hypothese von den drei festen Eisenmodifikationen, dem α -, β - und γ -Eisen. Diesen die Kohlenstoff- und Eisenmodifikationen betreffenden Tatsachen wurde zur Zeit Ledeburs die größte Beachtung geschenkt. Aber das Bindeglied, eine allgemeine Theorie der Legierungen, fehlte bzw. war noch recht unvollkommen, wengleich als Fortschritt die Erkenntnis gebucht werden konnte, daß als Legierungen Gemenge, Lösungen, Verbindungen allein und vermischt anzusehen sind, so daß eines das andere nicht ausschließt. Man begegnet sogar schon dem Versuch, einen Teil der Vorgänge bei der Abkühlung der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen in die uns heute vertraute Form des Zustandsdiagramms zu bringen, aber die Darstellung blieb naturgemäß unvollkommen, und für die übrigen binären, geschweige denn für die komplexeren Legierungen fehlte jeder Ansatz.

Wenn zu Karstens Zeiten die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Eisens wenig bekannt waren, so liegt das an der Unvollkommenheit sowohl der Analyse als auch der Verfahren zur Ermittlung der Eigenschaften. Die auf beiden Gebieten inzwischen erzielten großen Fortschritte machten sich in einer Fülle von Einzel-tatsachen, sogar von Verallgemeinerungen wie beispielsweise Zahlenangaben über den spezifischen Einfluß einiger Elemente auf die Festigkeitseigenschaften bemerkbar. Die über die zulässigen Gehalte der nachteilig wirkenden Elemente gemachten Angaben klingen schon wesentlich wahrscheinlicher als bei Karsten, und als neu ist die bewußte Betonung des Umstandes festzustellen, daß die nachteilige Wirkung z. B. des Schwefels durch Mangan teilweise ausgeglichen werden kann. Man erkennt ferner eine lebhaft zunehmende Versuchstätigkeit auf dem Gebiete der Legierungsstähle (erinnert sei besonders an die klassischen Untersuchungen von Hadfield); ein Teil dieser Stähle erlangte bereits damals praktische Bedeutung. Der Frage der Wärme- und mechanischen Behandlung wurde durch Aufsuchen zahlenmäßiger Zusammenhänge erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt. Das Härtingsproblem wurde durch die erst in unseren Tagen durch Maurer¹⁰⁾ endgültig widerlegte β -Eisentheorie Osmonds beherrscht.

Auch einige neue Fragen hatten sich mit dem Uebergang zum Flußeisen ergeben. Die wichtige Eigenschaft der Dichtigkeit und Gleichmäßigkeit war in der Schweißzeit eine Funktion der vollständig nicht zu umgehenden Anwesenheit von Schlackenteilchen und der sehr schwer zu vermeidenden Ungleichmäßigkeit des Frischzustandes der einzelnen Eisenteilchen. Bei Flußeisen ist die Dichtigkeit und Gleichmäßigkeit mit besonderen Eigentümlichkeiten des Erstarrungs- und Kristallisationsvorganges sowie mit der Tatsache verknüpft, daß der flüssige Stahl Gase lösen und durch Reaktion

¹⁰⁾ Mitt. K.-W.-Inst. Eisenforsch. 1 (1920) S. 39.

entwickeln kann. Diese Umstände führen zur Ausbildung von Hohlräumen und örtlichen Konzentrationsverschiedenheiten oder Seigerungen im Stahlblock. Die Vorgänge sind in großen Zügen zu Ledeburs Zeiten richtig erkannt, aber recht unvollkommen untersucht worden.

Einer weiteren Eigentümlichkeit des Flußeisens hat Ledebur einen großen Teil seiner Forschungstätigkeit gewidmet, das ist die schon frühzeitig, nach der Erfindung des Bessemervfahrens erkannte Unmöglichkeit, das Flußeisen stark herunterzurfischen, ohne hierbei eine Ueberoxydation des Eisens, also eine Sauerstoffaufnahme, verhindern zu können. Sehr bald erkannte man, daß dieser überschüssige Sauerstoff dem Eisen außerordentlich schadet, indem er ihm, wie der Schwefel, die unangenehme Eigenschaft des Rotbruches erteilt. Ledebur war der erste, der nicht nur die Frage der quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs, sondern auch die der Form des Sauerstoffs im Eisen zu lösen versuchte, worauf noch näher einzugehen sein wird.

Weiter sind in dem dritten Zeitabschnitt eine Reihe von wichtigen Aenderungen der Anschauungen über die Natur der Stahlerzeugungsverfahren festzustellen. Rein äußerlich erkennt man als neuartig den Versuch der formelmäßigen Darstellung metallurgischer Reaktionen und ferner das Bestreben, die Veränderung der Konzentrationen aller reagierenden Phasen analytisch-chemisch zu verfolgen und in Konzentrations-Zeit-Diagrammen niederzulegen. Etwas wesentlich Neues liegt in der Berücksichtigung der Thermochemie metallurgischer Reaktionen, ein Vorgang, der einmal in der Aufstellung von Wärmebilanzen gipfelt, ferner aber den Maßstab für Affinitätsbetrachtungen im Berthelotschen Sinne liefert. Der Umstand aber, daß je nach der Temperatur die Reihenfolge der Verbrennung sich ändern kann, führte zu der Vorstellung, daß die Affinität der Stoffe mit der Temperatur sich nach verschiedenen Gesetzen ändert, im besonderen die des Kohlenstoffs rascher zunimmt als die der anderen Elemente. Die Ansichten über die Zusammensetzung der Schlacke gewannen an Klarheit infolge der zunehmenden Analysenunterlagen, und parallel mit der Aenderung der Auffassung vom Wesen der Legierungen änderte sich auch die vom Aufbau der Schlacke. Ein gewisses Gefühl für den Einfluß der Masse bei chemischen Reaktionen machte sich insbesondere bei der Erläuterung des Verbrennungsvorganges bemerkbar, ohne daß aber das Massenwirkungsgesetz schon erwähnt oder angewendet würde. Die Begriffe Umkehrbarkeit von Reaktionen bzw. chemisches Gleichgewicht fehlen, und man versteht es daher, daß Ledebur die Kohlenstoffabscheidung durch Kohlenoxydzersetzung als einen „wunderbaren“ Vorgang bezeichnet, „für den eine allseitig befriedigende Erklärung bisher noch nicht gefunden ist“, und daß er die Umkehrung der Gleichung $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ für unmöglich hält.

Kennzeichnend für die Flußeisenverfahren, ganz besonders des Siemens-Martin-Verfahrens, war im Gegensatz zu den Schweißverfahren die Möglichkeit, durch Beurteilung des Verhaltens von Schöpf-

proben beim Gießen bzw. des Probenbruches und der roh ermittelten Eigenschaften auch geschmiedeter Proben einen Maßstab für die Temperatur und die Zusammensetzung des Schmelzgutes zu erhalten. Damit war die Möglichkeit einer Beeinflussung des Schmelzganges vor der Fertigstellung des Schmelzgutes im Hinblick auf Erzielung bestimmter Eigenschaften gegeben, wobei allerdings ein zahlenmäßig dargestellter Verlauf des Schmelzganges auch bis heute nur unvollkommen möglich ist, und die Beobachtungen mehr zur augenblicklichen Unterrichtung des Schmelzers dienen. Besonders wichtig war die als Maßstab für den Sauerstoff dienende Rotbruchprobe, deren Wert darin besteht, daß bei ungünstigem Ausfallen noch Maßnahmen möglich sind, um den Werkstoff vor dem Zerfallen in der Walze oder unter dem Hammer zu retten. Leider ist diese wichtige, mitunter den ganzen Schmelzgang kennzeichnende Probe bis heute noch rein qualitativ geblieben.

Der heutige Stand der metallurgischen Technik ist qualitativ von dem der Ledeburschen Zeit wenig verschieden. Das Siemens-Martin-Verfahren hat sich neben den Windfrischverfahren nicht nur behauptet, sondern es hat sie an Bedeutung sogar übertroffen. Es ist nicht mehr ein reines Schrottverwertungsverfahren, sondern äußerst anpassungsfähig an die wirtschaftlichen Bedingungen auch durch die Möglichkeit, Erz als Oxydationsmittel für die Fremdstoffe des Roheisens zu verwenden, ein Verfahren, das Ledebur noch recht mißtrauisch beurteilte. Die Einführung des Elektroofens mit seinen hervorragenden Desoxydationsmöglichkeiten bedeutet zweifellos einen Fortschritt nach der qualitativen Seite der Stahlerzeugung.

Die neuere Entwicklung der physikalischen Chemie hat einen gewissen Abschluß mit dem Nernst'schen Wärmesatz gefunden, der die Affinität der Stoffe mittels rein thermischer Unterlagen, nämlich der Wärmetönung des Umsatzes und den spezifischen Wärmen der am Umsatz beteiligten Stoffe im voraus zu berechnen gestattet. Der Mangel an Versuchsergebnissen über die spezifischen Wärmen macht sich indessen sehr unangenehm bemerkbar, und er vermag anscheinend noch nicht durch Verallgemeinerungen wie die Plank-Einsteinsche, die Debye'sche und ähnliche Funktionen zur Berechnung der spezifischen Wärmen aus atomaren Daten als behoben angesehen zu werden.

Unsere Kenntnisse über den Aufbau der Eisenlegierungen sind seit Ledeburs Zeiten erheblich gefördert worden. Aus den glänzenden Arbeiten Osmonds¹¹⁾ und Roberts-Austens¹²⁾ über die Eisen-Kohlenstoff-Legierungen zogen Le Chatelier¹³⁾ und insbesondere Bakhuis-Roozeboom¹⁴⁾ die

¹¹⁾ Transformation du fer et du carbone dans les fers, les aciers et les fontes blanches (Baudoin: Paris 1888).

¹²⁾ Proc. Inst. Mech. Eng. (1897) und (1899) S. 35.

¹³⁾ Revue générale des sciences pures et appliquées, 15. Januar 1897.

¹⁴⁾ Z. phys. Chem. 34 (1900) S. 437.

theoretischen Schlußfolgerungen, und letzterer stellte das erste theoretisch richtige Zustandsdiagramm auf. Roozeboom¹⁵⁾ hatte schon vorher aus den Gibb'schen Gleichgewichtsgrundsätzen seine berühmte Systematik der Zustandsdiagramme entwickelt, die ein übersichtliches und vollständiges Bild aller Phasenänderungen innerhalb des gesamten Konzentrationsgebietes darstellen. Seither ist an der weiteren Ausgestaltung des Zustandsdiagramms der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen ununterbrochen gearbeitet worden, und es kann heute als einer der Grundpfeiler der Metallurgie des Eisens gelten, wenn, wie dies ja bei den früheren Metallurgen der Fall war,

mutter- und rostfreies Eisen¹⁶⁾ (Abb. 4) weisen ein solches Verhalten auf.

Die früher so verschwommenen Vorstellungen vom Anteil der anderen Elemente am Aufbau sind durch Aufstellung der wichtigsten binären Zustandsdiagramme genauer geworden, wenn auch manches noch zu tun bleibt. Ein großer Teil dieses Werkes ist unter der Führung Tammanns geleistet worden. Bei der komplexen Natur des technischen Eisens schien es nun zunächst, als ob die Konstitutionsfrage infolge der Notwendigkeit des Uebergangs zu den ternären und von da zu den komplexeren Systemen ein entmutigendes Maß an Arbeit erfordern würde.

Glücklicherweise hat sich, soweit man wenigstens zu überblicken vermag, die Lage insofern vereinfacht, als die Untersuchung der ternären Systeme mit der Basis Eisen-Kohlenstoff in vielen Fällen ausreicht, und wo dies nicht zutrifft, etwa bei den quaternären Stählen, durch Einzelbeobachtungen genügende Unterlagen für die Kenntnis des Aufbaues zusammengetragen wurde. Bei den Sonder- oder Edelfstählen wurde die Aufgabe durch die ausgedehnte Versuchsarbeit Guillets und ihre graphische Auswertung zu den äußerst übersichtlichen Strukturdiagrammen wesentlich gefördert, deren Brauchbarkeit durch Anwendung seit einem Vierteljahrhundert erwiesen ist.

Die Aufmerksamkeit des Metallurgen hat sich inzwischen auch der Klärung und Erweiterung der Frage der thermischen und mechanischen

Behandlung an Hand des Zustandsdiagramms und mit Hilfe des Mikroskops zugewandt. Die Erkenntnisse über die Verformungsvorgänge haben in neuerer Zeit eine wesentliche Förderung dadurch erfahren, daß der Anschluß nach der Seite der Mechanik einerseits und nach der Physik durch Anwendung der Röntgenanalyse andererseits mit Erfolg gesucht worden ist.

Zu betonen wäre noch das neuerdings hervortretende Bestreben, die Prüfungsverfahren der Verwendung der Werkstoffe besser anzupassen und nicht wie bisher aus gewissen anderen, mit dem Verwendungszweck meistens in keinem oder sehr losem Zusammenhang stehenden Eigenschaften, auf Grund allerdings manchmal sehr umfangreicher Tatsachenunterlagen, auf die Eignung des Stahles für einen bestimmten Zweck zu schließen. Ferner erkennt man das Bestreben, die ermittelten Eigenschaften in nähere Beziehung zu den eigentlichen physikalischen Eigenschaften zu bringen, um so ein allgemeingültiges Bild zu erhalten.

¹⁶⁾ Vgl. Esser und Oberhoffer: St. u. E. demnächst.

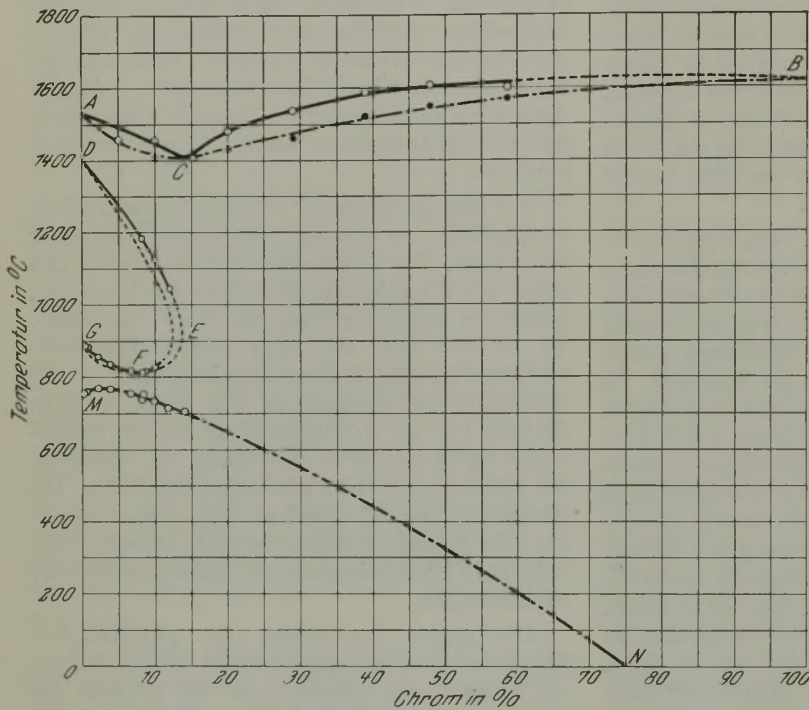


Abbildung 4. Zustandsdiagramm der Eisen-Chrom-Legierungen.

auch die Lehre vom Aufbau des Eisens und nicht nur die vom Ablauf und von der Führung der Vorgänge als Inhalt der Metallurgie betrachtet wird. Die Osmondsche Modifikationshypothese wurde ergänzt durch die Sicherstellung einer vierten, der δ -Modifikation durch Ruer¹⁶⁾. Diese scheinbar zunächst praktische bedeutungslose Tatsache ist nach dem röntgenographischen Nachweis der Identität der Raumgitter von α -, β - und δ -Eisen durch Westgren¹⁷⁾ für die Zustandsdiagramme einzelner binärer Eisenlegierungen wichtig geworden, nachdem der Nachweis der Berechtigung für die vor einigen Jahren von dem Verfasser¹⁸⁾ für die Eisen-Silizium-Legierungen aufgestellte Hypothese erbracht wurde, wonach von einer bestimmten Konzentration an der γ -Zustand nicht mehr durchlaufen wird. Technisch wichtige Legierungen wie Transformatoren-, Preß-

¹⁵⁾ Die heterogenen Gleichgewichte (Braunschweig: Vieweg & Sohn 1901, 1904, 1917/18).

¹⁶⁾ Ferrum 11 (1913/14) S. 257.

¹⁷⁾ Z. phys. Chem. 98 (1921) S. 18.

¹⁸⁾ St. u. E. 44 (1924) S. 979.

Recht ansehnliche Zahlenwerte über die Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung, thermischer und mechanischer Vorbehandlung einerseits und technischen Eigenschaften andererseits liegen heute vor; aber es kann keineswegs behauptet werden, daß diese Zusammenhänge schon heute endgültig geklärt seien. Die Verhältnisse scheinen vielmehr so verwickelt zu liegen, daß man auf dem gewöhnlichen Wege des Einzelversuches infolge der Vielheit der wirksamen Faktoren nur durch äußerst genaue Festlegung der Versuchsbedingungen zu genauen Werten gelangen wird. Wesentlich einfacher erscheint daher ein durch Daeves²⁰⁾ seit einigen Jahren bei metallurgischen Betrachtungen mit großem Vorteil benutztes, in der Statistik gebräuchliches Verfahren, das auf der Verwendung einer sehr großen Anzahl von Versuchspunkten und Einteilung der Ergebnisse nach bestimmten Gesichtspunkten beruht, und das Daeves Großzahlforschung nannte.

Es haben sich nun frühzeitig Fälle ergeben, in denen trotz gleicher Zusammensetzung und Vorbehandlung Unterschiede in den Eigenschaften auftreten. Es wurde dann zuerst von Giolitti²¹⁾ darauf hingewiesen, daß es neben der dem unteren Teil des Zustandsdiagramms entsprechenden Sekundärstruktur auch noch eine Primärstruktur gebe, die die Vorgänge bei der Erstarrung kennzeichne. Die tiefere Erkenntnis dieser Tatsache wurde durch die Entdeckung spezifischer Aetzmittel auf Primärstruktur wesentlich gefördert, aber auch auf diesem Wege ließen sich solche Fälle, wie sie Thallner²²⁾ zuerst, später Eilender²³⁾ erwähnt, und wie sie sich aus eigenen Beobachtungen ergaben, nicht erklären. Diese Fälle bestärkten den Verfasser in der gefühlsmäßig seit Ledeburs Zeiten und vielleicht schon früher in der metallurgischen Fachwelt vorhandenen Auffassung, daß die Gegenwart von Oxyden, oder wie man sich allgemein ausdrückt, von Sauerstoff, einen großen Einfluß auf die Eigenschaften des Stahles haben müsse.

Der wesentliche Gegenstand der vom Verfasser nunmehr über beinahe 12 Jahre fortgeführten Untersuchungen war zunächst die Auffindung eines geeigneten Verfahrens zur Bestimmung des Sauerstoffs. Trotz der zweifelnden Schlußfolgerungen Ledeburs zur Brauchbarkeit des Wasserstoffreduktionsverfahrens, wonach schwer reduzierbare Oxyde durch Wasserstoff bei der von ihm angewandten Temperatur (etwa 800°) nicht reduzierbar seien, wurde als Ausgangspunkt der Untersuchungen das Ledebursche Verfahren gewählt, und durch eine Reihe von Verbesserungen gelang nicht nur die zeitliche Abkürzung, sondern durch einen besonderen Kunstgriff auch die praktisch vollständige Reduktion des Manganoxyduls und zu einem geringen Teil auch die der Kieselsäure²⁴⁾. Es wäre vielleicht nicht unmöglich gewesen, die

Schwierigkeiten zu überwinden, die einer vollständigen Reduktion der Oxyde durch Wasserstoff im Wege standen, allein ein anderer Umstand schien sie für die Zwecke der Sauerstoffbestimmung im Stahl vollständig unbrauchbar zu machen, und zwar der, daß bei Gegenwart größerer Kohlenstoffmengen die Reduktion eines Teils der Oxyde durch Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nicht zu umgehen war. Der Versuch, diese beiden Gase neben dem Wasserstoff aufzufangen und zu wägen, wurde zwar unternommen²⁵⁾, es schien dieser Weg aber für Versuche zu verwickelt, weswegen auf einen Vorschlag Tuckers²⁶⁾ zurückgegriffen wurde, die Oxyde durch Kohlenstoff zu reduzieren. Mit Rücksicht auf den damaligen Stand der Versuchstechnik mußte der Versuch scheitern. P. Goerens²⁷⁾ schlug denselben Weg 1912 vor, und er wurde 1915 von Walter und Patrick²⁸⁾ aber leider wieder mit unzulänglichen Hilfsmitteln begangen. Diesen Gedanken griff der Verfasser wieder auf und entwarf zunächst gemeinsam mit Beutell²⁹⁾ eine Luftpumpe, mit der es möglich war, aus Metallen frei werdende Gase abzusaugen, zu sammeln und zu analysieren. Die Entwicklung der Apparatur ist schon des öfteren beschrieben worden³⁰⁾, so daß ein Eingehen an dieser Stelle überflüssig erscheint.

Da der Sauerstoff aus dem bei der Umsetzung mit Kohlenstoff gebildeten Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ermittelt wird, muß jede andere Kohlenoxyd- und Kohlendioxydquelle, z. B. gelöstes Gas dieser Art, ausgeschlossen sein. Die Abwesenheit von gelöstem Kohlenoxyd und Kohlendioxyd wurde bestätigt gefunden³¹⁾. Eine weitere Störung unter Kohlenoxydbildung ergibt sich aus dem reduzierenden Einfluß des Kohlenstoffs auf das Reaktionsgefäß oder Schiffchen, in dem sich die Probe befindet. Diese Fehlerquelle muß natürlich als Korrektur berücksichtigt werden, und sie fällt um so wesentlich ins Gewicht, je geringer die in der Probe enthaltene Sauerstoffmenge ist. Im übrigen sind durch Salmang in der silikatchemischen Abteilung des Eisenhüttenmännischen Instituts der Technischen Hochschule aussichtsreiche Arbeiten eingeleitet mit dem Ziele, ein hochschmelzendes, porenfreies und chemisch-inaktives feuerfestes Gefäß zu schaffen. Auch die Verwendung anderer, nichtoxydischer Verbindungen, wie z. B. Metallkarbide und Nitride, scheint aussichtsreich zu sein und wird augenblicklich ebenfalls untersucht. Endlich bleibt immer noch der vom Bureau of Standards³²⁾ eingeschlagene Weg offen, die Reaktion in einem Kohle- oder Graphitiegel vorzunehmen, ein Weg, der dem Verfasser wegen der Schwierigkeit der Entgasung des Tiegels nicht

²⁵⁾ St. u. E. 44 (1924) S. 113.

²⁶⁾ J. Iron Steel Inst. (1881, I) S. 205/11.

²⁷⁾ St. u. E. 32 (1912) S. 380.

²⁸⁾ St. u. E. 33 (1913) S. 29.

²⁹⁾ St. u. E. 39 (1919) S. 1584.

³⁰⁾ St. u. E. 42 (1922) S. 801; 44 (1924) S. 113; 45 (1925) S. 1341; 46 (1926) S. 1045.

³¹⁾ Maurer: St. u. E. 42 (1922) S. 447; Oberhoffer und Piwowsky: St. u. E. 42 (1922) S. 801.

³²⁾ Jordan und Eckman: Scient. Papers Bur. Standards 20 (1925) Nr. 514, S. 445; St. u. E. 46 (1926) S. 1428.

²⁰⁾ St. u. E. 43 (1923) S. 462.

²¹⁾ Metallurgia ital. 5 (1913) S. 805/18; 6 (1914) S. 616/34.

²²⁾ St. u. E. 27 (1907) S. 1677; 30 (1910) S. 1348.

²³⁾ St. u. E. 33 (1913) S. 585.

²⁴⁾ St. u. E. 38 (1918) S. 105; 40 (1920) S. 812; 41 (1921) S. 1469; 45 (1925) S. 1575; 46 (1926) S. 1045.

zweckmäßig erschien. Es scheint aber, daß das Ziel durch Entgasen bei einer wesentlich über Versuchstemperatur liegenden Temperatur rasch und vollständig genug erreichbar ist. Wenigstens gelang dies dem Bureau of Standards durch die Anwendung eines Hochfrequenzofens, den wir leider seinerzeit mit Rücksicht auf die Besetzung nicht verwenden durften. Dank dem Entgegenkommen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ist das Institut heute im Besitze eines solchen Ofens. Im übrigen ist es nicht ausgeschlossen, daß unter gewissen Voraussetzungen der nunmehr seit 22 Jahren benutzte Kohlespiralofen billiger und bequemer zum Ziele führt. Das amerikanische Verfahren weicht von dem bisher bei uns üblichen nicht nur äußerlich durch Verwendung des Hochfrequenzofens, sondern grundsätzlich auch dadurch ab, daß das entwickelte Gas durch eine Reihe von Absorptionröhren mittels einer Vakuumpumpe abgesaugt wird. Der Sauerstoff wird gravimetrisch aus je vier Wägungen ermittelt. Ein weiterer Unterschied ist die Höhe der Temperatur, die bei uns nur 1200 bis 1250°, bei dem amerikanischen Verfahren 1450 bis 1600° beträgt. Die Feststellung ist nun recht beachtlich, daß nach dem amerikanischen Verfahren nur ungefähr der vierte Teil der von uns ermittelten Gehalte gefunden wird. Dies ergab sich aus den im Schrifttum vorhandenen Angaben sowie aus Besprechungen, die der Verfasser im Herbst vorigen Jahres persönlich mit beteiligten Herren an Ort und Stelle gehabt hat. Es wird in kurzer Zeit über die bei uns im Gange befindlichen Versuche und wahrscheinlich auch über die Gründe der Abweichungen berichtet werden (Dissertation W. Hessenbruch).

Die Dauer einer Bestimmung nach unserem Verfahren beträgt etwa 1 bis 1½ st, sie liegt also innerhalb der Größenordnung einer Siliziumbestimmung. Es liegt aber durchaus im Bereich der Möglichkeit, die Bestimmungsdauer so abzukürzen, daß ihre Größenordnung sich der einer Kohlenstoffbestimmung nähert, da die Grundlage beider Verfahren ja die gleiche ist.

In diesem Zusammenhange sind noch die Ehn-schen Versuche zu erwähnen³³⁾, aus denen sich ergab, daß die durch verschiedenen Sauerstoffgehalt sich unterscheidenden Stähle ganz verschiedenes Verhalten bei der Zementation aufweisen, indem Gefüge und Tiefe der zementierten Schicht ein qualitatives Sauerstoffbestimmungsmittel abgeben. Von mehreren Seiten bestätigt und ergänzt³⁴⁾, hat sich dieses Verfahren z. B. in der amerikanischen Automobilindustrie zu einem ständigen Hilfsmittel für die Qualitätsbeurteilung entwickelt. Dabei ist die Feststellung nicht ohne Bedeutung, daß schon Réaumur vor nahezu 200 Jahren in seiner berühmten Schrift über die Zementation des Stahles auf das bezüglich der Zementationsdauer und des Bruchgefüges unterschiedliche Verhalten der durch die Herkunft unterschiedenen Rohstoffe aufmerksam machte, und daß

dieser Umstand so lange im metallurgischen Schrifttum erwähnt wurde, bis der Zementstahl seine Bedeutung verloren hatte. Der Verfasser hat in einer gemeinsam mit Schiffler und Hessenbruch veröffentlichten Arbeit³⁵⁾ gezeigt, daß diese Probe auch auf harten Stahl, und zwar unabhängig von der Legierungsart des Stahles, anwendbar ist. Die Ehn-sche Probe mit ihrer vierstündigen Zementationszeit, abgesehen von der Zeit der Erhitzung, Abkühlung und Vorbereitung der Probe, ist kein Schnellverfahren. Ganz abgesehen hiervon liefert sie zwar ein meßbares, aber kein quantitatives Ergebnis. Sie ist also nützlich, kann aber nicht als Ersatz für ein quantitatives Sauerstoffbestimmungsverfahren angesehen werden.

Ueber den Einfluß des Sauerstoffs auf die Eigenschaften des Stahles liegen wenige zuverlässige Angaben vor. Die erste zusammenhängende, an weichem Eisen ausgeführte Versuchsarbeit stammt von Wimmer³⁶⁾. Alle anderen bisher gemachten Beobachtungen sind qualitativ und vereinzelt und beziehen sich insbesondere auf die Härtebarkeit und Härteempfindlichkeit des Stahles³⁷⁾.

Eine bedeutende Förderung der Kenntnis des Einflusses von Sauerstoff auf die Eigenschaften von Sonderstählen kam dadurch zustande, daß der Leiter des Stahlwerks Becker, Direktor Dr. Eilender, der sich selbst stets für die technische Lösung der Sauerstofffrage, u. a. auf dem Wege des Vakuumschmelzens, einsetzte, vor etwa einem Jahre das Extraktionsverfahren in seinen Betrieben einfuhrte. Es ist heute möglich, über den größten Teil des Gesamtergebnisses der etwa 600 Bestimmungen zu berichten³⁸⁾. Ein Ueberblick über das Gesamtergebnis lehrt, daß keine inneren Widersprüche in den gefundenen Abhängigkeiten liegen, daß sie vielmehr recht einleuchtend sind.

Eine Ausnahme macht allerdings der Fall des Alterns von Flußstahl, der eher mit dem in fester Lösung befindlichen Sauerstoff zusammenzuhängen scheint, worauf auch der Umstand hinweist, daß es durch Abschrecken bei 650° gelingt, die Neigung zum Altern eines an sich alternden Flußstahls zu verringern.

Der Beweis für die absolute Richtigkeit der Zahlenwerte konnte nur in Ausnahmefällen im wesentlichen in solchen Fällen erbracht werden, in denen ein Vergleich mit dem Wasserstoffverfahren möglich war. In allen anderen Fällen sind Zweifel an der absoluten Richtigkeit der Zahlen nicht unberechtigt. Hier muß das Ergebnis der schon erwähnten Versuche abgewartet werden.

Schon Ledebur stellte Betrachtungen über die Form des Sauerstoffs an. Ein näheres Eingehen auf diese und andere Einzelbeobachtungen älteren Datums würde hier zu weit führen, und es sei daher nur festgestellt, daß ein ernstlicher Versuch, das Zustands-

³⁵⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 1 (1927) S. 57/68 (Gr. E: Werkstoffaussch. 108). Vgl. a. S. 1540/3 dieses Heftes.

³⁶⁾ St. u. E. 45 (1925) S. 73.

³⁷⁾ Vgl. Thallner: St. u. E. 27 (1907) S. 1677; 30 (1910) S. 1348. Eilender: St. u. E. 33 (1913) S. 585.

³⁸⁾ St. u. E. demnächst.

³³⁾ J. Iron Steel Inst. 105 (1922) S. 157; St. u. E. 42 (1922) S. 1435.

³⁴⁾ Vgl. Oberhoffer: St. u. E. 45 (1925) S. 1383.

diagramm der Eisen-Eisenoxydul-Legierung auf thermischem Wege aufzustellen, durch Rosenhain und Tritton³⁹⁾ vor etwa zwei Jahren gemacht wurde. Aus diesen Angaben und aus verstreuten Schrifttumsangaben hat dann vor einem Jahre Schönert⁴⁰⁾ versucht, ein vollständiges Eisen-Sauerstoff-Diagramm zu entwerfen. Diesem Versuch haften jedoch gewisse Mängel an. In Abb. 5 sind drei Entwürfe wiedergegeben, die unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Rosenhain, Tritton und Hanson drei denkbare Möglichkeiten wiedergeben. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß die in den Diagrammen angegebenen Daten für die Löslichkeit des Sauerstoffs im festen Eisen infolge mangelnder Unterlagen noch nicht endgültig festliegen. Nicht unerwähnt bleiben soll, daß sich auf dem Wege des Abbaues der Oxide⁴¹⁾ eine wesentlich höhere Löslichkeit des Oxyduls im festen Eisen ergeben hat.

Betrachtet man als geeignetes und wichtiges Beispiel für den heutigen Stand der Erkenntnisse der metallurgischen Vorgänge das basische Siemens-Martin-Verfahren, so erkennt man eine wesentliche Zunahme der Treffsicherheit, also ein Unabhängigwerden von der Geschicklichkeit des Arbeiters, hervorgerufen durch steigende Anwendung der chemischen Analyse bei der Ueberwachung des Schmel-

zungsvorganges, wiederum dadurch möglich geworden, daß die Geschwindigkeit der Stahlanalyse im Laufe der letzten 80 Jahre eine wesentliche Zunahme erfahren hat (vgl. Abb. 6). Die gewaltige Steigerung der Analysiergeschwindigkeit ermöglicht es nunmehr,

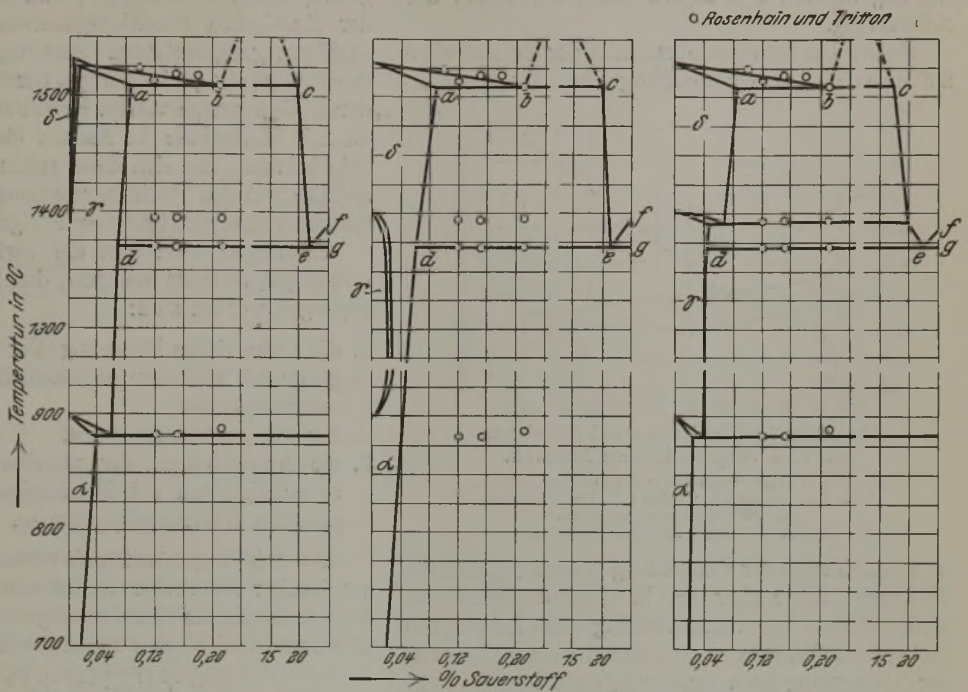


Abbildung 5. Betrachtungen zum Eisen-Sauerstoff-Diagramm.

die Schmelzen wenigstens teilweise analytisch zu verfolgen, und diese Möglichkeit führt zur Errichtung von Hilfslaboratorien auf der Siemens-Martin-Ofenbühne.

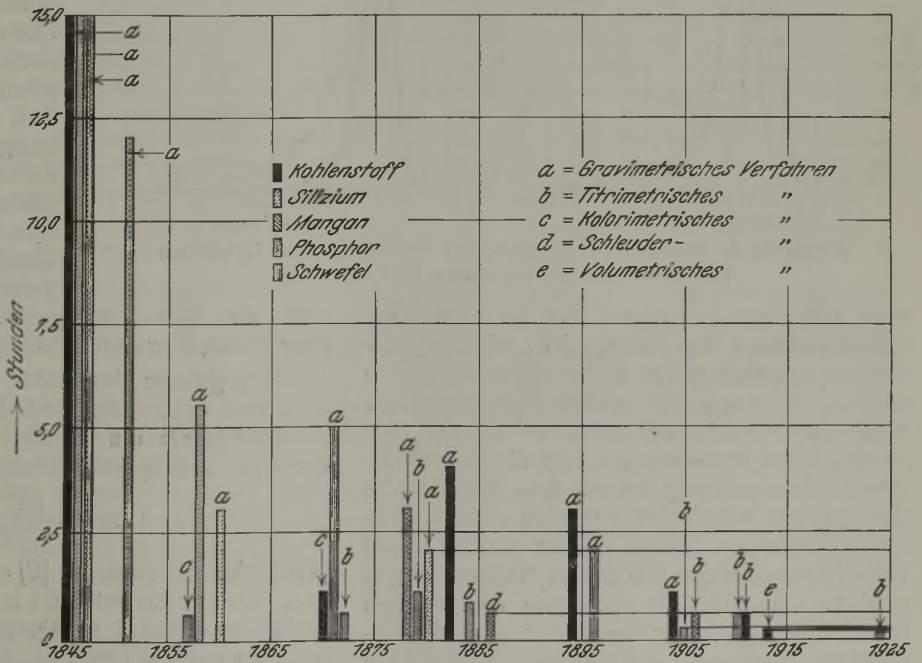


Abbildung 6. Entwicklung der Analyse in Beziehung zur Dauer der Bestimmung.

Leicht erklärlich wird daher die der Statistik eines großen Werkes entnommene, in Abb. 7 dargestellte Abhängigkeit zwischen der Abweichung vom

³⁹⁾ J. Iron Steel Inst. 110 (1924) S. 85.

⁴⁰⁾ Z. anorg. Chem. 154 (1926) S. 220/5.

⁴¹⁾ Vgl. R. Schenck: St. u. E. 46 (1926) S. 665/82.

vorgeschriebenen Analysenintervall und der Zahl der während des Schmelzens analysierten Proben. Abb. 8 zeigt die Streuung des Mangan- und Phosphorgehalts in weichem Siemens-Martin-Stahl vor und nach Einführung schärferer Analysenkontrolle während der Schmelzung.

Untersucht man den Fortschritt der Erkenntnisse auf dem Gebiete der metallurgischen Vorgänge, so

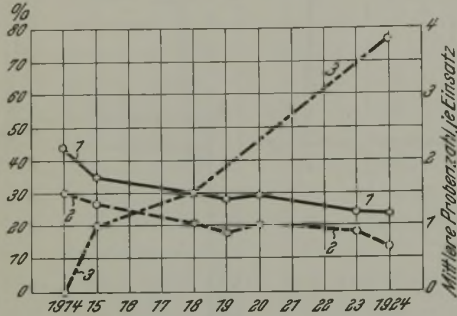


Abbildung 7. Fehleinsätze und Abweichungen vom vorgeschriebenen Intervall.

Kurve 1 = prozentuale mittlere Zahl der Fehleinsätze.
 Kurve 2 = prozentuale mittlere Zahl der Abweichung vom vorgeschriebenen Intervall.
 Kurve 3 = mittlere Probenzahl je Einsatz.

ist man leider zu der Feststellung gezwungen, daß die 25 letzten Jahre über den in Ledeburs Handbuch niedergelegten Stand nicht hinausgeführt haben. Die statistischen Unterlagen reichen bei weitem nicht aus zur Auswertung nach Großzahlgrundsätzen; es liegt für das Martinverfahren nichts Gleichwertiges vor wie z. B. für das Thomasverfahren in der ausgezeich-

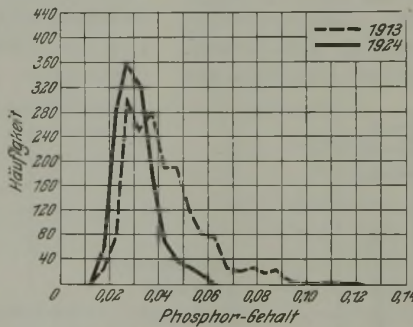
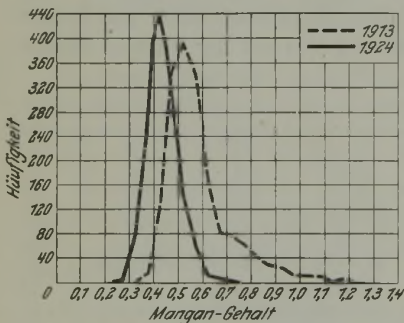


Abbildung 8. Streuung des Mangan- und Phosphorgehaltes in weichen Siemens-Martin-Stahlschmelzen 1913 und 1924.

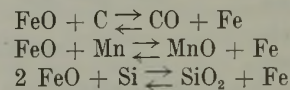
neten Arbeit von L. Blum⁴²⁾ über den Einfluß des Kalküberschusses bzw. Kalkmangels. Die Frage der Schlackenkonstitution hat die beteiligten Fachkreise während der betrachteten Zeit sehr stark beschäftigt. Insbesondere Naske und später Dichmann versuchten durch Betrachtungen über die wahrscheinliche Zusammensetzung der mit dem Metallbad im Gleichgewicht befindlichen Schlacken einen brauchbaren Maßstab zu finden. Leider mußten solche Versuche einmal wegen Mangels an Zahlenunterlagen scheitern und außerdem, weil man dem anderen bedeutenden Faktor, der Temperatur, so wenig Aufmerksamkeit zuwandte, daß man heute noch nicht in der Lage ist, die Temperatur eines Stahl- und Schlackenbades im Siemens-Martin-Ofen rasch, bequem und mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

In neuerer Zeit, ganz besonders in den Nachkriegsjahren, zeigte sich ein recht erfreuliches, wenn auch noch wenig erfolgreiches Bestreben, die Gesetze chemischer Reaktionen, wie das Massenwirkungsgesetz, den Verteilungssatz, und sogar die Gesetze der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, auf die Stahlerzeugungsverfahren anzuwenden. Diese Betrachtungsweise ist im übrigen bereits im Jahre 1906 durch die Vorträge von R. Schenck⁴³⁾ an der Technischen Hochschule in Aachen eingeleitet worden. Wie bekannt, hat sich dann später Schenck hauptsächlich mit den Hochofenreaktionen bis zu Temperaturen von etwa 1100° beschäftigt.

Ueberblickt man nun die vorliegenden Untersuchungen, so stellt man fest, daß bisher drei Wege begangen worden sind:

1. die rechnerische Erfassung der chemischen Vorgänge mit Hilfe der physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten,
2. der Laboratoriumsversuch,
3. die Anwendungen der physiko-chemischen Gesetzmäßigkeiten auf Betriebsbeobachtungen mit gewissen Näherungshypothesen.

Der erste Weg, nämlich die rechnerische Erfassung einzelner chemischer Reaktionen mit Hilfe physikalisch-chemischer Gesetzmäßigkeiten, ist an einer Reihe von Gleichungen wie insbesondere



durch Le Chatelier (1912), Styri (1923) und McCance (1925) versucht worden. Während Le Chateliers Versuche auf der alten Carnot-Clapeyronischen Gleichung aufgebaut sind, haben die beiden letztgenannten Forscher die bekannte Nernstsche Gleichung herangezogen. Ihre Ergebnisse seien an Hand der Desoxydationsgleichung durch Kohlenstoff, also dem Vorgange $\text{FeO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}$, einer kurzen Betrachtung unterzogen.

Bei gegebener Temperatur, gegebenem Kohlenoxyddruck und konstantem Kohlenstoffgehalt ist der Sauerstoffgehalt des Metalls eindeutig bestimmt durch die Gleichgewichtskonstante:

$$[\text{FeO}] = \frac{p_{\text{CO}}}{[\text{C}] K}$$

[FeO] wird also nur 0 für [C] = unendlich oder $p_{\text{CO}} = 0$. Ersteres kommt nicht in Frage, da selbst im Sättigungszustand die Konzentration des Kohlenstoffs noch eine endliche Größe ist. Die zweite Möglichkeit verlangt Abwesenheit von Kohlenoxyd, was durch Wegspülen von Kohlenoxyd mit neutralem Gas oder

⁴²⁾ St. u. E. 41 (1921) S. 69/74.

⁴³⁾ Physikalische Chemie der Metalle (Halle: W. Knapp 1909).

durch Evakuieren erreicht wird. Umgekehrt lehrt die Gleichung, daß der Kohlenstoffgehalt des Metalls durch seinen Eisenoxydulgehalt und durch den Kohlenoxyddruck bei gegebener Temperatur bestimmt ist. Da p_{CO} in technischen Oefen stets einen endlichen Wert besitzt, wird die Verbrennung des Kohlenstoffs um so vollständiger, je größer die Konzentration des Eisenoxyduls im Metall ist, das demnach bei den heutigen Stahlherstellungsverfahren nicht zu umgehen ist.

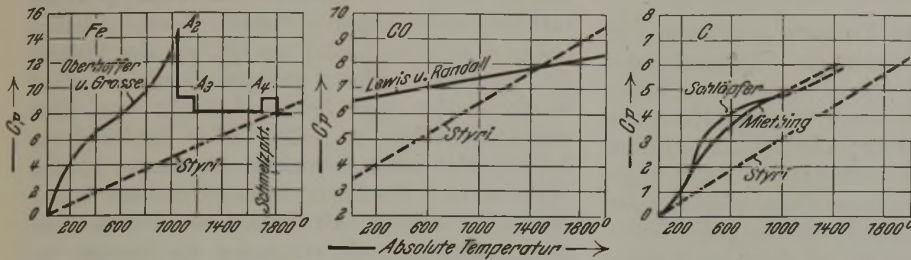


Abbildung 9. Ansätze für den Temperaturverlauf der Molarwärmen.

Die Betrachtungen bleiben so lange qualitativ, als der Wert der Gleichgewichtskonstanten K nicht festliegt. Da versuchsmäßige Unterlagen fehlen, hat Styri unter Zugrundelegung des Nernstschen Wärmesatzes K auf rechnerischem Wege zu ermitteln versucht. Ausgehend von der Ueberlegung, daß der Umsatz von reinem Kohlenstoff mit reinem Eisenoxydul genau so verlaufen muß, als ob die Reaktion in einem Metallbade verläuft, das an diesen beiden Stoffen gesättigt ist, stellt Styri für den nunmehr unvarianten Gleichgewichtszustand den Ausdruck auf:

$$\log p_{CO} = -\frac{36\,700}{4,57 T} + 1,75 \log T - \frac{0,002}{4,57} T + 3,5.$$

Die für den Temperaturverlauf der Molarwärmen benutzten Ansätze sind in Abb. 9 graphisch dargestellt; die Abweichungen zwischen den Styrischen Annahmen und den wirklichen Werten sind erheblich. Für Eisenoxydul stehen versuchsmäßige Bestimmungen der spezifischen Wärme zur Zeit noch aus. Statt der Wärmetönung am absoluten Nullpunkt hat Styri merkwürdigerweise die für Raumtemperatur gültige Wärmetönung mit 36 700 cal eingesetzt, die mit einer Bildungswärme des Eisenoxyduls von 65 000 cal berechnet ist. Letzterer Wert ist recht zweifelhaft, weil die Unbeständigkeit des FeO bei Raumtemperatur bisher die Festlegung seiner thermischen Daten verhindert hat.

Abb. 10 zeigt das Ergebnis der Styrischen Rechnung. Bei 1600° würde die Reaktion im gesättigten Metallbade erst bei einem Druck von 12 600 at beendet sein.

Styri errechnet ferner die Konstante des Massenwirkungsgesetzes für 1600° unter Zugrundelegung einer Sättigungskonzentration des Kohlenstoffs von 5,5 % und des Eisenoxyduls von 1,12 % zu 2045.

Hieraus ergibt sich der neben 0,1 % C unter einem Kohlenoxyddruck von 1 at bei 1600° beständige Eisen-

oxydulgehalt des Metalls zu etwa 0,001 %, ein sehr unwahrscheinlicher Wert. Abgesehen von den schon erwähnten Ungenauigkeiten der Ansätze für die spezifische Wärme ist es zweifelhaft, ob die angenommene lineare Abhängigkeit des Reaktionsdruckes der gelösten Körper bis zur Sättigungsgrenze den Tatsachen so gerecht wird, daß man das Massenwirkungsgesetz für den gesamten Konzentrationsbereich mit nur einer Konstanten aufstellen kann.

Le Chatelier, Styri und McCance haben die oben gekennzeichnete Rechnungsweise auch auf die Desoxydation des Eisens mit Silizium und Mangan angewendet. Die für eine Temperatur von 1600° erhaltenen Ergebnisse des letztgenannten Forschers sind aus Abb. 11 ersichtlich⁴⁴⁾.

Hier sei nur erwähnt, daß vorläufig unsere lückenhafte Kenntnis der thermischen Daten der Stoffe die Durchführung thermodynamischer Rechnungen in den meisten Fällen unmöglich macht. Man ist daher zur Klärung der Fragen auf den Laboratoriumsversuch angewiesen.

So einfach es auf den ersten Blick hin erscheint, solche Reaktionen durch den Laboratoriumsversuch

zu erforschen, so schwierig ist die Ausführung derartiger Versuche. Insbesondere bereitet die Beschaffung eines temperaturbeständigen, reaktions-trägen, d. h. an der betreffenden Reaktion nicht teilnehmenden Tiegelbaustoffs die größten Schwierigkeiten. Die Forderung der Reaktionsfähigkeit bezieht sich nicht nur auf das Metall, sondern auch auf die möglicherweise zu bildende Schlacke. Die Ausschaltung des Luftsauerstoffs durch Vornahme des Versuches im Vakuum oder in neutraler Atmosphäre ist in vielen Fällen notwendig. Beinahe selbstverständlich ist die Forderung nach einer geeigneten Erhitzungsvorrichtung, die in vorbildlicher Weise im Hochfrequenzofen verwirklicht ist, aber auch die Kurzschluß-Kohlerohr- und Kohlespiralöfen haben

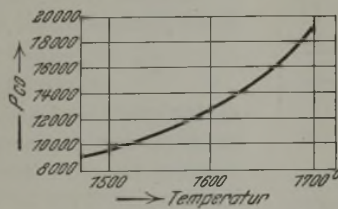


Abbildung 10. Reaktion im gesättigten Metallbade nach Styri.

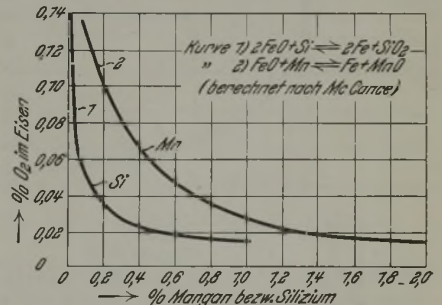


Abbildung 11. Gleichgewichtszustand der Reaktionen bei 1600°.

Die Einzelheiten der Rechnung sind von P. Oberhoffer und H. Schenck in dieser Zeitschrift näher dargelegt; vgl. S. 1526/36 dieses Heftes.

⁴⁴⁾ Die Einzelheiten der Rechnung sind von P. Oberhoffer und H. Schenck in dieser Zeitschrift näher dargelegt; vgl. S. 1526/36 dieses Heftes.

sich ausgezeichnet bewährt; ganz besonders haben letztere, wie schon erwähnt, den Vorzug der Billigkeit. Die Ausschaltung der Kohleatmosphäre gelingt sehr leicht durch Einbau gasdichter Porzellanrohre, die die Staatliche Porzellanmanufaktur in gemeinsamer Arbeit mit dem Eisenhüttenmännischen Institut geschaffen hat. Ungünstig für solche Versuche scheint der Molybdädrahtofen zu sein, da das Molybdän stark verdampft und der Molybdändampf daher die Reaktion zu stören vermag. In dieser Hinsicht bietet der Wolframofen bessere Aussichten.

Vor kurzem hat der Verfasser gemeinsam mit H. Schenck im Laboratorium die Desoxydation des Eisens mit Mangan eingehend untersucht. Schon 1919 war die Frage zusammen mit K. d'Huart in Angriff genommen worden; die damals erzielten Ergebnisse waren jedoch unzulänglich insbesondere wegen der inzwischen behobenen Ungenauigkeiten der analytischen Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs. Mit Rücksicht auf die an dieser Stelle erfolgende Veröffentlichung seien hier lediglich die Ergebnisse graphisch dargestellt (Abb. 12). Es ist dabei zu bemerken, daß die Sauerstoffgehalte teils durch

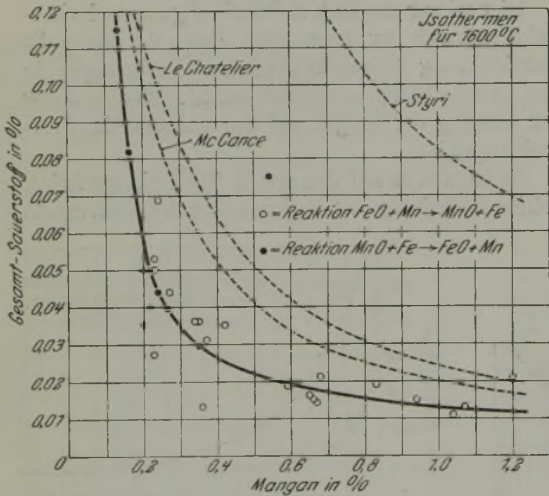


Abbildung 12. Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes vom Manganengehalt im Eisen. Isothermen für 1600°.

Heißextraktion, teils mit Hilfe des Wasserstoffverfahrens ermittelt wurden. Beide Verfahren zeigen mithin gute Übereinstimmung. Die durch Rechnung erhaltenen Kurven zeigen beträchtliche Abweichungen vom versuchsmäßigen Befund.

Sicherlich werden die verschiedenen Bindungsformen des Sauerstoffs auch in verschiedenem Maße die Qualität beeinflussen; abgesehen von der rein analytischen Seite der Frage haben wir von diesem Standpunkte aus unsere Aufmerksamkeit auf die Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs mit Hilfe der sogenannten Rückstandsanalyse gerichtet. Leider sind die Hoffnungen, die auf dieses Verfahren anfangs gesetzt wurden, nicht vollständig in Erfüllung gegangen. Im besonderen war es bisher nur mit Sicherheit möglich, Kieselsäure- und Tonerdesauerstoff zu bestimmen. Ob es möglich sein wird, den Manganoxydul-Sauerstoff einwandfrei zu bestimmen, ist zunächst noch unsicher, wengleich die Aussichten nicht so ungünstig zu sein scheinen, wie sie bei der

Frage der Bestimmung des Eisenoxydul-Sauerstoffs zweifellos sind. Gelingt es einmal, mit dem Rückstandsverfahren einwandfreie Ergebnisse zu erzielen, dann sind wir in der Erkenntnis der chemischen Vorgänge im Metall einen großen Schritt weitergekommen.

Insbesondere in England und Amerika hat man sich neuerdings mit der dritten der eingangs dieses Abschnittes angedeuteten Möglichkeit befaßt, nämlich der direkten Anwendung der Gesetzmäßigkeiten chemischer Reaktionen auf das Siemens-Martin-Verfahren, wobei sich gewisse Näherungshypothesen natürlich nicht umgehen ließen. Von vornherein erscheint es dabei höchst gewagt, aus der Vielheit der Reaktionen einen einzigen Reaktionsverlauf herauszugreifen und ihn unabhängig von allen anderen betrachten zu wollen. Diese Vereinfachung der immerhin recht verwickelt aufgebauten Phasen Schlacke und Metallbad erscheint auf den ersten Blick nicht zulässig. Als Beispiel sei der Gedankengang von Herty, die Oxydation des Mangans im basischen Herdofen betreffend, betrachtet. Durch Einführung der Schlackenkonzentration und der Konstanten L des Nernstschen Verteilungssatzes gilt für die Endlage dieser Reaktion das Massenwirkungsgesetz in Form der Gleichung:

$$\frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO}) [\text{Mn}]} = K \frac{L_{\text{MnO}}}{L_{\text{FeO}}} = K'$$

In Erkenntnis des Umstandes, daß die Verteilungskonstanten von der Natur der Schlacke abhängig sind, führt Herty die Basizität zur Kennzeichnung der Schlackennatur ein. Er nennt freie Basen B in Molekularprozent den Ueberschuß der Basen über die stöchiometrisch in den Verbindungen 3 CaO P₂O₅, CaO SiO₂, MgO SiO₂ gebundenen Basen.

An einer Reihe von Schmelzungsuntersuchungen findet Herty dann die Beziehung:

$$K'' = \frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO}) [\text{Mn}]} \cdot B^{0,60} = K' \cdot B^{0,60}$$

die für konstante Temperatur gilt und eine Beziehung zwischen dem Mangangehalt des Metalls und dem Eisenoxydul- sowie Manganoxydulgehalt der Schlacke in Abhängigkeit von der Basizität ergibt. Die Abhängigkeit von K'' von der Temperatur ermittelt Herty zu:

$$\log K'' = \left(\frac{1}{T} \cdot 10^6 - 51,208 \right) 0,113.$$

Gegen die Hertyschen Gedankengänge kann vor allen Dingen der Einwurf erhoben werden, daß der Begriff Basizität nicht scharf genug umrissen ist, indem eine Berücksichtigung des Eigenverhaltens der Basen nicht erfolgt. Da aber die Bildungswärmen der verschiedenen Silikate recht verschieden sind, muß die Dissoziation für die verschiedenen Silikate verschieden sein. Trotz allem könnte der sehr einfache Rechnungsweg ein wichtiges Hilfsmittel für die Beurteilung der Manganverbrennung im Siemens-Martin-Ofen werden, wenn die Anwendbarkeit des Hertyschen Ausdruckes allgemeingültig wäre. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein. Wie Abb. 13 zeigt, hat die Nachprüfung des Hertyschen Ausdruckes an acht sehr genau untersuchten Siemens-Martin-Schmelzungen⁴⁵⁾ im Gegensatz zu dem Herty-

⁴⁵⁾ P. Oberhoffer und F. Körber: St. u. E. 43 (1923) S. 329/34.

schen Befunde an amerikanischen Schmelzungen keine Gesetzmäßigkeit erkennen lassen.

Man hat endlich versucht, die Gesetze der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit auf Herdofenreaktionen anzuwenden. Der zur Oxydation des Kohlenstoffs erforderliche Sauerstoff wird beim Herdfrischverfahren naturgemäß langsamer als beim Windfrischverfahren nachgeliefert, weil die Uebertragung, zum Teil wenigstens, durch eine mehr oder weniger dicke Schlackenkruste stattfindet. Da die Diffusionsgeschwindigkeit des Eisenoxyduls in der Schlacke wahrscheinlich von der Schlackenviskosität abhängig sein wird, ist die Verbrennungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs selbst bei ruhendem Bade von der Viskosität der Schlacke abhängig. Die Viskosität von Schlacken ist bis heute kaum Gegenstand ernsthafter Untersuchungen gewesen. Thielmann⁴⁶⁾ hat eine Versuchseinrichtung entworfen und an Gußeisen erprobt, die voraussichtlich gestatten wird, die

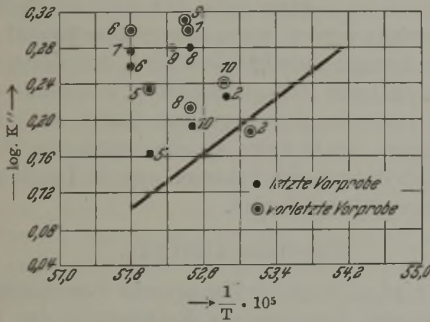


Abbildung 13. Mangan-Gleichgewicht beim basischen Siemens-Martin-Verfahren (nach Herty).

Frage der Schlackenviskosität zu lösen. In neuester Zeit hat nun Piérard nachgewiesen, daß selbst bei Vorhandensein zahlenmäßiger Viskositätszahlen die Anwendung genauer Diffusionsgesetze zu ungemein verwickelten Ausdrücken führt, in denen noch eine Reihe weiterer unbekannter Größen vorhanden ist. Diese Ueberlegungen verlangen aber einen vollständigen Ruhezustand der Schlacke; für die Zeit des Kochens würden ganz andere Verhältnisse gelten, indem u. a. die Bedeutung der Diffusionsgeschwindigkeit gegenüber der eigentlichen Reaktionsgeschwindigkeit in den Hintergrund tritt. Dann beeinflussen die Konzentrationsgrößen der Stoffe im Metall die Reaktionsgeschwindigkeit, und man kann mit de Loisy für die Aenderung des Kohlenstoffgehaltes y mit der Zeit den Ausdruck einführen:

$$\frac{dy}{dz} = -k_1 [\text{FeO}] y + k_2 [\text{CO}] .$$

Für Kohlenoxyd begeht de Loisy einen merkwürdigerweise häufig gemachten Fehler, nämlich den, dessen Löslichkeit im Eisen verhältnismäßig groß und gleich dem Betrage anzunehmen, der beim Anbohren von Stahl unter einer Flüssigkeit gefunden wird. Er übersieht hierbei, daß dieses Kohlenoxyd wahrscheinlich der Einwirkung von Kohlenstoff auf Oxyde bei der Abkühlung entstammt, und aus theoretischen Gründen die Löslichkeit des Kohlenoxyds im Eisen sehr gering sein muß.

Zweckmäßig ersetzt man daher die Konzentration des Kohlenoxyds im Metall mit Hilfe des Henryschen Gasabsorptionsgesetzes:

$$[\text{CO}] = p_{\text{CO}} \cdot L,$$

woraus sich weiter ergibt:

$$\frac{dy}{dz} = -k_1 [\text{FeO}] y + k_2' p_{\text{CO}} .$$

Bemerkenswert ist der Umstand, daß weder Field noch de Loisy die Geschwindigkeit der Gegenreaktion $\text{CO} + \text{Fe} \rightarrow \text{C} + \text{FeO}$ beachtet haben, die durch den Kohlenoxyddruck der Gasphase geregelt wird.

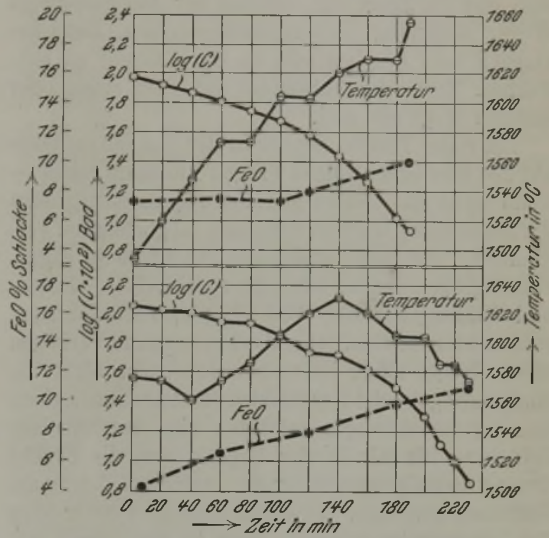


Abbildung 14. Nachprüfung der de Loisy'schen Gleichung an einigen Schmelzungen.

Die Auflösung der obigen Differentialgleichung führt zu dem Ausdruck:

$$\log \frac{y - \frac{k_2' p_{\text{CO}}}{k_1 [\text{FeO}]}}{y_0 - \frac{k_2' p_{\text{CO}}}{k_1 [\text{FeO}]}} = -z m \cdot k_1 ,$$

(m = Modul)

aus dem sich der Einfluß des Eisenoxydulgehaltes im Metall und des Kohlenoxyddruckes in der Gasphase auf die Entkohlungsgeschwindigkeit ergibt. Diese Gleichung läßt sich z. T. nicht genau auswerten, zumal da die Temperatur einen bemerkenswerten Einfluß auf die Umsatzgeschwindigkeit ausübt. De Loisy ist allerdings hierüber anderer Ansicht, indem er glaubt, daß obige Gleichung hinreichend genau auf den einfachen Ausdruck:

$$\log \frac{y}{y_0} = -z \cdot \alpha$$

zurückgeführt werden kann, in dem α eine Konstante ist. Hiernach würde der Logarithmus des Kohlenstoffgehaltes sich geradlinig in Abhängigkeit von der Zeit ändern. Diese Behauptung ist an einer Reihe von Schmelzungen, die gleichen im übrigen, die zur Nachprüfung der Hertyschen Gedankengänge verwandt wurden, nachgeprüft worden, mit dem in Abb. 14 niedergelegten Ergebnis, woraus zu ersehen ist, daß eine Linearität zwischen $\log C$ und der Zeit sich nicht bestätigen ließ. Die Abbildung enthält gleichzeitig Temperatur- und Eisenoxydulgehalt der

⁴⁶⁾ St. u. E. 47 (1927) S. 389/99.

Schlacke, mit der Absicht, eine Abhängigkeit zwischen Temperatur einerseits und Eisenoxydulgehalt andererseits feststellen zu können. Eine derartige Abhängigkeit ist aber, wie man sieht, nicht vorhanden.

Es ließ sich in den obigen Darlegungen nicht vermeiden, das eigene Arbeitsgebiet besonders hervorzuheben. Wenigstens mag dies für die Frage des Aufbaues Geltung haben, wo dem Sauerstoff besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Anders verhält es sich dagegen mit der Frage nach dem Wesen der Vorgänge. Hier konnte der Stand dieser Frage in seiner allgemeinsten Form geschildert werden. Wirft man hier die Frage auf, welchen der drei genannten Wege: Rechnung, Laboratoriumsversuch, Betriebsversuch man begehen soll, so wäre darauf zu antworten: Trotz der Mißerfolge auf dem einen oder anderen Wege alle drei.

Die reine Theorie könnte in der Tat schon heute auf alle hier bedeutsamen Fragen Auskunft geben — wenn nicht das Fehlen gewisser Eigenschaftsgrößen die Ausnutzung der hier ruhenden Möglichkeiten verhinderte. Wir haben daher die Pflicht, diese Eigenschaftsgrößen, insbesondere die spezifischen Schmelz- und Bildungswärmen, Viskositäten, Diffusionskonstanten zu ermitteln. Aber das konsequente Verfolgen dieses Weges allein ist meines Erachtens nicht die einzige Aufgabe des forschenden Hüttenmannes, denn diese Untersuchungen erfordern eine beträchtliche Zeit, und bis wir in der Lage wären, die Frucht unserer Bemühungen zu ernten, würde vielleicht ein Stillstand eintreten. So ergibt sich als zweiter Weg der Laboratoriumsversuch, etwa in dem Sinne, wie wir an das Studium der Desoxydation mit Mangan herangegangen sind. Gewiß hat die oft ausgesprochene Ansicht viel Richtiges, daß das Ergebnis des Laboratoriumsversuches selten auf Betriebsverhältnisse übertragbar sei; aber eine Unterschätzung des Laboratoriumsversuches ist sicherlich ebenfalls unrichtig. Der Zweck des Laboratoriumsversuches soll zunächst der sein, die Grundvorgänge zu klären. Erst wenn man bei diesen klar sieht, kann man die zusätzlichen Faktoren berücksichtigen und ihren Einfluß im einzelnen untersuchen. Das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm hat seine Brauchbarkeit gewiß bewährt, obwohl keine technische Eisensorte aus den beiden Elementen Eisen und Kohlenstoff allein aufgebaut ist. Man hat aber gelernt, dieses System

als Bezugssystem zu benutzen, indem man eine Veränderung durch andere Elemente nach und nach erkannte. Zu einer so umfangreichen Kenntnis der Konstitution der Eisensorten wäre man niemals in so kurzer Zeit gelangt, wenn die Erforschung der Stahlkonstitution etwa mit dem Studium quaternärer Werkzeugstähle begonnen worden wäre.

Diese Parallele zeigt auch sofort, welchen Wert man dem Betriebsversuch beizumessen hat. Betrachtet man, was mit den bisherigen Ergebnissen metallurgischer Untersuchungen am Siemens-Martin-Ofen erreicht worden ist, so sieht man, daß mit ihrer Hilfe die Möglichkeit qualitativer Aussagen nicht einmal zu erschöpfen ist. Der erwähnte Versuch von Herty, die Manganverbrennung gesetzmäßig zu erfassen, bietet ein gutes Beispiel. Jeder einzelne der maßgebenden Faktoren Temperatur, Druck und Konzentration jedes einzelnen Stoffes beeinflußt den Ablauf der Reaktion in ganz eigener Weise. Der Einfluß eines einzelnen Faktors kann nur dann im Betriebe richtig erfaßt werden, wenn eine größere Anzahl von Untersuchungen durchgeführt wird, bei denen alle anderen Faktoren stets gleichbleiben, eine Forderung, die bis heute in den wenigsten Fällen als erfüllt gelten kann, um so mehr, als die technischen Mittel zur Feststellung dieser Faktoren zum Teil noch vollkommen unzulänglich sind.

Zusammenfassung.

Es wird an Hand der Hauptwerke Sven Rinmans, Karstens und Ledeburs die Entwicklung der Vorstellung und Kenntnis vom Aufbau des Eisens und Stahles und insbesondere der Qualitätsfrage im 18. und 19. Jahrhundert gezeigt. Der Einfluß der sich entwickelnden analytischen Chemie auf die Metallurgie des Eisens wird dargelegt unter Kennzeichnung der Schwierigkeiten. Die Frage des bisher wenig beachteten Sauerstoffs, seiner verschiedenen Erscheinungsformen und deren Einfluß auf die Eigenschaften des Stahles taucht auf. Die vom Verfasser wesentlich geförderten und entwickelten Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs werden gestreift. Es wird ein kurzer Ueberblick über die Möglichkeiten einer Förderung unserer metallurgischen Erkenntnisse durch die Anwendung physikalisch-chemischer Betrachtungen auf die Stahlerstellungsverfahren in Verbindung mit dem Laboratoriums- und Betriebsversuch gegeben.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Desoxydation des Eisens mit Mangan.

Von P. Oberhoffer und H. Schenck in Aachen.

[Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen.]

(Bisherige Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen Eisenoxydul, Mangan, Manganoxydul und Eisen. Theoretische Erörterung der Gleichgewichtsbedingungen und Beziehung zwischen der Zusammensetzung des Metallbades und der Schlacke. Versuchsduchführung zur Ermittlung des Gleichgewichtes bei 1600°. Begründung der Fehlergebnisse und Richtlinien für die Weiterarbeit.)

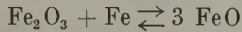
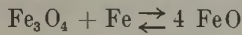
Die Aufmerksamkeit der Stahlwerker wurde in den letzten Jahren in erhöhtem Maße auf jene Erscheinungen hingelenkt, die mit dem Auftreten von Sauerstoff im technischen Eisen in Zusammenhang stehen.

Nachdem man allgemein erkannt hat, daß die Anwesenheit von Sauerstoff im Metall die Güte des

Stahles ungünstig beeinflußt, sieht sich die hüttenmännische Forschung vor eine Reihe neuer und wichtiger Fragen gestellt, mit deren Lösung bereits viele Stellen beschäftigt sind.

Wie verschiedene andere Metalloide liegt auch Sauerstoff im Metall nicht in elementarem Zustande ge-

löst vor, sondern in chemischer Verbindung. Infolge des großen Ueberschusses an metallischem Eisen ist die Annahme berechtigt, daß der größte Teil des Sauerstoffs bei der Temperatur des flüssigen Metalls in Form der Verbindung Eisenoxydul auftritt. Enthält das Metall keine weiteren Begleitelemente, so wird diese Verbindung die allein anwesende sein. Das Auftreten der höheren Oxydstufen Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd ist weniger wahrscheinlich, es sei denn, daß das Metall für diese Verbindungen eine bedeutend größere Lösungsfähigkeit aufweist als für Eisenoxydul, so daß die chemischen Reaktionen:



nicht vollkommen im Sinne des oberen Pfeiles verlaufen.

Nicht unwahrscheinlich ist die Annahme, daß ein Teil des im Eisen nachweisbaren Sauerstoffs mit den einzelnen Legierungselementen des Eisens zu oxydischen Verbindungen zusammentritt, in einem Maße, das durch die Temperatur, die Affinität der reinen Legierungselemente zum Sauerstoff, durch die Löslichkeit der gebildeten Oxyde und durch die Löslichkeit der Legierungselemente maßgebend beherrscht wird. Insbesondere haben P. Oberhoffer und E. Ammann¹⁾ durch rückstandsanalytische Untersuchungen kürzlich zeigen können, daß ein beträchtlicher Anteil des Sauerstoffs im erstarrten Stahl in Form von Kieselsäure und Tonerde gebunden ist. Ob die Rückstände allerdings im flüssigen Stahl gelöst oder nur suspendiert werden, ließ sich vorläufig nicht entscheiden. Theoretisch vorauszusehen ist aber, daß auch etwa gelöste Kieselsäure mit den übrigen gelösten Oxyden chemische Bindungen zu Silikaten eingehen wird. Man hat also zu berücksichtigen, daß der im technischen Eisen analytisch erfaßbare Sauerstoff nicht allein in Form von Eisenoxydul vorliegt, daß vielmehr alle Legierungselemente des Metalls zur Bildung von Oxyden herangezogen werden, die untereinander wieder zusammenhängende Verbindungen bilden können.

Weiterhin ist leicht einzusehen, daß sich der Einfluß der einzelnen Oxyde auf die Güte des Stahles in verschiedenem Maße äußern muß, dergestalt, daß unter sonst gleichen Bedingungen gleiche Beträge von Sauerstoff, die aber in Form verschiedener oxydischer Verbindungen vorliegen, die Eigenschaften des Stahles von Fall zu Fall ändern.

Zu ganz ähnlichen Feststellungen gelangt man, wenn man das Verhalten des Schwefels im Metall betrachtet, der im allgemeinen in Form der Verbindung Eisensulfid vorliegen wird. Durch Zusätze von Mangan beispielsweise wird ein Teil des Eisensulfids in Mangansulfid übergeführt; es hat sich der qualitative Nachweis erbringen lassen, daß die unheilvolle Einwirkung des Schwefels auf die Warmverarbeitbarkeit des Metalls um so mehr zurücktritt, je größer der Anteil des an Mangan gebundenen Schwefels ist, selbst dann, wenn der Manganzusatz unter derartigen Bedingungen gegeben wurde, daß eine Abnahme des Gesamtschwefelgehaltes nicht erfolgte.

Die Frage des Sauerstoffs im Stahl wird also dadurch ganz außerordentlich verwickelt, daß die Güteänderung nicht als Funktion des Gesamtsauerstoffgehaltes auftritt, sondern als Funktion jeder einzelnen oxydischen Verbindung, die im Metall anwesend ist.

Die völlige Lösung der Frage steht und fällt mit der Möglichkeit, eine einwandfreie Bestimmung der einzelnen Oxyde durchführen zu können. Leider scheint die Mengenbestimmung aller einzelnen Oxyde nach dem Rückstandsverfahren noch auf große Schwierigkeiten zu stoßen; zwar konnten P. Oberhoffer und E. Ammann¹⁾ die Verbindungen Kieselsäure und Tonerde in allen Fällen mit Erfolg bestimmen; die Versuche bewiesen aber auch, daß die für Eisenoxydul und Manganoxydul erhaltenen Werte noch nicht als einwandfrei angesprochen werden können. Dagegen haben die Verfahren zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffs (Heißextraktionsverfahren und Reduktion im Wasserstoffstrom) inzwischen einen solchen Ausbau erfahren, daß man von ihnen brauchbare Vergleichsergebnisse erwarten darf.

Durch die Entwicklung der beiden letztgenannten analytischen Verfahren ist nunmehr grundsätzlich die Möglichkeit gegeben, versuchsmäßig den Verlauf der Desoxydationsvorgänge insofern quantitativ zu verfolgen, als durch sie die Verminderung des im Metall enthaltenen Gesamtsauerstoffs bewirkt wird. Bekanntlich hat man bei der Zugabe von Desoxydationsmitteln zum flüssigen Stahl zuerst stets die Verminderung des Gesamtsauerstoffgehaltes im Auge; ihre Wirkung beruht auf dem Umstande, daß sie mit den im Metall gelösten oxydischen Verbindungen in chemische Wechselwirkung treten, wobei als Reaktionsstoffe Oxyde entstehen, die im Metall wenig oder gar nicht löslich sind. Die Ausscheidung der Desoxydationsstoffe aus dem Metall erfolgt dann mehr oder weniger schnell nach Maßgabe ihres geringeren spezifischen Gewichtes und ihrer Teilchengröße.

Bei der Desoxydation im praktischen Betriebe hat sich nun gezeigt, daß eine vollständige Entfernung des Sauerstoffs nur bei Zuhilfenahme außerordentlicher Maßnahmen zu erzielen ist — etwa durch Behandlung kohlenstoffhaltiger Stahlsorten im Vakuum. In allen anderen Fällen weist das Metall auch nach der Desoxydation noch einen gewissen Sauerstoffgehalt auf, selbst wenn genügend Zeit zur Verfügung stand, um die vollkommene Ausscheidung der Desoxydationsstoffe zu ermöglichen.

Die Desoxydationsvorgänge bieten offenbar eine Reihe kennzeichnender Beispiele für chemische Reaktionen, deren Verlauf durch Gleichgewichtszustände begrenzt ist; ihr Studium dürfte daher, abgesehen von der rein theoretischen Bedeutung, zu wichtigen Gesichtspunkten für die Herstellung von Stahlsorten höherer Güte führen.

In diesem Sinne soll im folgenden der Verlauf der Desoxydationsgleichung $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{Fe}$ untersucht werden.

Der erste Versuch, die Grenzen der Einwirkung von Mangan auf Eisenoxydul, also die Gleichgewichtslage des Umsatzes $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{Fe}$, fest-

¹⁾ Vgl. S. 1536/40 dieses Heftes.

zulegen, stammt von H. Le Chatelier²⁾. Wie fast alle Forscher, die diesem Vorgange später ihre Aufmerksamkeit zugewendet haben, geht Le Chatelier aus von der Annahme, daß sich bei der Desoxydation des Eisens die Verbindung des Manganoxyduls in reinem Zustande ausscheidet. Unter dieser Voraussetzung liefert das Massenwirkungsgesetz für die Endlage der Reaktion bei gegebener Temperatur die einfache Beziehung:

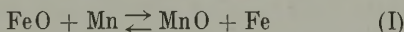
$$[\text{FeO}] [\text{Mn}] = K_I \quad (1)$$

worin die Konzentration des Manganoxyduls und die des Lösungsmittels Eisen als konstant angesehen und in die Gleichgewichtskonstante K_I mit eingezogen wurden. Da ferner vorausgesetzt wurde, daß die Löslichkeit des Manganoxyduls im Eisen verschwindend klein und zu vernachlässigen ist, kann die Konzentration des Eisenoxyduls im Metall als proportional dessen Gesamtsauerstoffgehalt $\Sigma [\text{O}]$ angesehen werden, womit obigem Ausdruck auch die Form gegeben werden kann:

$$\Sigma [\text{O}] [\text{Mn}] = K'_I \quad (1a)$$

Gleichung 1a gibt demnach eine einfache Beziehung für die Konzentration des im Metall beständigen Sauerstoffs in Abhängigkeit von dessen Gehalt an metallischem Mangan bei gegebener Temperatur; eine versuchsmäßige Bestimmung weniger Daten bei verschiedenen Temperaturen würde genügen, um vollständige Klarheit über die Vorgänge bei der Desoxydation reiner Eisen-Sauerstoff-Legierungen zu gewinnen.

In Ermangelung dieser Unterlagen versucht Le Chatelier die Gleichgewichtskonstanten K_I bzw. K'_I durch Affinitätsrechnungen zu bestimmen. Er benutzte die für Rechnungen dieser Art praktische Folgerung des Satzes von der Vertretbarkeit der Phasen, die im vorliegenden Falle besagt, daß sich das System:



dann im Gleichgewichtszustande befinde, wenn auch die Teilreaktionen:



und



untereinander im Gleichgewicht sind. Dies ist der Fall, wenn die Sauerstoffdrücke der beiden Oxyde Eisenoxydul und Manganoxydul einander gleich werden.

Befindet sich Eisenoxydul in einem Eisenbade in Lösung, so wird seine Dissoziation in metallisches Eisen und Sauerstoff bei gegebener Temperatur begrenzt durch die Beziehung:

$$p_{\text{O}_2} = [\text{FeO}]^2 K_{II} \quad (2)$$

Der Sauerstoffteildruck des Manganoxyduls, das sich in reinem Zustande in Berührung mit einem sauerstoff- und manganhaltigen Eisenbade befindet, wird bei gegebener Temperatur bestimmt durch die Gleichung:

$$p_{\text{O}_2} = \frac{K_{III}}{[\text{Mn}]^2} \quad (3)$$

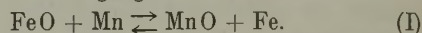
Steht reines Manganoxydul in Berührung mit einem Eisenbade, das Eisenoxydul und Mangan in Lösung hält, so können die Teildrücke des Sauerstoffs über den beiden Oxydulen einander gleichgesetzt werden; es folgt:

$$[\text{FeO}]^2 K_{II} = \frac{K_{III}}{[\text{Mn}]^2}$$

Durch Umrechnung wird hieraus sofort erhalten:

$$[\text{FeO}] [\text{Mn}] = \left(\frac{K_{III}}{K_{II}} \right)^{\frac{1}{2}} = K_I$$

Dieser Ausdruck ist nichts anderes als die bereits früher aufgestellte Gleichung 1 des Massenwirkungsgesetzes für den Vorgang:



Die Gleichgewichtskonstante des Desoxydationsvorganges ist nunmehr auf die der beiden Teilreaktionen II und III zurückgeführt.

Zur Ermittlung der Größen K_{II} und K_{III} berechnet Le Chatelier zunächst die Dissoziationsdrücke über den beiden reinen Oxydulen und den entsprechend reinen Metallen, die dann als eindeutige Funktion der Temperatur auftreten müssen, da in den Gleichungen 2 und 3 die Größen $[\text{FeO}]$ bzw. $[\text{Mn}]$ ebenfalls eindeutig abhängig von der Temperatur sind. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Carnot-Clapeyronschen Gleichung, wobei für die molekulare Bildungswärme von Eisenoxydul 65 kcal, für die des Manganoxyduls 91 kcal und für die Integrationskonstante der von Matignon aufgestellte Wert 0,032 eingesetzt werden. Für eine Temperatur von 1600° ergeben sich für die Dissoziationsspannungen des reinen Eisenoxyduls bzw. des reinen Manganoxyduls in Anwesenheit der entsprechenden reinen Metalle die Werte:

$$p_{\text{O}_2(\text{FeO})} = 10^{-9} \text{ at.}$$

$$p_{\text{O}_2(\text{MnO})} = 10^{-14} \text{ at.}$$

Da sich die Stoffe Eisenoxydul und Mangan im reinen Zustande thermodynamisch ebenso verhalten, wie wenn sie bis zur Sättigung in der metallischen Lösung enthalten sind, können die Sättigungskonzentrationen dieser Stoffe in die Gleichungen 2 und 3 eingeführt werden:

$$p_{\text{O}_2} = [\text{FeO}]_{\text{max}}^2 K_{II}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{K_{III}}{[\text{Mn}]_{\text{max}}^2}$$

Le Chatelier setzt $[\text{FeO}]_{\text{max}} = 1,1 \%$, $[\text{Mn}]_{\text{max}} = 100 \%$ für eine Temperatur von 1600° und findet dann mit Hilfe der oben angegebenen Partialdruckgrößen des Sauerstoffs für die Gleichgewichtskonstante K_I den Wert:

$$K_{I1600} = [\text{FeO}] [\text{Mn}] \\ = \left(\frac{10^{-14} \cdot 10^4 \cdot 1,1^2}{10^{-9}} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,11.$$

Den gleichen Weg zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten K_I gingen auch H. Styri³⁾ sowie McCance⁴⁾; nur benutzten sie anstatt der

²⁾ Rev. Mét. 9 (1912) S. 513.

³⁾ J. Iron Steel Inst. 108 (1923) S. 189.

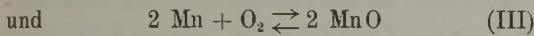
⁴⁾ Trans. Faraday Soc. 21 (1925) S. 188.

Carnot-Clapeyronschen Gleichung zur Ermittlung der Sauerstoffdrücke der Oxydule die genaueren, auf dem Nernstschen Wärmesatze aufgebauten Ausdrücke. Für die Molekularwärmen der Stoffe wurde dabei ein linearer Temperaturanstieg angenommen. Ein näheres Eingehen auf die benutzten Ansätze erübrigt sich hier mit Rücksicht auf die anschließende kritische Betrachtung des Rechnungsverfahrens an sich.

Die Ergebnisse der Rechnungen von Styri sowie McCance sind im folgenden kurz zusammengestellt, des Vergleichs halber wurde als Gleichgewichtstemperatur wiederum 1600° gewählt.

H. Styri:

Die Dreiphasensysteme:



liefern bei 1600° die Sauerstoffteildrücke:

$$P_{\text{O}_2(\text{FeO})} = 10^{-7,6} \text{ at} = K_{\text{II}} [\text{FeO}]_{\text{max}}^2$$

$$P_{\text{O}_2(\text{MnO})} = 10^{-13,5} \text{ at} = \frac{K_{\text{III}}}{[\text{Mn}]_{\text{max}}^2}$$

Mit $[\text{FeO}]_{\text{max}} = 1,125 \%$ und $[\text{Mn}]_{\text{max}} = 100 \%$ wird:

$$K_{\text{I}1600} = [\text{FeO}] [\text{Mn}] = 0,37.$$

McCance:

Für eine Temperatur von 1600° wird:

$$P_{\text{O}_2(\text{FeO})} = 10^{-7,13} \text{ at} = K_{\text{II}} [\text{FeO}]_{\text{max}}^2$$

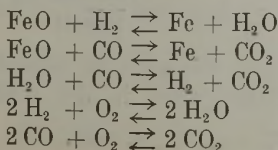
$$P_{\text{O}_2(\text{MnO})} = 10^{-13,31} \text{ at} = \frac{K_{\text{III}}}{[\text{Mn}]_{\text{max}}^2}$$

$$[\text{Mn}]_{\text{max}} = 100 \%$$

Die Sättigungsgrenze des Eisenoxyduls im flüssigen Eisen $[\text{FeO}]_{\text{max}}$ sei des Vergleichs halber wie bei Styri zu 1,125% angenommen; McCance selbst berechnet die Desoxydation in Prozent der höchsten Löslichkeit von Eisenoxydul in Eisen, ohne für diese einen bestimmten Wert einzusetzen. Mit Hilfe dieser Zahlen wird:

$$K_{\text{I}}^* = [\text{FeO}] [\text{Mn}] \cong 0,091.$$

Abb. 1 zeigt die von den genannten Forschern gewonnenen Isothermen für 1600°, aus denen ersichtlich ist, daß die von Styri berechneten Werte bedeutende Abweichungen gegenüber denen der beiden anderen Forscher zeigen. Aus den recht ungenauen Ausdrücken für den Temperaturverlauf der Molarwärmen, die Styri benutzt hat, dürfte sich dieser Befund erklären; den Ergebnissen von McCance müßte, wenn das Rechnungsverfahren in dieser Form überhaupt statthaft wäre, die größte Genauigkeit zugesprochen werden, da dieser für die Desoxydation des Eisenoxyduls Gleichungen aufgestellt hat, die mit den Messungen früherer Forscher über den Verlauf der Reaktionen



so gut übereinstimmen, daß eine Extrapolation nach höheren Temperaturen wohl durchführbar wäre, wenn man nicht das Auftreten von Unstetigkeiten zu befürchten hätte.

In der Tat liegt aber hier einer der Hauptfehler, die die Genauigkeit der Ergebnisse vollkommen in

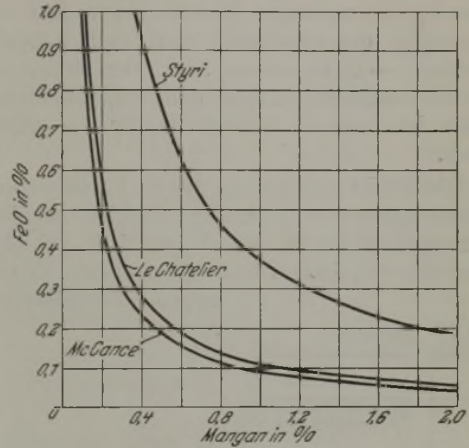


Abbildung 1. Isothermen für 1600° C für den Umsatz $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{Fe}$, berechnet nach Le Chatelier, nach Styri und nach McCance.

Frage stellen. Die Rechnungen der drei Forscher beziehen sich in der Gesamtheit auf den kristallisierten Zustand und haben nur so lange Gültigkeit, als die einzelnen Stoffe keine Phasenumwandlungen erfahren. Wenn man von den Phasenumwandlungen absieht, die die Stoffe, namentlich das metallische Eisen im kristallisierten Zustande beim Durchlaufen der Temperaturskala erfahren, da sie vielleicht für die Ergebnisse der Rechnung unerheblich sind, so hat man um so mehr zu beachten, daß der Uebergang der Stoffe vom kristallisierten in den flüssigen Zustand Unstetigkeiten in die mathematischen Ausdrücke hineinbringen muß, die keinesfalls zu vernachlässigen sind. Leider ist man über die thermischen Daten, vor allem über die spezifischen Wärmen und die Schmelzwärmen der Stoffe noch nicht so unterrichtet, daß man aussagen könnte, in welchem Maße und in welcher Richtung sich die oben gekennzeichneten Unstetigkeiten der Funktionen auswirken werden.

Aber selbst wenn einer der oben angeführten Ausdrücke die Verhältnisse zufällig richtig wiedergeben sollte, so ist es zweifelhaft, ob die angenommene lineare Abhängigkeit zwischen den Reaktionsdrücken von Mangan und Eisenoxydul und deren Konzentration den Tatsachen so gerecht wird, daß sich der isotherme Verlauf des Umsatzes $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{Fe}$ über den ganzen Konzentrationsbereich des Mangans hinweg mit nur einer Konstanten wiedergeben läßt. Sicherlich unzutreffend ist es aber, die sogenannte „Sättigungskonzentration“ des Eisenoxyduls in flüssigem Eisen mit der Aufnahmefähigkeit des Eisens für Eisenoxydul gleichzusetzen. Das Zustandsdiagramm der Eisen-Sauerstoff-Legierungen von Rosenhain und Tritton⁵⁾ (Abb. 2) zeigt viel-

⁵⁾ J. Iron Steel Inst. 110 (1924) S. 85; vgl. St. u. E. 45 (1925) S. 125.

mehr, daß sich bei überschrittener Aufnahmefähigkeit des Eisens für Eisenoxydul als zweite Phase nicht reines Eisenoxydul, sondern eine Lösung von Eisen in Eisenoxydul ausscheidet. Wenn sich beide Phasen im Gleichgewicht befinden, ist der Reaktionsdruck des in Eisen gelösten Eisenoxyduls von der Konzentration des Kurvenzuges B—B' gleich dem des Eisenoxyduls, das metallisches Eisen nach Maßgabe der Linie C—C' in Lösung hält. Der Reaktionsdruck des vom Metall im Höchsthalle aufgenommenen Oxyduls ist demnach kleiner als der des reinen Oxyduls.

Schließlich ist zu bemerken, daß die Voraussetzung der oben angeführten Rechnungsverfahren, nämlich, daß Manganoxydul im Metall praktisch unlöslich sei und sich in reinem Zustande ausscheidet, keineswegs den Tatsachen entspricht.

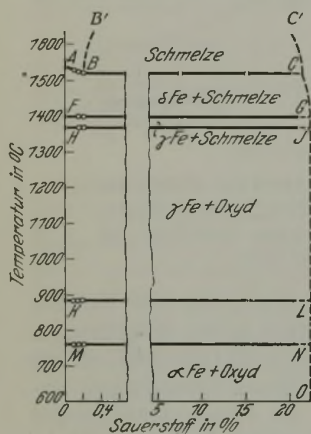


Abbildung 2. Zustandsdiagramm Eisen-Eisenoxydul nach Rosenhain und Tritton.

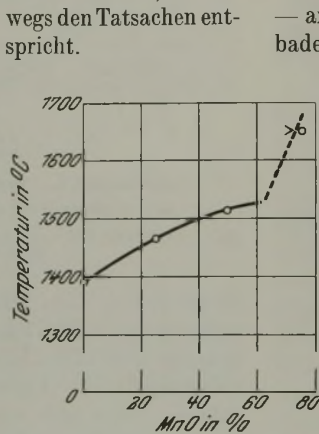


Abbildung 3. Schmelzpunkte von Eisenoxydul-Manganoxydul-Gemischen (Oberhoffer und von Keil).

bemerkenswerte Aufschlüsse ergeben die von P. Oberhoffer und O. v. Keil⁸⁾ bestimmten Erstarrungstemperaturen von Gemischen der beiden Oxydule, die in Abb. 3 wiedergegeben sind. Die Aufnahmefähigkeit des Eisenoxyduls für Manganoxydul steigt hiernach vom Schmelzpunkt des ersteren bis etwa 1530° schnell, darüber langsamer an.

Alle diese Tatsachen lassen die Annahmen und Voraussetzungen von Le Chatelier, Styri und McCance als unstatthaft erscheinen; bei Anwendung der physikalisch-chemischen Gesetze auf den Vorgang $FeO + Mn \rightleftharpoons MnO + Fe$ darf im Gebiete der technisch erreichten Temperaturen die Konzentration des Manganoxyduls im Eisen nicht unberücksichtigt bleiben.

Die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes muß — angewandt auf die Vorgänge innerhalb des Metallbades — die Form erhalten:

$$\frac{[FeO][Mn]}{[MnO]} = K_L \text{ oder } \frac{[FeO]}{[MnO]} = \frac{K_L}{[Mn]}$$

Im Gegensatz zu dem früher benutzten Ausdrucke $[FeO][Mn] = K_I$ bzw. $\Sigma [O][Mn] = K'_I$ sagt diese Gleichung nichts mehr aus über den Sauerstoffbetrag, der bei gegebener Temperatur neben gegebenen Mangangehalten im Metallbade beständig ist; er regelt lediglich das Mengenverhältnis der Verbindungen FeO und MnO im Bade, dergestalt, daß der Anteil des Manganoxyduls mit wachsendem Mangangehalt zunimmt. Aus der Tatsache, daß der im Metall beständige Gesamtsauerstoff bei wachsendem Mangangehalt abnimmt, ist der Schluß zu ziehen, daß das Gemisch der beiden Oxydule um so weniger löslich im Metall ist, je mehr Sauerstoff an Mangan gebunden vorliegt.

Man kann sich auch folgendes Bild von dem Verlaufe des Desoxydationsvorganges machen: Durch Zusatz von Mangan zu einer Schmelze, die Eisenoxydul enthält, wird ein gewisser Betrag von Manganoxydul im Bade gebildet, der sich infolge seiner geringen Löslichkeit zum Teil ausscheidet. Das nicht umgesetzte Eisenoxydul wird sich nunmehr zwischen den beiden Phasen Metall und Manganoxydul verteilen, d. h. es wird bis zu einem gewissen Betrage durch die Manganoxydulschlacke aus dem Metall herausgelöst. Natürlich werden sich diese beiden Vorgänge, die hier als nacheinander vor sich gehend gedacht wurden, gleichzeitig abspielen. Im Zustande des Gleichgewichtes zwischen Metall und Schlacke bestehen dann zwischen den Konzentrationen von Manganoxydul und Eisenoxydul in Metall und Schlacke gewisse Beziehungen. Nimmt man den einfachsten Fall an, nämlich daß der Nernstsche Verteilungssatz Gültigkeit habe, so ist bei gegebener Temperatur:

$$\frac{(FeO)}{[FeO]} = L_{FeO} \text{ und } \frac{(MnO)}{[MnO]} = L_{MnO}$$

Hierin sind — wie auch im folgenden stets — die Konzentrationsgrößen in der Schlacke durch

Die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Manganoxydul ist niemals Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen; ihre Ausführung dürfte auch ziemlich schwierig sein, da der sofort verlaufende Umsatz $MnO + Fe \rightarrow FeO + Mn$ die Beobachtung der Vorgänge außerordentlich erschwert. Durch die Beobachtung von P. Oberhoffer und K. d'Huart⁶⁾, die an Schliffbildern von Eisenmangan-Sauerstoff-Legierungen das Auftreten von Mangan- und Eisenoxydulgemischen in eutektischer Anordnung feststellten, dürfte die Annahme, der Manganoxydulgehalt des Metalls sei zu vernachlässigen, hinfällig geworden sein. Oberhoffer⁷⁾ gibt weiter eine Zusammenstellung der Analysen einiger Schlacken, die sich als Blockschaum oder in Lunkern und Hohlräumen desoxydierter Eisensorten vorfinden; die Zahlen lehren, daß das Verhältnis der Beträge von Manganoxydul zu Eisenoxydul durchschnittlich den Wert 2,7 hat. Auch durch die vorliegenden Untersuchungen wurde bestätigt, daß die — im folgenden als Schlacke bezeichneten — ausgeschiedenen Desoxydationsstoffe stets ein Gemisch von Mangan- und Eisenoxydul darstellten. Weitere

⁶⁾ St. u. E. 39 (1919) S. 165.

⁷⁾ Das technische Eisen, 2. Aufl. (Berlin: Julius Springer 1925) S. 178.

⁸⁾ St. u. E. 41 (1921) S. 1449.

runde, die im Metallbade durch eckige Klammern gekennzeichnet.

Diese Beziehungen gelten hier nicht genau, da die Schlacke eine hochkonzentrierte Lösung darstellt; es ist aber mit Rücksicht auf die Durchsichtigkeit praktisch, ihre wenigstens angenäherte Gültigkeit fürs erste vorauszusetzen. Dann wird die Zusammensetzung der Schlacke in Abhängigkeit vom Mangan-gehalte des Metalls durch den Ausdruck bestimmt:

$$K \cdot \frac{L_{\text{FeO}}}{L_{\text{MnO}}} = \frac{(\text{FeO}) [\text{Mn}]}{(\text{MnO})}$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen ist es unter Umständen möglich, die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[\text{FeO}] [\text{Mn}]}{[\text{MnO}]} \quad (4)$$

zu erfassen, die einer unmittelbaren versuchsmäßigen Bestimmung vorläufig unzugänglich ist, solange die Unvollkommenheiten der rückstandsanalytischen Verfahren eine sichere Mengenbestimmung der im Metall enthaltenen Oxydule noch nicht zuläßt.

Führt man anstatt der Konzentrationsgrößen $[\text{FeO}]$ und $[\text{MnO}]$ die Konzentrationen des an Eisen bzw. an Mangan gebundenen Sauerstoffs ein, nämlich $[\text{O}]_{\text{Fe}}$ und $[\text{O}]_{\text{Mn}}$, so erscheint Gleichung 4 in der Form

$$K' = \frac{[\text{O}]_{\text{Fe}} [\text{Mn}]}{[\text{O}]_{\text{Mn}}} \quad (4a)$$

Ferner gilt offenbar:

$$\Sigma [\text{O}] = [\text{O}]_{\text{Fe}} + [\text{O}]_{\text{Mn}}, \quad (5)$$

worin mit $\Sigma [\text{O}]$ der analytisch erfassbare Gesamt-sauerstoffgehalt bezeichnet ist. Ersetzt man in Gleichung 4a die Größe $[\text{O}]_{\text{Fe}}$ mit Hilfe von Gleichung 5, so wird:

$$\frac{K'}{[\text{Mn}]} = \frac{\Sigma [\text{O}] - [\text{O}]_{\text{Mn}}}{[\text{O}]_{\text{Mn}}} = \frac{\Sigma [\text{O}]}{[\text{O}]_{\text{Mn}}} - 1. \quad (4b)$$

Unter der Annahme, daß der Verteilungssatz anwendbar ist, wird ferner:

$$[\text{O}]_{\text{Mn}} = \frac{(\text{MnO})}{L}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung wird dann aus Gleichung 4b:

$$\frac{K'}{[\text{Mn}]} + 1 = \frac{\Sigma [\text{O}] \cdot L}{(\text{MnO})}. \quad (4c)$$

In dieser Gleichung sind unmittelbar zu bestimmen die Größen $[\text{Mn}]$, $\Sigma [\text{O}]$ und (MnO) , unbekannt bleiben die Größen K' und die Verteilungskonstante L . Es handelt sich demnach um eine Gleichung mit zwei Unbekannten, die lösbar wird, wenn durch zwei entsprechende Versuche zwei dieser Gleichungen aufgestellt werden. Bezeichnet man die aus zwei geeigneten Versuchen bestimmbareren Größen mit $\Sigma [\text{O}]_1$, $[\text{Mn}]_1$, $(\text{MnO})_1$ sowie $\Sigma [\text{O}]_2$, $[\text{Mn}]_2$, $(\text{MnO})_2$, so lautet die Lösung:

$$K' = \frac{\frac{\Sigma [\text{O}]_2}{(\text{MnO})_2} - \frac{\Sigma [\text{O}]_1}{(\text{MnO})_1}}{\frac{\Sigma [\text{O}]_1}{[\text{Mn}]_2 (\text{MnO})_1} - \frac{\Sigma [\text{O}]_2}{[\text{Mn}]_1 (\text{MnO})_2}} \quad (6)$$

Gegen vorstehende Ueberlegungen läßt sich vor allem der Einwand vorbringen, daß die Schlacke eine stark konzentrierte Lösung darstellt und der Verteilungssatz mithin nicht mehr anwendbar ist. Diese Bedenken verlieren dann an Gewicht, wenn man annimmt, daß sich die Verteilungskonstante mit wachsender Konzentration des Manganoxyduls in der Schlacke nur wenig ändert, und daß sie für zwei Schmelzen, bei denen die Manganoxydulgehalte der Schlacken nur wenig voneinander abweichen, praktisch gleichbleibt. Die Berechnung von K_I mit Hilfe des vorstehenden Ausdruckes hätte dann so zu erfolgen, daß zur Auswertung jeweils zwei Schmelzen gewählt werden, deren Schlackenkonzentrationen nahezu gleich sind. Auf diese Weise würde sich die Aenderung der Verteilungskonstante ohne weiteres berechnen lassen. Bedingung für die Anwendbarkeit der vorstehenden Ueberlegungen ist naturgemäß ferner, daß die Schlacke selbst nicht noch Metall in Lösung hält.

Die Versuchsanlage.

Zur Durchführung der Versuche wurden eine Reihe von Vakuumöfen benutzt, deren Konstruktion aus Abb. 4 ersichtlich ist.

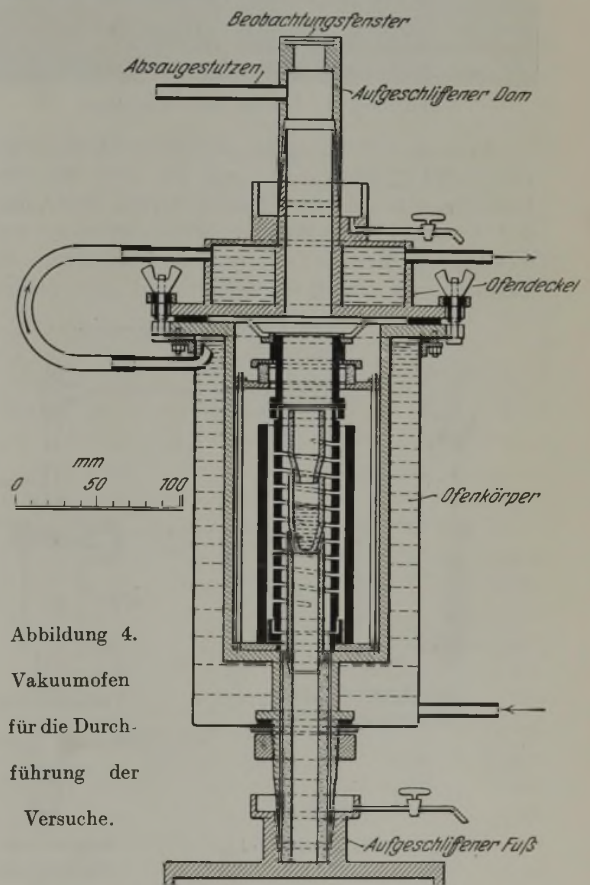


Abbildung 4.

Vakuumofen für die Durchführung der Versuche.

Die Beheizung erfolgte elektrisch; als Heizelement diente eine Kohlespirale, der durch geeigneten Einbau eine außerordentlich große Lebensdauer gesichert werden konnte.

Die Versuche wurden in Tiegeln aus reinstem Magnesiaoxyd (Lieferung der Staatlichen Porzellan-

manufaktur, Berlin) durchgeführt, die dem Angriff der Kohlespirale sowie der Schlacke und des Metalls noch den besten Widerstand leisteten. Der Tiegel wurde inmitten der Spirale auf einem Fundament aufgestellt und mit einem Aufsatz versehen, um zu verhindern, daß etwaige von der Spirale losgelöste Kohleteilchen in die Schmelze gelangten; Fundament und Aufsatz waren ebenfalls aus reinster Magnesia hergestellt.

Die Messung der Temperaturen erfolgte optisch mit dem Pyrometer von Holborn und Kurlbaum durch das im Dom des Ofens angebrachte Beobachtungsfenster⁹⁾.

Eine Ansicht der Ofenanlage und der Schaltung geben Abb. 5 und 6.

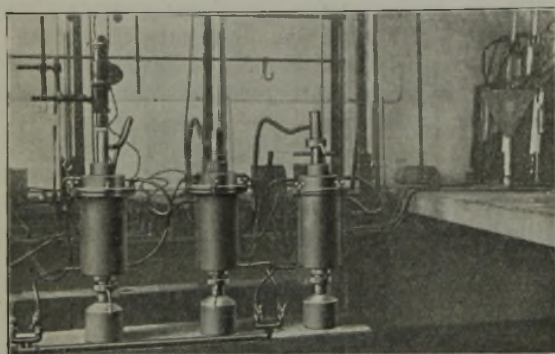


Abbildung 5. Ansicht der Ofenanlage.

Wenn die Einstellung des Gleichgewichtszustandes $FeO + Mn \rightleftharpoons MnO + Fe$ von der Seite des metallischen Mangans her erreicht werden sollte, bot der Umstand beträchtliche Schwierigkeiten, daß metallisches Mangan während der Erhitzung im Vakuum sehr schnell verdampft und zum großen

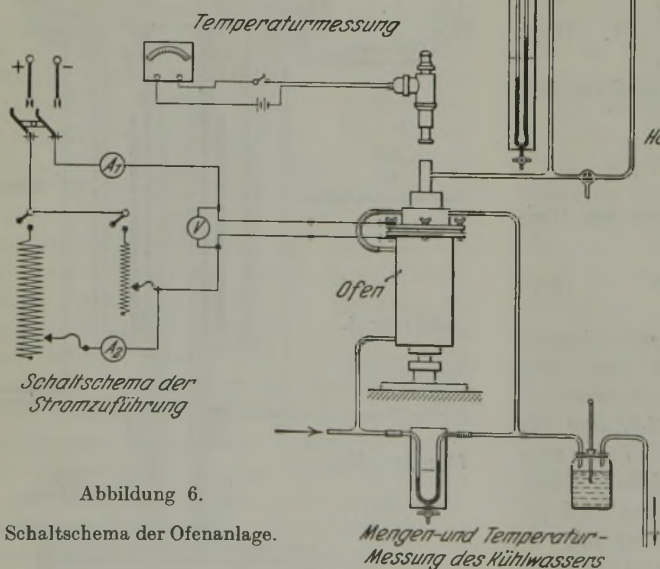


Abbildung 6.

Schalt-schema der Ofenanlage.

Teile der Mitwirkung am Umsatze entzogen wird. Der Manganzusatz durfte daher erst zu der schon geschmolzenen Eisen-Sauerstoff-Legierung im Va-

⁹⁾ Der Schmelzpunkt von reinem Elektrolyteisen wurde mehrfach bei 1530° beobachtet; die Temperaturmessung dürfte daher gute Genauigkeit beanspruchen.

kuum erfolgen. Für diesen Zweck hat J. Keutmann¹⁰⁾ eine sinnreiche Vorrichtung konstruiert, die sich sehr gut bewährte und die gleichzeitig mit dem zugehörigen Ofen durch Abb. 7 wiedergegeben wird. Der Manganzuschlag befindet sich in einem Revolver und wird durch einfaches Drehen des Revolverhahnes zu gegebener Zeit in den Schmelztiegel befördert. Ein im Ofendeckel befindlicher Führungstrichter verhindert das Vorbeifallen des Zuschlages.

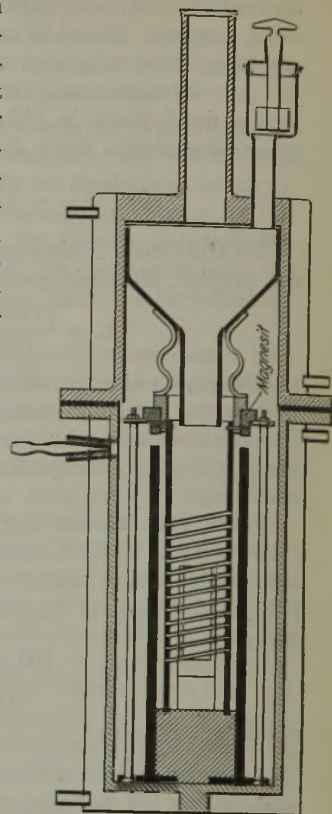
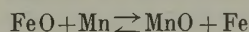


Abbildung 7. Vorrichtung für den Zusatz von Mangan in den Vakuumofen.

Durchführung der Versuche.

Da die Gleichgewichtslage des Umsatzes



von beiden Seiten der chemischen Gleichung her erreicht werden sollte, wurden zwei Reihen von Schmelzen durchgeführt, deren eine die

Oxydation des Mangans im Sinne der Gleichung $FeO + Mn \rightarrow MnO + Fe$ zum Ziele hatte, während bei der anderen die Reduktion des Manganoxyduls nach $MnO + Fe \rightarrow FeO + Mn$ beabsichtigt war. Die Schmelzen der Reihe I tragen die

Bezeichnung O, die der Reihe II die Bezeichnung R.

Vor dem Versuch wurde Elektrolyteisen zwecks Entfernung des in ihm enthaltenen Wasserstoffs im Vakuum umgeschmolzen; um auch die geringen

¹⁰⁾ Dr.-Ing.-Dissertation, Aachen 1925.

Mengen gelösten Kohlenstoffs zu entfernen, wurde ein kleiner Zuschlag von Eisenoxyduloxyd gegeben. Die erstarrten Reguli waren auf diese Weise genügend für den Versuch vorbereitet.

Versuchsreihe I. Schmelzen O, Reaktionsverlauf: $\text{FeO} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnO} + \text{Fe}$.

Zu dem vorgeschmolzenen Regulus wurde im Tiegel ein Zuschlag von Eisenoxyduloxyd gegeben, der Tiegelinhalt wurde geschmolzen und im Vakuum auf 1600° erhitzt. Hierbei wird Eisenoxyduloxyd unter der Einwirkung des Metalls vollkommen in Eisenoxyd übergeführt; es ist nicht zu erwarten, daß der Umsatz $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} \rightarrow 4\text{FeO}$ durch einen stark in Erscheinung tretenden Gleichgewichtszustand begrenzt wird. Der Zusatz von Mangan erfolgte mit Hilfe des im vorigen Abschnitte besprochenen Revolvers zu der auf 1600° befindlichen Eisen-Sauerstoff-Legierung. Obwohl das Metall sich schnell löst und zur Reaktion gelangt, ließ sich nicht verhindern, daß ein Teil sich an die kälteren Stellen des Ofens verflüchtigte. Es war daher nicht möglich, aus der Menge des zugegebenen und der des schließlich im Metall vorgefundenen Mangans irgendwelche Schlüsse zu ziehen. Aus diesem Grunde wurde darauf verzichtet, den Manganzuschlag in abgewogenen Mengen zu geben.

Es wurde angenommen, daß eine Zeit von 5 min für die Einstellung des Gleichgewichtszustandes ausreichend wäre; die Ausscheidung der Desoxydationsstoffe wurde überdies durch Rütteln des Ofens befördert. Leider ließ sich eine Schlacke in analysierbarer Menge bei den Versuchen der Reihe O nicht erzielen, da die Tiegel wegen der Zugabe des Mangans während des Versuchs größere Abmessungen haben mußten und aus einer anderen Lieferung stammten als die der Reihe R, die Schlacke begierig aufsaugten.

Um bei der Abkühlung ein weiteres Fortschreiten der Reaktion $\text{FeO} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnO} + \text{Fe}$, das über die Lage des Gleichgewichts täuschen könnte, zu verhindern, wurde sofort nach Abstellen des Stromes eine erhöhte Kühlwassermenge durch den Ofen geschickt, so daß die Erstarrung und Abkühlung stark beschleunigt wurden.

Versuchsreihe II. Schmelzen R, Reaktionsverlauf: $\text{MnO} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeO} + \text{Mn}$.

Die für diese Versuche verwendeten Tiegel bestanden aus reiner Magnesia. Die Verwendung eines besonders hochwertigen Tiegelbaustoffes war hier bedingt durch das Bestreben, zur Klärung des Reaktionsverlaufes innerhalb des Metalls selbst mit Hilfe der Gleichung 6 die Desoxydationsstoffe in analysierbarer Menge zu erhalten. Es zeigte sich leider auch hier wieder, daß die Schlacke mit großer Geschwindigkeit vom Tiegel aufgenommen wurde, mit um so größerer Geschwindigkeit, je höher ihr Gehalt an Manganoxydul war. Begünstigt wurde der Uebergang der Schlacke in den Tiegel durch die Tatsache, daß sich die Oberfläche des Metalls infolge seiner großen Oberflächenspannung als Kuppe ausbildet, von der die Schlacke an den Seiten abläuft. So konnte eine analysierbare Schlackenmenge nur dann erhalten werden, wenn die Zeit zur Ein-

stellung des Gleichgewichts nicht mehr als 3 min betrug und der Manganoxydulgehalt der Schlacke unter 50% blieb. Die anfangs gehegte Befürchtung, daß die Zeit von 3 min zur Gleichgewichtseinstellung nicht ausreichen würde, hat sich als unbegründet erwiesen, zumal da wiederum durch Rütteln des Ofens der Verlauf der Reaktion beschleunigt wurde.

Die Versuche wurden so vorgenommen, daß man den im Vakuum vorgeschmolzenen Regulus mit einer Bohrung versah, in die ein Gemenge von Manganoxydul und Eisenoxyduloxyd von wechselnder Zusammensetzung eingetragen wurde. Auf diese Weise wurde verhindert, daß die Schlacke schon vorzeitig mit dem Tiegel in Berührung trat. Der Zusatz von Eisenoxyduloxyd war notwendig auf die Feststellung hin, daß reines Manganoxydul sehr langsam mit dem Metall reagierte, da es sich bei 1600° noch im festen Zustande befindet und erst nach Maßgabe des Reaktionsverlaufes so viel Eisenoxydul aufnimmt, daß eine flüssige Schlackenlösung entsteht. Der Zusatz von Eisenoxyduloxyd bewirkte, daß sich schon vor dem Erreichen des Metallschmelzpunktes eine flüssige Schlacke bildete.

Der Tiegelinhalt (etwa 25 g) wurde in etwa 5 min auf 1600° erhitzt und zwecks Gleichgewichtseinstellung 3 bis 5 min auf dieser Temperatur gehalten. Wie erwähnt, ließ sich nur bei einer Zeit von 3 min die Schlacke in analysierbarer Menge erhalten.

Nach Abstellen des Stromes wurde wiederum eine größere Kühlwassermenge durch den Ofen geschickt, um durch schnelle Abkühlung eine nachträgliche Verschiebung des Gleichgewichts zu verhindern.

Ergebnisse der Versuche.

Die erkalteten Reguli wurden auf Mangan und Gesamtsauerstoff untersucht. Die Bestimmung des Gesamtsauerstoffs erfolgte teils nach dem Heißextraktionsverfahren, teils durch Reduktion im Wasserstoffstrom. Beide Verfahren ergaben Werte, die in befriedigender Weise miteinander übereinstimmten.

Zahlentafel 1. Reaktionsverlauf:
 $\text{FeO} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnO} + \text{Fe}$ bei 1600° .

Probe	Mn %	Ges.-O ₂ %	Probe	Mn %	Ges.-O ₂ %
O 1	0,37	0,031	O 12	0,34	0,036
O 2	0,70	0,017	O 13	0,59	0,019
O 3	0,83	0,019	O 14	1,07	0,013
O 4	0,94	0,015	O 15	1,20	0,021
O 5	0,35	0,036	O 16	0,24	0,069
O 6	0,27	0,044	O 17	0,66	0,015
O 7	0,68	0,021	O 18	0,36	0,013
O 8	1,21	0,051(?)	O 19	1,04	0,011
O 9	0,65	0,016	O 20	0,42	0,035
O 10	0,23	0,053	O 21	0,250	0,050
O 11	0,67	0,014	O 22	0,23	0,027

Zahlentafel 2. Reaktionsverlauf:
 $\text{MnO} + \text{Fe} \rightarrow \text{FeO} + \text{Mn}$ bei 1500° .

Probe	Mn %	Ges.-O ₂ %	Probe	Mn %	Ges.-O ₂ %
R 13	0,54	0,075	R 18	0,13	0,115
R 14	0,36	0,040	R 19	0,20	0,050
R 15	0,24	0,044	R 20	0,20	0,035
R 16	0,35	0,030	R 21	0,22	0,050
R 17	0,16	0,082	R 22	0,22	0,040

Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen sind in den Zahlentafeln 1 und 2 niedergelegt. Die schaubildliche Darstellung der Versuchsergebnisse führt zu einer hyperbelähnlichen Kurve, die für eine Temperatur von 1600° diejenigen Gesamtsauerstoffbeträge wiedergibt, die bei wechselnden Mangangehalten in Eisen beständig sind (Abb. 8).

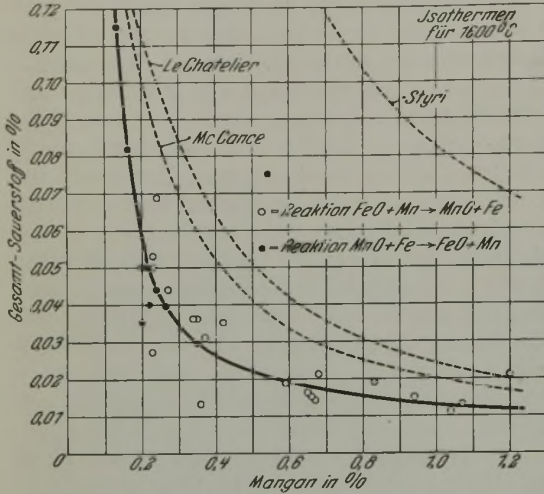


Abbildung 8. Isothermen für das Gleichgewicht zwischen Mangan und Sauerstoff bei 1600°.

Um einen Vergleich zu gewinnen, wurden die von Le Chatelier, Styri sowie McCance gewonnenen Kurven umgerechnet nochmals in dieses Schaubild übernommen. Es zeigen sich erhebliche Abweichungen zwischen Rechnung und Versuch, die sich zwanglos mit den ungenügenden Unterlagen der ersteren erklären lassen.

Die Zusammensetzung der Schlacke konnte nur bei fünf Schmelzen einwandfrei bestimmt werden;

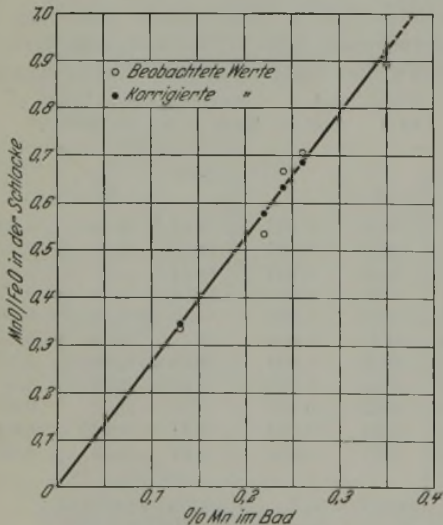


Abbildung 9. Verhältnis von Manganoxydul zu Eisenoxydul in der Schlacke in Abhängigkeit vom Mangangehalt im Eisen.

auch hier war die Schlackenmenge derartig gering, daß man bei der Analyse auf große Schwierigkeiten stieß.

Es wurde das Verhältnis von Mangan und Eisen in den Desoxydationsstoffen derart bestimmt, daß

Zahlentafel 3. Mangan- und Sauerstoffgehalte in der Schlacke und korrigierte Zusammensetzung der Desoxydationsstoffe.

Probe	Ges.-O ₂ %	Mn %	(MnO) (FeO)	MnO in der Schlacke %	A = (MnO) (FeO) [Mn]	(MnO) korrig. (FeO)	MnO korrig. in der Schlacke %	Ab- weichung %
R 18	0,115	0,13	0,339	25,2	2,58	0,344	25,5	+ 1,5
R 21	0,050	0,22	0,542	35,1	2,43	0,581	36,5	+ 7,8
R 15	0,044	0,24	0,675	40,3	2,78	0,632	38,5	- 6,2
R 14	0,040	0,26	0,713	41,6	2,70	0,685	40,4	- 3,7
R 16	0,030	0,35	0,901	47,7	2,54	0,925	47,8	+ 2,8
Mittel: 2,61								

die Schlacke (etwa 0,005 g) von der Oberfläche des Regulus sorgfältig abgespachtelt und in stark verdünnter Salpetersäure gelöst wurde. Gleiche Volumen der Lösung wurden auf ihren Gehalt an Mangan bzw. Eisen kolorimetrisch untersucht. Die Mengenbestimmung wurde mit Hilfe des Kolorimeters von Leitz durchgeführt, das sich zu mikroanalytischen Bestimmungen vorzüglich eignet.

Ein kleiner Teil der Schlacke wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und sorgfältig darauf geachtet, ob eine Entwicklung von Wasserstoff stattfand; dies wäre ein Anzeichen dafür gewesen, daß die Schlacke auch metallisches Eisen oder Mangan enthielt. Das Auftreten von Metall wurde jedoch in keinem Falle bemerkt.

Die Ergebnisse der Schlackenanalysen sind zusammen mit den Mangan- und Sauerstoffgehalten des entsprechenden Regulus in den Spalten 1 bis 5 der Zahlentafel 3 niedergelegt. In Abb. 9 ist das Verhältnis (MnO) zu (FeO) in den Desoxydationsstoffen, in Abb. 10 der Manganoxydulgehalt der Schlacke, beidemal in Abhängigkeit vom Mangangehalt des Bades, dargestellt.

Aus Abb. 9 ist ersichtlich, daß das Verhältnis der Schlackenbestandteile und der Mangangehalt des Metalls mit starker Annäherung eine lineare Abhängigkeit zeigen. Demnach bleibt offenbar bei 1600° bis zu einem Gehalte von 0,35 % Mn im Eisen in der Gleichung

$$\frac{(MnO)}{(FeO)} = \frac{[Mn]}{K} \frac{L_{MnO}}{L_{FeO}}$$

der Quotient $\frac{L_{MnO}}{L_{FeO}}$ nahezu konstant, wenn K als konstant vorausgesetzt wird. Setzt man

$$\frac{L_{MnO}}{L_{FeO}} \cdot K = A,$$

so bestimmt die Größe $A = \frac{(MnO)}{(FeO) [Mn]}$ die Lager der

Geraden, da für [Mn] = 0 auch (MnO) = 0 wird.

Für die verschiedenen, in Zahlentafel 3 aufgeführten Versuche wurde A einzeln errechnet und sein arithmetischer Mittelwert zu 2,61 festgelegt (Spalte 6). In Spalte 7 und 8 sind die daraus ermittelten korrigierten Zusammensetzungen der Desoxydationsstoffe, in Spalte 9 die Abweichungen von den analytisch bestimmten Werten enthalten.

Leider gelang es nicht, eine größere Anzahl von Versuchen so durchzuführen, daß man über die

Zusammensetzung der Desoxydationsstoffe eine unbedingt sichere Feststellung machen könnte; denn es zeigte sich stets, daß der Hauptteil der Schlacke in den Tiegel übergegangen war. Es wurde daher versucht, die Tiegelwand, die mit dem Metall und der Schlacke in direkter Berührung gestanden hatte, analytisch zu untersuchen. Die Zusammensetzung der Schlacke, also das Verhältnis (MnO) zu (FeO) der vom Tiegel aufgenommenen Desoxydationsstoffe, ließ aber keinerlei Gesetzmäßigkeit erkennen. Offenbar geht der Konzentrationsausgleich innerhalb der Tiegelwand ganz außerordentlich langsam vor sich.

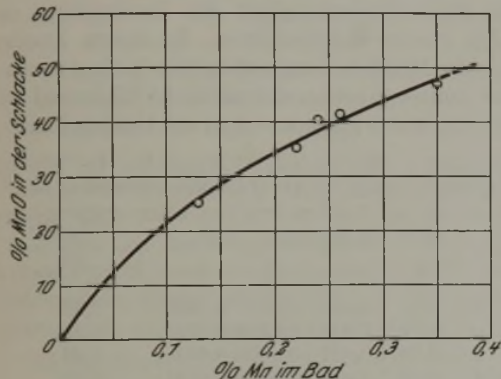


Abbildung 10. Beziehung zwischen dem Manganoxydulgehalt in der Schlacke und dem Mangangehalt im Eisen.

Es hat den Anschein, als ob chemisch-metallurgischen Untersuchungen dieser Art zur Zeit durch die Beschaffenheit des Tiegelbaustoffes eine Grenze gesetzt sei. Es stehen heute noch keine Tiegel zur Verfügung, die nicht bei höheren Temperaturen selbst am Verlaufe der Reaktion durch physikalische oder chemische Einwirkungen irgendwelchen Anteil hätten. Die Herstellung eines Tiegels, der gegen die Einwirkung von Metall und Schlacke gleichzeitig unempfindlich ist, würde für die Kenntnis der metallurgischen Reaktionen einen großen Fortschritt bedeuten.

Mit den in Zahlentafel 3 enthaltenen Werten sollte nun versucht werden, die Gleichgewichtskonstante mit Hilfe der Gleichung 6 zu bestimmen. Die Anwendung dieser Gleichung führte stets zu negativen Werten für die Gleichgewichtskonstante, die natürlich keinen Sinn haben. Zur Auswertung wurden die korrigierten Werte des Manganoxydulgehaltes der Schlacke eingesetzt, um die Abweichungen der Schlackenanalysen einigermaßen auszugleichen.

Zur Erklärung dieses Befundes können zwei Begründungen eingeführt werden:

1. Die Gleichgewichtskonstante ist nicht allein eine Funktion der Temperatur, sondern auch eine Funktion des Eisenoxydulgehaltes im Metall.

2. Die Werte für den Gesamtsauerstoffgehalt des Metalls bedürfen einer Korrektur, dergestalt, daß der wahre Gesamtsauerstoffgehalt des Metalls bei wachsenden Mangangehalten nicht in so starkem Maße abnimmt, wie die analytischen Verfahren ergeben.

Die erste dieser Begründungen könnte auf der Annahme aufgebaut werden, daß das flüssige Eisen an sich keine Lösungsvermögen für Manganoxydul aufweist, daß vielmehr die Auflösung dieses Stoffes

erst durch das im Metall gelöste Eisenoxydul bewirkt wird, dergestalt, daß mit wachsendem Eisenoxydulgehalt des Metalls steigende Mengen Manganoxydul in Lösung gehen können.

Durch eine einfache Ueberlegung läßt sich dann ableiten, daß die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes dann die Form annehmen muß

$$K = \frac{[\text{FeO}][\text{Mn}]}{[\text{MnO}]} \cdot f([\text{FeO}]),$$

worin $f([\text{FeO}])$ eine vorläufig unbekannte Funktion des im Metall gelösten Eisenoxydulgehaltes darstellt.

Die zweite Begründung bedarf eines kurzen Eingehens auf die bei der Analyse des Gesamtsauerstoffs vor sich gehenden Reaktionen. Bedingung für die vollständige Erfassung des im Metall enthaltenen Sauerstoffs ist, daß es gelingt, die Sauerstoffdrücke p_{O_2} der im Metall gelösten Oxyde auf den Wert 0 herunterzudrücken. Nun wird die Sauerstoffbestimmung stets derart ausgeführt, daß das Metall in ein Schiffchen aus feuerfestem, oxydischem Baustoff eingesetzt und die Reduktion bei etwa 1200° durch Kohlenstoff bzw. Wasserstoff bewirkt wird. Der feuerfeste Stoff hat aber bei dieser Temperatur ebenfalls einen gewissen Sauerstoffdruck p'_{O_2} , der konstant gesetzt werden kann in der Annahme, daß das Schiffchen seine Zusammensetzung im Verlauf der Reduktion nicht ändert. Sinkt nun der Gehalt des Metalls in gelösten Oxyden auf einen solchen Wert, daß ihr Sauerstoffdruck gleich dem des Schiffchens wird, so wird offenbar die Reduktion des Metallsauerstoffs nicht weiter fortschreiten können. In Abb. 11 ist der Druck des Metallsauerstoffs in Abhängigkeit von seiner Konzentration bei gegebener Temperatur schematisch dargestellt, wobei vorausgesetzt ist, daß der Sauerstoff nur an Eisen gebunden vorliege. Die Wagrechte entspricht dem Sauerstoffdruck des Schiffchenmaterials.

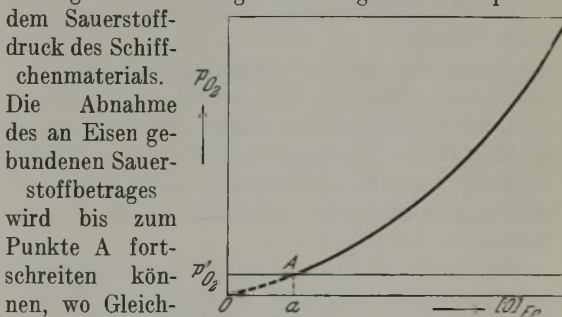
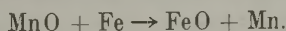


Abbildung 11. Druck des Metallsauerstoffs in Abhängigkeit von der Konzentration.

Die Abnahme des an Eisen gebundenen Sauerstoffbetrages wird bis zum Punkte A fortschreiten können, wo Gleichheit des Sauerstoffdruckes besteht, während sich der Kurvenzug A—0 nicht mehr realisieren läßt. Es bleiben demnach $a\%$ Sauerstoff im Metall der analytischen Bestimmung unzugänglich.

Ist nun im Metall ein weiteres Oxyd, im vorliegenden Falle Manganoxydul, enthalten, so wird wahrscheinlich die Reduktion beider Oxyde gleichzeitig vor sich gehen. Es bedeutet aber keinen Fehler, vielmehr eine Erleichterung, sich vorzustellen, daß die Wirkung des Reduktionsmittels sich allein auf Eisenoxydul richtet und daß dieses sich im Schiffchen wieder nachbildet im Sinne der Gleichung:



Die Reduktion des Eisenoxyduls ist wiederum beendet, wenn sein Sauerstoffdruck gleich der des Schiffchenmaterials ist. Nehmen wir an — was große Wahrscheinlichkeit für sich hat —, daß die Nachbildung des Eisenoxyduls im Sinne der obigen Gleichung kontinuierlich bis zum Gleichgewichtszustande verläuft, so schreitet in dem gleichen Augenblicke, wo die Reduktion von Eisenoxydul ihr Ende erreicht, auch die obige Reaktion nicht mehr fort. Zu dem analytisch nicht erfaßbaren Sauerstoff, der an Eisen gebunden ist, tritt nunmehr hinzu ein gewisser Betrag von Sauerstoff, der in Form von Manganoxydul vorliegt und ebenfalls nicht mehr erfaßt wird, da dessen Sauerstoffdruck gleich dem des Eisenoxyduls ist. Offenbar wächst dieser nicht mehr erfaßbare Manganoxydulgehalt mit dem Mangangehalt des Bades an.

Bezeichnet man den unerfaßbaren Eisenoxydulgehalt mit $[O]_{Fe}$, so ist der unerfaßte Manganoxydulbetrag $[O]_{Mn}$ mit jenem durch die Beziehung verknüpft:

$$K' = \frac{[O]_{Fe} [Mn]}{[O]_{Mn}}$$

oder:

$$[O]_{Mn} = \frac{[O]_{Fe} [Mn]}{K'}$$

Durch Addition von $[O]_{Fe}$ zu beiden Seiten der Gleichung erhält man für den Gesamtbetrag des unerfaßten Sauerstoffs $\Sigma [O]'$:

$$\Sigma [O]' = [O]_{Mn} + [O]_{Fe} = [O]_{Fe} \left(1 + \frac{[Mn]}{K'} \right)$$

Der unerfaßte Gesamtsauerstoffgehalt des Metalls wächst demnach proportional dem Mangangehalte des Bades an. Da K' mit der Temperatur steigt und fällt, wird die Fehlbestimmung um so größer, je tiefer die Reduktionstemperatur gewählt wurde.

Auf den vorstehenden Überlegungen ließe sich unter Umständen ein vielversprechendes Verfahren zur Ermittlung der hier gesuchten Gleichgewichtskonstanten aufbauen; man würde bei gegebener Temperatur festzustellen haben, welchen Betrag die nicht erfaßte Sauerstoffmenge hat und in welcher Weise diese sich bei Zusatz von Mangan zum Metall ändert. Aus der letzten Gleichung ist dann K' ohne weiteres zu berechnen.

Der wirkliche Betrag des im Eisen enthaltenen Sauerstoffs wird sich durch Reduktion im Wasserstoffstrom oder durch Heißextraktion nur dann erfassen lassen, wenn der Sauerstoffreaktionsdruck des Aufnahmegefäßes p'_{O_2} selbst den Wert 0 annimmt.

Diese Forderung wird sich nur dann erfüllen lassen, wenn das Gefäß keine Spur mehr von Oxyden enthält. In Erkenntnis dieses Umstandes ist W. Hessenbruch z. Z. mit Versuchen beschäftigt, die Reduktion im aschenfreien Graphittiegel durchzuführen.

Die im vorstehenden gekennzeichneten Umstände dürften die Ursache dafür sein, daß sich die gesuchte Gleichgewichtskonstante mit Hilfe der Gleichung 6 nicht ermitteln ließ.

Um einen Anhalt für den Betrag des im Eisen enthaltenen Manganoxyduls zu gewinnen, wurde die Rückstandsanalyse herangezogen. F. Willems hatte die Liebenswürdigkeit, die Untersuchung an einigen Proben durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde das Metall in Form von Spänen in einer wasserfreien Jodlösung gelöst, der unlösliche Rückstand auf einem Ultrafilter gesammelt und auf Mangan titriert.

Zahlentafel 4. Manganoxydulgehalte im Eisen, ermittelt nach dem Rückstandsverfahren.

Bez.	[Mn] %	$\Sigma [O]$ %	$[O]_{Mn}$ %	$[O]_{Fe}$ %	$K = \frac{[O]_{Fe} [Mn]}{[O]_{Mn}}$
O 10	0,23	0,053	0,0047	0,0483	2,36
O 6	0,27	0,044	0,0082	0,0358	1,18
O 2	0,70	0,017	0,0060	0,011	1,29
O 13	0,59	0,019	0,0036	0,0144	2,44
O 9	0,65	0,016	0,0042	0,0118	1,83

Die so gefundenen Werte sind in Zahlentafel 4 enthalten. Die mit Hilfe dieser Zahlen erfolgte Berechnung der Gleichgewichtskonstanten führte nicht zu übereinstimmenden Werten.

Zusammenfassung.

Nach kritischer Betrachtung der bisherigen Untersuchungen über den Verlauf der Reaktion $FeO + Mn \rightleftharpoons MnO + Fe$ werden die Bedingungen für deren Gleichgewichtszustand erneut theoretisch erörtert sowie die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Metallbades und der der Desoxydationsstoffe besprochen.

Durch Versuche wurde für die Temperatur von 1600° der Gesamtsauerstoffgehalt des Bades sowie die Zusammensetzung der entsprechenden Desoxydationsstoffe in Abhängigkeit vom Mangangehalte des Metalls festgelegt.

Der Versuch, aus den Untersuchungsergebnissen die für den Vorgang innerhalb des Metallbades gültige Gleichgewichtskonstante für 1600° aufzustellen, schlug fehl, wofür mehrere Begründungen aufgestellt und besprochen werden.

Ein Beitrag zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse in Roheisen und Stahl.

Von P. Oberhoffer und E. Ammann in Aachen.

[Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen¹.]

(Nachteile des Bromverfahrens zur Bestimmung von Eisen- und Manganoxydul. Die Bestimmung der Gesamtkieselsäure nach verschiedenen Verfahren. Ergebnisse. Arbeitsvorschrift. Die Bestimmung der Tonerde.)

Zur Bestimmung von Eisenoxydul und Manganoxydul.

Wie bereits in einer vorläufigen Mitteilung erwähnt ist²), zeitigte das von Scherer abgeänderte Schneidersche Bromverfahren nicht die Ergebnisse, die man nach den ersten Untersuchungen

hätte erwarten müssen. Nach Einführung der Ultrafilter von Zsigmondy erkannten wir, daß die Erfolge Scherers auf die ursprünglich verwendeten Filter zurückzuführen waren und stellten nunmehr

¹) Vgl. auch Dr.-Ing.-Diss. Ammann, Aachen 1927.

²) St. u. E. 46 (1926) S. 1047.

fest, daß die Löslichkeit des Eisen- und Mangan-oxyduls von der Lösungsdauer sowie von der Temperatur und Konzentration der Bromlösung abhängt. Da anzunehmen war, daß die bei Hydrolyse des Bromwassers entstehende Bromwasserstoffsäure lösend auf die Oxydule einwirkt, wurden Versuche mit den verschiedensten organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt, die aber ebenfalls nicht zu dem erwünschten Ziele führten. Diese letzten Untersuchungen zeigten deutlich, daß — selbst Löslichkeit der entstehenden Bromide in dem Lösungsmittel vorausgesetzt — die Gegenwart kleiner Wassermengen unbedingt zur Durchführung der Reaktion erforderlich ist, daß sich also ein Angriff der durch Hydrolyse gebildeten Bromwasserstoffsäure wie auch wahrscheinlich der unterbromigen Säure und der Bromsäure³⁾ nicht ausschalten läßt. Weiterhin muß damit gerechnet werden, daß Eisen- und Mangan-oxydul höher oxydieren und als Hydroxyde von dem im großen Ueberschuß vorhandenen Eisenbromid kolloidal gelöst werden, wie dies bereits für Manganhydroxyd in Manganchlorid und für Eisenhydroxyd in Eisenchlorid nachgewiesen ist⁴⁾.

Da das Bromverfahren in seiner bisherigen Form zur Bestimmung des Eisen- und Mangan-oxyduls versagte, wurden sämtliche im Schrifttum bekannte Verfahren zur Rückstandsbestimmung zusammengestellt¹⁾ und an synthetischen Schmelzen von bekanntem Oxydgehalt auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht. Von den rund zwanzig bekannten Verfahren erwies sich keines zur Bestimmung der Gesamtoxyde geeignet.

Nach Schrifttumsangaben und eigenen Versuchsergebnissen erschien das von Schneider⁵⁾ vorgeschlagene Bromverfahren zur Bestimmung von Kieselsäure, Silikaten und Tonerde aussichtsreich. Es wurden daher die Untersuchungen im Gegensatz zu allen früheren Arbeiten nur auf diese oxydischen Bestandteile beschränkt.

Bestimmung der Gesamtkieselsäure.

Da von einem Verfahren zur Bestimmung der Kieselsäure vor allem verlangt werden muß, daß dabei die schwer löslichen Bestandteile, wie Karbide und Silizide, restlos aufgelöst werden, wurden die Untersuchungen Kirpachs⁶⁾ wiederholt und die verschiedensten Stahlsorten auf ihre Löslichkeit untersucht. Dabei wurde bestätigt, daß Karbide und Silizide gelöst werden, und daß selbst weißes Roheisen zur Lösung gebracht werden kann. Nur traten bei einigen hochgeköhlten Sonderstählen (Chrom-, Nickel-, Wolframstähle) Schwierigkeiten auf.

Bei allen früheren Verfahren wurde zur Beschleunigung des Lösungsvorganges die Erhitzung der Bromlösung vorgeschlagen. Da sich aber beim Erhitzen der Brom- bzw. Eisenbromidlösung nicht zu überwachende Vorgänge abspielen, wurde bei

unseren Untersuchungen von einer vorherigen Erhitzung abgesehen und die Lösungsgeschwindigkeit auf andere Weise zu steigern versucht. Wie bekannt, ist die Lösungsgeschwindigkeit von Metallen in einer Brom-Bromkalium-Lösung zur Hauptsache abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer⁷⁾. Es lag also nahe, die Lösungsgeschwindigkeit durch Verwendung einer Rührvorrichtung zu erhöhen, wie dies schon Scherer durch den Bau einer entsprechenden Versuchsanordnung beabsichtigte⁸⁾. Um zu vermeiden, daß mechanische Verunreinigungen (Glasmehl) durch Schleifen des Rührers in das Analysengefäß gelangten, wurde eine Schüttelapparatur (Abb. 1) gebaut, die gestattet, das Lösungsmittel in einem geschlossenen Kolben in kreisende Bewegung zu versetzen. Durch geeignete Schüttelgeschwindigkeit läßt sich erreichen, daß eine Einwage von 20 g bei gewöhnlichen Stählen in 30 min vollkommen gelöst wird. Die Schüttelvorrichtung erlaubt, gleichzeitig vier

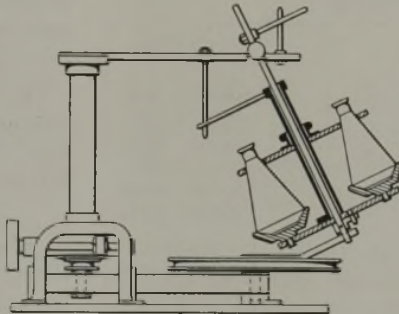


Abbildung 1. Schüttelvorrichtung zum Lösen der Proben.

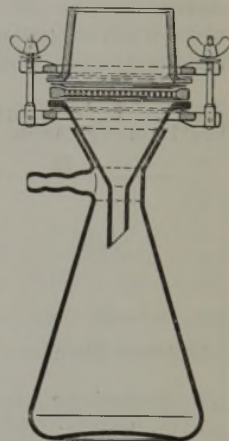


Abbildung 2. Filtriervorrichtung mit Membranfilter.

Bestimmungen unter denselben Bedingungen auszuführen.

Zur Filtration wurde die in Abb. 2 dargestellte Anordnung benutzt. Das dabei eingelegte Membranfilter wird als Planfilter benutzt und bietet gegenüber dem konischen Filter den Vorteil, während der Dauer der Filtration die ganze Filterfläche mit dem Lösungsmittel bedeckt zu halten. Die Bildung basischer Salze ist also nicht zu befürchten. Die benutzten Ultrafilter wirken als Siebfilter, d. h. der Niederschlag wird mechanisch an der Oberfläche zurückgehalten, während reine Zellulosefilter gleichzeitig basische Bestandteile selbst neutraler Salze fixieren⁹⁾, sich leicht verstopfen und dadurch die Filtration wesentlich verzögern. Trotz der Feinporigkeit der Membranfilter¹⁰⁾ ist die Filtrierdauer gering (3 min für ein Liter beim Absaugen mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe). Die völlig glatte Oberfläche der Filter gestattet, die Rückstände einer optischen Untersuchung zu unterziehen.

Zunächst wurde das Verhalten von Kieselsäure, Eisen- und Mangansilikat den benutzten Lösungen gegenüber geprüft und festgestellt, daß in keiner

³⁾ Luther: Z. Elektrochem. 11 (1905) S. 293.

⁴⁾ Dammer: Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 3 (Stuttgart: Ferdinand Enke 1893) S. 237 u. 314.

⁵⁾ Oesterr. Berg- u. Hüttenmänn. Zg. 48 (1900) S. 258.

⁶⁾ Dr.-Ing.-Dissertation, Aachen 1921.

⁷⁾ Vgl. hierzu Z. phys. Chem. 73 (1910) S. 97.

⁸⁾ Dr.-Ing.-Dissertation, Aachen 1924.

⁹⁾ Rassow: Z. angew. Chem. 30 (1912) S. 1127.

¹⁰⁾ Porengröße 1 bis 3 μ ; zu beziehen von Dr. E. Kratz, Göttingen.

Weise ein Angriff eintrat. Zur Untersuchung gelangten:

Kieselsäureanhydrid, aus Siliziumtetrachlorid hergestellt und 1 st lang bei 1200, 1300 usw. bis 1600° geglüht,

Fayallit mit 29,3 % SiO₂, 69,5 % FeO, 0,28 % MnO und 0,35 % H₂O,

Rhodonit mit 45,35 % MnO, 41,23 % SiO₂¹¹⁾.

Freie Kieselsäure und Silikat Kieselsäure lassen sich demnach mit Hilfe des Bromverfahrens ohne Verlust erfassen.

Bestimmungen an Eisen-Eisenoxydul-Schmelzen, die vor dem Abgießen mit Ferrosilizium desoxydiert worden waren, ergaben hinreichende Uebereinstimmung untereinander und mit parallelen Bestimmungen nach einem in unserem Institut ausgearbeiteten Jodverfahren¹²⁾. Dasselbe zeigte sich, wenn auch in nicht so befriedigender Weise, bei Stahl für Dynamo- und Transformatorbleche (vgl. Zahlentafel 1). Jedoch

Zahlentafel 1. Ergebnisse der Kieselsäurebestimmung nach dem Brom- und Jodverfahren.

Probe	C %	Si %	% SiO ₂	
			nach dem Bromverfahren	nach dem Jodverfahren
1. Armco-Eisen	> 0,03	—	0,038	0,040
			0,042	0,040
2. Synthetische Fe-FeO-Schmelze mit Ferrosilizium desoxydiert	0,06	0,22	0,079	0,074
			0,078	0,074
3. Transformatorbleche	0,076	4,0	0,018	0,018
			0,019	
4. Vergleichsprobe des Bureau of Mines	0,045	0,15	0,142	0,137
			0,138	

ließen Kieselsäurebestimmungen, die nach beiden Verfahren an niedriggekohlten Flußstahlsorten vorgenommen wurden, bemerkenswerte Unterschiede erkennen, und bei höhergekohlten Stählen traten auffallend hohe Kieselsäurewerte und äußerst schlechte Uebereinstimmung mit Parallelbestimmungen auf, eine Tatsache, die schon Kirpach⁶⁾ feststellte und ihn zu der Vermutung führte, daß der Kohlenstoff in irgendeiner Form die Störung veranlasse. Die Untersuchung folgender Schmelzen ließ diese Störung besonders auffallend zutage treten. Bei diesen Proben handelt es sich immer um zwei Stähle von fast gleicher Zusammensetzung, nur war durch einen Stahl in flüssigem Zustande Luft geblasen worden.

Wider Erwarten ergaben die Proben des mit Luft behandelten Stahles geringere Kieselsäurewerte als die normalen Proben (vgl. Zahlentafel 2). Beim Be-

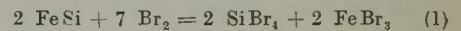
trachten der Analyse dieser und anderer Stähle zeigte sich, daß immer die Probe mit dem höheren Kohlen-

Zahlentafel 2. Ergebnisse an Stählen fast gleicher Zusammensetzung nach und ohne Vorbehandlung des flüssigen Stahles mit Luft.

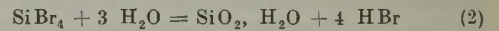
Kennzeichnung	Zusammensetzung der Stähle					Gefundener Kieselsäuregehalt %
	C %	Si %	Mn %	P %	S %	
mit Luft	0,56	0,40	0,052	0,002	0,018	0,021
ohne Luft	0,66	0,46	0,11	0,009	0,018	0,024
mit Luft	0,76	0,40	0,75	0,01	0,022	0,027
ohne Luft	0,82	0,58	0,79	0,01	0,018	0,032

stoffgehalt auch die höheren Kieselsäuregehalte im Rückstande aufwies. Es erschien unwahrscheinlich, daß die höheren Kieselsäurewerte hochgekohlter Stähle von unzersetztem Siliziumkarbid herrühren würden, da mit längerer Lösungsdauer die Werte zunahm; die Störung durch den Kohlenstoff mußte durch andere Umstände bedingt sein.

Beim Auflösen eines silizierten Stahles durch Bromlösung bildet sich kolloidale Kieselsäure etwa nach folgenden Gleichungen:



In Gegenwart von Wasser wird das gebildete Siliziumtetrabromid unter Wärmeentwicklung zersetzt, es entsteht Bromwasserstoffsäure und wasserhaltige Kieselsäure:



Diese Kieselsäure bildet mit der wässrigen Bromlösung eine verhältnismäßig stabile, kolloidale Lösung, die bei der verhältnismäßig kurzen Dauer einer Bestimmung kaum nennenswert ausflockt. Doch tritt ein Ausscheiden der Kieselsäure beim Filtrieren immer auf. Durch Membranfilter wird die Kieselsäure nur schwach zurückgehalten, immerhin ist bei einer einwandfreien Bestimmung damit zu rechnen. Bei der Filtration des Rückstandes höhergekohlter Stähle tritt das Festhalten des Kieselsäuregels jedoch in stärkerem Maße auf, indem der abgeschiedene Kohlenstoff sich über das Filter lagert und dort wie eine zweite Filterschicht wirkt. Eine verstärkte Adsorption der Kieselsäure durch die voluminösen Kohlenstoffteilchen ist mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu bemerken. Gelingt es nicht, diese „sekundäre“ Kieselsäure von der wahren Schlacken Kieselsäure zu trennen, so wird die Bestimmung fehlerhaft, die Werte fallen zu hoch aus.

Eggertz¹³⁾, Bettel¹⁴⁾, Schneider⁵⁾ erwähnen bereits diese Erscheinung und versuchen durch Kochen mit Sodalösung diese aus Silizid entstandene Kieselsäure zu entfernen.

Dickenson¹⁵⁾ und andere empfehlen zu dieser Trennung ein längeres Kochen des Rückstandes mit Kali- oder Natronlauge, ein Vorgehen, das nicht ganz einwandfrei ist, da sich nach Le Chatelier¹⁶⁾ sogar geglühte Kieselsäure beim Kochen mit Alkalien

¹¹⁾ In liebenswürdiger Weise von Professor Dr. Ramdohr, Aachen, zur Verfügung gestellt.

¹²⁾ Näheres über den Gang dieses Verfahrens sowie über dessen Brauchbarkeit bei der Bestimmung von Oxyden in Stahl und Eisen wird demnächst gemeinsam mit Herrn Willems, Chemiker des Instituts, veröffentlicht werden.

¹³⁾ Engg. 6 (1868) S. 71.

¹⁴⁾ Chem. News 43 (1881) S. 100.

¹⁵⁾ J. Iron Steel Inst. 113 (1926) S. 177/96.

¹⁶⁾ Die Kieselsäure und die Silikate. (Paris 1923.)

merklich löst. Die Löslichkeit der Kieselsäure in Abhängigkeit von der Glüh-temperatur und der Konzentration einiger alkalischer Lösungen wurde von uns eingehend untersucht und die Angaben Le Chate-liers bestätigt gefunden, daß sich frisch gefällte Kieselsäure fast augenblicklich in schwach alkalischen Flüssigkeiten auflöst. Der Widerstand geglyhter Kieselsäure (ab 1200° Glüh-temperatur), von Fayallit und Rhodonit gegen den Angriff 3prozentiger Soda-lösung wurde experimentell nachgewiesen.

Durch Anwendung einer 3prozentigen, 80 bis 90° warmen Sodalösung besteht demnach genügende Sicherheit vor einer Auflösung der Schlacken-kieselsäure, zumal da ein Kochen vermieden und nur ein Aus-waschen mit etwa 500 cm³ der Flüssigkeit vorgenom-men wurde. Die gallertartige Kieselsäure wird durch diese Behandlung restlos entfernt. Die geringen Spuren von Natriumsilikat, die hierbei entstehen, werden durch ausgiebiges Waschen mit heißem Wasser und etwas 5prozentiger Salzsäure beseitigt. Das vom Filter oder der Kohle adsorbierte Natrium-silikat würde bei der Kieselsäurebestimmung im Rückstände Schwierigkeiten verursachen.

Die Kieselsäure wurde entweder bestimmt durch direktes Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure oder durch Aufschließen des Rückstandes mit Natrium-Kalium-Karbonat und nachfolgender Kieselsäure-bestimmung in der mit Salzsäure gelösten Schmelze. Es zeigte sich, daß das direkte Abrauchen vor-zuziehen war. Auftretende Fehler und Verlustquellen sind auf ein Mindestmaß herabgesetzt, da der Rück-stand im Verlauf der Bestimmung im gleichen Gefäß verbleibt.

Aus den im vorstehenden angestellten Betrach-tungen ergab sich nun folgende Arbeitsweise:

100 g Bromkalium und 160 g Brom werden in 1 l destilliertem Wasser aufgelöst und zwecks Reinigung filtriert. 20 g Stahl werden mit diesem Filtrat in den Lösungskolben gebracht und ½ st lang in der Schüttelvorrichtung geschwenkt. Sobald der Lö-sungsvorgang beendet ist, wird der Kolben aus der Apparatur genommen und die Lösung mit kaltem Wasser auf 2 l aufgefüllt. Unter gelindem Saugen werden der Kolbeninhalt durch ein Cellafilter filtriert (Cellafilter sind gegen Alkalien beständige Membran-filter) und die letzten Reste mit kaltem Wasser auf das Filter gespritzt. Die Filtration soll ununter-brochen vor sich gehen, d. h. das Filter soll dauernd mit Flüssigkeit bedeckt bleiben. Solange das Filter durch die Waschflüssigkeit hindurch noch braun er-scheint, wird zur Vermeidung der Bildung basischer Salze nur mit kaltem, dann erst mit heißem Wasser ausgewaschen. Ist das Filter weiß und das Filtrat klar, so wird mit 500 cm³ 3prozentiger heißer Soda-lösung nachgewaschen und zur Entfernung des Na-triumsilikats das Filter nacheinander mit heißem Wasser, kaltem Wasser, 50 cm³ kalter 5prozentiger Salzsäure und schließlich wieder mit kaltem destil-liertem Wasser behandelt. (Cellafilter sind empfind-lich gegen warme, verdünnte Säuren.) Nachdem zum Schluß noch der innere Glasrand des Apparates ab-gespült ist, wird das Filter trocken gesaugt, im Platin-

tiegel vorsichtig verascht und im übrigen wie bei der üblichen Siliziumbestimmung verfahren.

Nach diesem Untersuchungs-gang wurden nun eine Reihe von Kieselsäurebestimmungen durchgeführt und die erhaltenen Werte verglichen mit den Ergeb-nissen, die nach dem Jodverfahren und dem Eisen-chloridverfahren¹⁷⁾ erhalten worden waren. Sowohl die Ergebnisse an synthetischen mit Silizium desoxydier-ten Schmelzen als auch die an basischen und sauren Siemens-Martin-Stahlproben zeigten weitest gehende Uebereinstimmung. Besonders deutlich machte sich die Notwendigkeit, mit Soda auszuwaschen, bei fol-genden Vergleichsbestimmungen (vgl. Zahlentafel 3) an zwei sauren und zwei basischen Siemens-Martin-Stählen von fast gleicher chemischer Analyse be-merkbar.

Zahlentafel 3. Ergebnisse der Kieselsäure-bestimmung an zwei basischen und zwei sauren Siemens-Martin-Stählen mit und ohne Auswaschen des Niederschlages mit Soda-lösung.

Kenn-zeichnung	Zusammensetzung der Stähle					Ergebnis der SiO ₂ -Bestimmung	
	C %	Si %	Mn %	P %	S %	mit Soda %	ohne Soda %
basisch	0,21	0,21	0,57	0,0038	0,0036	0,0003	0,008
sauer	0,20	0,21	0,46	0,045	0,033	0,020	0,030
basisch	0,37	0,33	0,68	0,026	0,032	0,0003	0,010
sauer	0,34	0,21	0,54	0,04	0,036	0,013	0,020

Weiterhin wurden zwei Reihen Holzkohlen-Roh-eisen mit sinkendem Siliziumgehalt näher untersucht und eine gewisse Abhängigkeit des Kieselsäure-gehaltes vom Siliziumgehalt¹⁸⁾ festgestellt. Die Er-gebnisse zeigt Zahlentafel 4.

Zahlentafel 4. Ergebnisse der Kieselsäure-bestimmung an verschiedenen Holzkohlen-Roheisen.

Kenn-zeichnung	Roheisenzusammensetzung					SiO ₂ %
	C %	Si %	Mn %	P %	S %	
grau	3,5	1,0	0,03	0,01	0,02	0,075
halbgrau	4,0	0,4	0,03	0,01	0,02	0,069
weiß	4,5	0,05	0,3	0,01	0,02	0,058
grau	3,5	1,0	1,0	0,025	0,02	0,071
halbgrau	4,0	0,5	1,1	0,025	0,02	0,028
weiß	4,5	0,05	1,25	0,025	0,02	0,008

Die anfänglich etwas schwankenden Werte bei parallelen Bestimmungen waren darauf zurückzu-führen, daß bei Roheisen, zumal bei weißem, der im Rückstände vorhandene Kohlenstoff erst nach sehr langem Glühen zur Verbrennung gelangte. Um dies zu umgehen, wurden die Rückstände bei der Be-stimmung der Kieselsäure in Roheisen mit einem Natriumkarbonat-Natriumsuperoxyd-Gemisch auf-geschlossen.

¹⁷⁾ Troilius: Jernk. Ann. 39 (1884) S. 664.

¹⁸⁾ P. Oberhoffer u. Piwowarsky: St. u. E. 47 (1927) S. 521.

Die Bestimmung der Tonerde.

Die große chemische Beständigkeit der Tonerde gestattet es, diese verhältnismäßig leicht von den metallischen Bestandteilen des Stahles zu trennen. Die ersten Versuche über die Löslichkeit der Tonerde wurden mit reiner Substanz ausgeführt, die zuvor 2 st lang bei 1600° geglüht worden war. Es ergab sich, daß diese geglühte Tonerde selbst in feinsten Verteilung von der Bromlösung und den Waschflüssigkeiten nicht angegriffen wurde, und daß sie nach Durchführung des vorher beschriebenen Analysenganges quantitativ zurückblieb. Die so erhaltenen Rückstände konnten nur schwer durch eine Natriumkarbonat-Schmelze, schneller durch Schmelzen mit Natriumbisulfat oder -borat in Lösung gebracht werden. Zur Bestimmung der Tonerde wurden die vom Chemikerausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute¹⁹⁾ vorgeschlagenen Verfahren durchgeprüft, und das Differenz- und Phosphatverfahren zur Ermittlung der Tonerde im Rückstande herangezogen. Das Auswaschen mit Soda kann bei reinen Tonerdebestimmungen unterbleiben. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigt Zahlentafel 5.

Zahlentafel 5. Analysen synthetischer, mit Aluminium desoxydierter Schmelzen.

Zusammensetzung der Schmelzen						Al ₂ O ₃	
C	Si	Mn	P	S	Al		
%	%	%	%	%	%	%	%
0,055	0,14	0,09	0,009	0,02	0,97	0,037	0,039
0,44	0,19	0,06	0,008	0,022	0,84	0,074	0,075
0,46	0,08	0,03	0,007	0,018	0,10	0,029	0,028
0,36	—	—	—	—	0,16	0,063	0,058
0,65	0,13	0,21	0,023	0,032	2,24	0,058	0,056
0,12	0,02	0,01	0,02	0,022	0,52	0,059	0,057

Bei den Ergebnissen der Tonerdebestimmung wurden die in der rechten Spalte aufgeführten Werte nach dem Phosphat-, die in der linken Spalte nach dem Differenzverfahren ermittelt.

Armco-Eisen ergab bei einer Einwage von 50 g 0,021 bzw. 0,023 % Al₂O₃.

Eine Kontrollbestimmung nach dem Jodverfahren ergab 0,021 % Al₂O₃.

¹⁹⁾ Ber. Chem.-Aussch. V. d. Eisenh. Nr. 28 (1921).

Eine synthetische Schmelze mit Aluminium desoxydiert (Vergleichsprobe von Herthy, Bureau of Mines) lieferte folgende Werte:

Differenzverfahren	Phosphatverfahren	Jodverfahren als AlPO ₄ bestimmt
0,188 % Al ₂ O ₃	0,205 % Al ₂ O ₃	0,180 % Al ₂ O ₃ im Mittel

Da geglühte Tonerde selbst von kochender konzentrierter Salzsäure nur schwach angegriffen wird, wurden einige Proben nach folgendem Bestimmungsgang untersucht:

50 g Stahl wurden in 500 cm³ Salzsäure (1 : 2) unter Erwärmung gelöst. Nach Lösen des Stahles wurde noch kurze Zeit gekocht, mit kaltem Wasser verdünnt und durch ein Membranfilter oder ein gewöhnliches dichtes Filter filtriert. Das Filter wurde mit verdünnter Salzsäure in heißem Wasser ausgewaschen und schließlich verascht. In dem fast weißen Glührückstande wurde die Tonerde nach dem Phosphatverfahren bestimmt mit folgendem Ergebnis:

	Bromverfahren % Al ₂ O ₃	Salzsäureverfahren % Al ₂ O ₃
Probe 1	0,038	0,029
Probe 2	0,074	0,063
Probe 3	0,029	0,031
Probe 4	0,061	0,048
Probe 5	0,058	0,051
Probe 6	0,058	0,052
Probe 7	0,056	0,051

Wenn es darauf ankommt, in einem Stahle Tonerde nachzuweisen bzw. rasch zu bestimmen, kann vorstehendes vereinfachtes Verfahren mit Erfolg angewandt werden.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung von Mangan- und Eisenoxydul in Roheisen und Stahl nach dem Bromverfahren stellt sich als nicht einwandfrei heraus, da ein Lösen des Eisenoxyduls in der verwendeten Lösung abhängig von der Konzentration der Lösung, Lösungsdauer und -temperatur, sowie ein vollständiger Angriff des Manganoxyduls eintritt. Bei Einhaltung vorstehend angegebener Analysengänge eignet sich dagegen das Bromverfahren sehr gut zur Bestimmung der Gesamtkieselsäure und der Tonerde in Roheisen und Stahl.

Sauerstoff in Eisen und Stahl.

Von P. Oberhoffer, H. J. Schiffler und W. Hessenbruch.

[Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen¹⁾.]

Zur Klärung der widersprechenden Ansichten über den Einfluß des Sauerstoffs auf das Primär- und Sekundärgefüge von Eisen und Stahl wurden folgende Versuche durchgeführt. Es wurden zunächst im Vakuum-Kohlespiralofen aus Elektrolyteisen und Eisenoxydul eine Reihe von

Proben hergestellt, die mit Hilfe einer alkoholischen Kupferchloridlösung alle ausgeprägte dendritische Kristallseigerungen anzeigten. Da nach den bisherigen Forschungsergebnissen weder der Phosphor noch der Kohlenstoffgehalt (0,008 bzw. 0,037 %) für die Entstehung des Primärgefüges in Frage kommen, muß die Primärstruktur auf Kristallseigerung des in fester Lösung befindlichen Sauerstoffs zurückgeführt werden.

In Übereinstimmung mit den Angaben Le Chateliers wurde gefunden, daß größte Deutlichkeit der

¹⁾ Auszug aus Arch. Eisenhüttenwes. 1 (1927) S. 57/68 (Gr. E: Werkstoffaussch. 108). Bezüglich näherer Angaben und der zahlreichen Bildunterlagen muß auf die Hauptarbeit verwiesen werden.

Primärstruktur bei verhältnismäßig niedrigem Sauerstoffgehalt festzustellen war, und zwar ist die geringere Deutlichkeit der Aetzung durch das Auftreten von ausgeschiedenem Eisenoxydul zu erklären. In Abb. 1 seien auf der Ordinate die Potentiale gegen Wasserstoff aufgetragen. Das Potential des reinen Eisens liegt bei $-0,43$ V. Das Potential des Eisen-Sauerstoff-Mischkristalls von der Konzentration der zunächst noch unbestimmten Löslichkeitsgrenze A' des

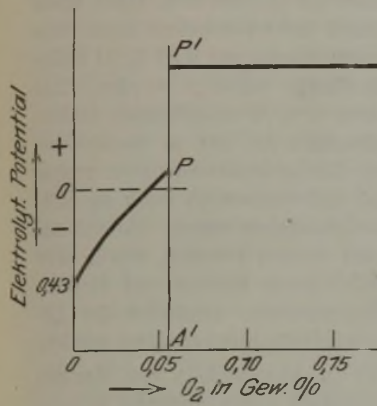


Abbildung 1. Potentiale gegen Wasserstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt.

Sauerstoffs im festen Eisen bei Zimmertemperatur sei durch den Punkt P bezeichnet. Das Potential ist, nach dem Ergebnis der Aetzungen sowie getrennter Potentialmessungen zu schließen, edler als das des reinen Eisens. Ob es elektropositiv gegen Wasserstoff ist, kann

man nicht bestimmt sagen. Dieser Fall ist in der Skizze zunächst einmal angenommen. Im Bereich der Mischkristallbildung $0-A'$ wird das Potential des Eisens durch Sauerstoff veredelt, der Aetzangriff durch Primärätzmittel also verlangsamt. Wenn, wie in diesem Falle, Kristallseigerung vorliegt, so gilt das Gesagte für die sauerstoffreichen Teile. Ueberschreitet die Konzentration des Sauerstoffs A' und treten damit ungelöste Eisenoxydulteilchen auf, deren Potential P' bedeutend höher als das der Mischkristalle liegt, so wird der Aetzangriff durch die Elementwirkung zwischen dem Eisen, dem Mischkristall und Eisenoxydul geregelt. Die Aetzgeschwindigkeit muß also oberhalb A' plötzlich steigen. Dadurch werden die Aetzbilder des Primärgefüges über diesem Sauerstoffgehalt verwaschen, indem die Aetzwirkung verstärkt und der Mischkristall im Eisen jetzt ebenfalls vom Aetzmittel angegriffen wird.

Entscheidend für die Entwicklung eines Primärgefüges ist also außer den schon gekennzeichneten Gesichtspunkten [Größe des Erstarrungsgebietes, Zeit der Erstarrung, Diffusionsvermögen²⁾] die Lage des Punktes A' im Vergleich zu den im gewöhnlichen Stahl vorkommenden Konzentrationen der betreffenden Fremdelemente. Ist die Löslichkeit im festen Zustande groß, d. h. liegt A' bei höheren Konzentrationen, und ist die Menge des Fremdelements geringer, so wird die Möglichkeit der Entstehung eines Primärgefüges sehr groß sein. Ist dagegen die Löslichkeit des betreffenden Elements im festen Eisen klein im Vergleich zu der Menge, in der es gewöhnlich im Stahl enthalten ist (Schwefel und Sauerstoff), so tritt keine oder nur eine schlechte Primärstruktur auf.

Diese Verhältnisse werden durch die Anwesenheit anderer Elemente getrübt.

Aus dem Gesagten erklärt sich ebenfalls, daß bei den Versuchen Whiteleys, der phosphorreiche und phosphorarme Bleche unter Luftabschluß aufeinanderzuschweißte, die phosphorhaltigen Bleche in der ganzen Breite hell blieben, während das reine Eisen vom Aetzmittel angegriffen wurde. Beim Zusammen-schweißen von normalem und im Wasserstoffstrom reduzierten Armeo-Eisen blieben jedoch nur die Grenzflächen zwischen beiden Blechen hell, während das Aetzmittel sonst fast gleichmäßig stark angriff. An den Grenzen der Bleche tritt ein Ausgleich im Sauerstoffgehalt ein; die Höchstlöslichkeit des Sauerstoffs ist jedoch bald überschritten, so daß nur eine schmale Zone dem Aetzangriff widersteht. Mit Mangan und Silizium desoxydierte Proben zeigen dieselben Erscheinungen mit dem einen Unterschiede, daß der Punkt A' wahrscheinlich nach links verschoben wird. Das Desoxydationsmittel drang bei einer Schmelze mit $0,05\%$ O_2 nur zur Hälfte ein, wie durch Aetzung mit Jod³⁾ nachgewiesen wurde. In dem desoxydierten Teil der Schmelze ist das Primärgefüge undeutlicher als im unteren, nicht desoxydierten Teil. An zahlreichen, aus Krupp'schem Weicheisen, schwedischem Roheisen und Ferrolegierungen hergestellten Stählen wurden ähnliche Erscheinungen beobachtet.

Im ungeätzten Schliff ist ein Unterschied zwischen den sauerstoffreichen (Or) und den sauerstoffarmen (O_a) Stählen insofern zu erkennen, als erstere eine größere Zahl von Verunreinigungen, größere Einschlüsse und zum Teil eutektischen Aufbau zeigen. Letzteres spricht für die Löslichkeit der betreffenden Desoxydationsprodukte in flüssigem Stahl⁴⁾. Im geschmiedeten Stahl sind je nach Plastizität die Einschlüsse gestreckt oder zeilenförmig angeordnet.

Während sich bei der Primärätzung bei den sauerstoffarmen Stählen keine oder nur sehr schwache Primärstruktur erzielen ließ, wurde sie bei den sauerstoffreichen als globulare oder dendritische Seigerung deutlich erzielt. Die Längsschliffe der ausgeschmiedeten Proben zeigen bei den sauerstoffreichen Stählen eine scharf ausgeprägte Zeile im Gegensatz zu den normalen Stählen. Infolge des geringen Phosphorgehaltes und fehlender Kohlenstoffseigerung muß das sowohl im Gußgefüge als auch nach dem Schmieden vorhandene Primärgefüge auf Sauerstoffseigerung zurückgeführt werden.

Bei der Untersuchung des Sekundärgefüges fiel zunächst das gröbere Korn der sauerstoffreichen Stähle auf, das bereits im Bruchgefüge festgestellt wurde. Der Unterschied der Korngröße ist auch nach dem Ausschmieden noch vorhanden. Bemerkenswert ist, daß die Tonerdeanhäufungen und Häutchen keine Beziehung zum Ferrit und Perlit zeigen. Bei sehr schlechten Stählen zeigten sich häufig scharf voneinander abgetrennte Ferritgebiete mit vielen und daneben solche mit wenig oder gar

²⁾ P. Oberhoffer: St. u. E. 46 (1926) S. 1191.

⁴⁾ Oberhoffer und d'Huart: St. u. E. 39 (1919) S. 165/9 u. 196/202.

²⁾ P. Oberhoffer: Das technische Eisen, 2. Aufl. (Berlin: Julius Springer 1925) S. 297 ff.

keinen Einschlüssen. Bei verschiedenen sauerstoffreichen Kohlenstoff-, Aluminium- und Siliziumstählen konnte durch kurzes Nachätzen mit Salpetersäure ein Gefüge entwickelt werden, das von Hanson und Tritton⁵⁾ als „innercrystal boundaries“ bezeichnet wurde. Hierunter versteht man das Erscheinen von Linien innerhalb eines bestimmten durch normales Ätzen hervorgehobenen Kristalles, wodurch die einzelnen Kristalle dem Anschein nach in eine Menge kleinerer zerfallen.

Zur Prüfung des Einflusses des Sauerstoffs auf einige Eigenschaften legierter Stähle wurden folgende Stähle hergestellt:

- | | |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1. Kohlenstoffstähle mit | 0,1 bis 0,8 % C |
| 2. Siliziumstähle mit | 0,25 bis 0,5 % Si |
| 3. Manganstähle mit | 0,8 % Mn |
| 4. Mangan-Silizium-Stähle mit | 0,45 % Si u. 0,8 % Mn |
| 5. Aluminiumstähle mit | 0,1 bis 2,2 % Al |
| 6. Nickelstähle mit | 3,0 % Ni |
| 7. Chromstähle mit | 2,0 % Cr. |

Als Ausgangsmaterial diente Kruppisches Weich-eisen und zur Aufkohlung schwedisches Roheisen. Es wurden stets zwei Stähle gleicher Zusammensetzung hergestellt, die sich nur darin unterschieden, daß bei der Herstellung des einen während etwa 40 sek Luft durch das Bad durchgeblasen wurde. Hiernach erfolgte bei den unlegierten Stählen das Vergießen, während bei den legierten die in Frage kommenden Zusätze zugegeben, gut verrührt und, falls notwendig, nochmals kurz überhitzt wurden. Der Guß erfolgte in eine Flußstahlkockille mit angewärmter Haube in gleichmäßig dünnem Strahl von oben. Angaben über die Art der Stähle, ihre Analyse und ihr Verhalten beim Gießen sind aus der Hauptarbeit zu ersehen.

Die Gußblöcke wurden im Hammerwerk des Stahlwerks Becker, A.-G., Willich, auf 20 × 20 mm heruntergeschmiedet bei einer Anfangstemperatur von etwa 950°. Bei den ersten Anzeichen von Rissen bei höheren Temperaturen (Heißbruch) wurde kurze Zeit gewartet und bei 850 bis 800° weitergeschmiedet. Zeigten sich dann noch Risse, so wurden die Stähle als heiß- und rotbrüchig für weitere Untersuchungen beiseite gestellt.

Die Sauerstoffbestimmungen wurden nach dem verbesserten Heißextraktionsverfahren durchgeführt. Kieselsäure und Tonerde wurden außerdem nach dem Rückstandsverfahren bestimmt⁶⁾. Die mit Aluminium versetzten Proben lösten sich in dem zur Entgasung zugegebenen Roheisen bei 1200° nicht, wodurch die Sauerstoffwerte der Aluminiumstähle allgemein zu tief liegen.

Beim Gießen waren die sauerstoffreichen Stähle allgemein unruhiger und zeigten lebhaft Gasentwicklung mit Ausnahme der Silizium- und Aluminiumstähle, deren ruhiges Verhalten mit den Erfahrungen der Praxis übereinstimmt.

Beim Ausschmieden zeigten sich fast alle sauerstoffreichen Kohlenstoffstähle mehr oder weniger heiß- und rotbrüchig. Alle Mangan- und Mangan-Silizium-Stähle ließen sich gut schmieden. Außer

dem günstigen Einfluß des metallischen Mangans wird durch die Desoxydation der an Eisen gebundene und als solcher in Lösung befindliche Sauerstoff an Mangan gebunden, dessen Oxydul im Stahl wahrscheinlich eine geringere Löslichkeit besitzt⁷⁾, dafür größere Affinität zur Kieselsäure. Aus den Versuchen ging weiter hervor, daß Silizium allein nicht immer zur Desoxydation genügt, und daß die Desoxydation mit den in der Praxis üblichen geringen Mengen Aluminium, die selten 0,1 % erreichen, einen stark sauerstoffhaltigen Stahl nicht verbessern kann. Dagegen konnte bei einem Zusatz von 0,84 % Al Heiß- und Rotbruch vollkommen beseitigt werden. Das gleiche gilt für die über 2 % Al enthaltenden Stähle. Ihre gute Schmiedbarkeit ist um so bemerkenswerter, als alle diese Blöcke außerordentlich grobes Korn aufwiesen und außerordentlich reich an Einschlüssen und Tonerdehäutchen waren. Soweit die Stähle ausgeschmiedet werden konnten, wurde eine scharfe Rotbruchprobe durch Kerben und Herumbiegen um 180° vorgenommen. Bezüglich der Ergebnisse muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Nach Cain⁷⁾ ruft in Abwesenheit von Mangan mehr als 0,01 % S ebenfalls schon Rotbruch hervor. Dagegen soll bei einem Gehalt unter 0,01 % S ein Gehalt von 0,2 % O₂ (!) keinen Rotbruch erzeugen. Ohne auf die verwickelten Verhältnisse der gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Fremdelemente näher einzugehen, ist sehr wahrscheinlich der in fester Lösung befindliche Sauerstoff bzw. der Schwefel die Ursache des Rotbruches.

Aus dem Gesagten folgt außerdem, daß es nicht möglich ist, einen unteren Sauerstoffgehalt für das Auftreten des Rotbruches anzugeben. Ein Gesamtsauerstoffgehalt von 0,164 % kann bei Anwesenheit von genügenden Desoxydationsmitteln in verhältnismäßig unschädlicher Form gehalten werden. Bei sehr geringen Mangan- und Siliziumgehalten und einem Gehalt von 0,014 bis 0,020 % S scheinen bereits Sauerstoffgehalte von mehr als 0,030 % zum Rotbruch zu führen. Entgegen der allgemein verbreiteten Anschauung, der Fuß sei der reinste Teil des Blockes, konnte festgestellt werden, daß bei den schlechten Stählen mit Neigung zu Heiß- oder Rotbruch das untere Drittel des Blockes sich beim Schmieden bedeutend schlechter verhielt als Mitte und Kopf⁸⁾.

Die Zementationsversuche bestätigten die zuerst von Ehn¹⁰⁾ aufgedeckten und von Oberhoffer¹¹⁾ und Hildorf¹²⁾ gefundenen Zusammenhänge zwischen dem Verhalten eines Stahles beim Zementieren und seinem Oxydgehalt. Die Proben wurden teils 4 st, teils 5 st bei 950° in einem Gemisch von 60 Teilen Holzkohlepulver und 40 Teilen Bariumkarbonat zementiert. Die mikroskopische Untersuchung ergab deutliche Unterschiede zwischen den sauerstoffreichen und sauerstoffarmen Stählen. Die Zementationstiefe ist bei den normalen Stählen

⁷⁾ Techn. Papers Bur. Standards Nr. 261 (1924).

⁸⁾ Dickenson: J. Iron Steel Inst. 113 (1926) S. 177.

⁹⁾ Wimmer: St. u. E. 46 (1926) S. 1227.

¹⁰⁾ J. Iron Steel Inst. 105 (1922) S. 157.

¹¹⁾ St. u. E. 45 (1925) S. 1343.

¹²⁾ Iron Age 116 (1925) S. 1378 u. 1447.

⁵⁾ J. Iron Steel Inst. 110 (1924) S. 85.

⁶⁾ Siehe S. 1536/40 dieses Heftes.

größer und erreicht in einem Mangan-Silizium-Stahl einen Höchstwert. Der kräftig ausgebildete Zementit der sauerstoffarmen Stähle bildet ein grobmaschiges, scharf ausgeprägtes Netzwerk, während bei den sauerstoffreichen Stählen das Zementitnetzwerk bedeutend dünner ist.

Der Zusatz von Mangan bewirkt im Gegensatz zu den anderen Legierungselementen eine außerordentliche Gleichmäßigkeit und scharfe eckige Begrenzung des Zementitnetzwerkes. Besonders stark ist der Gegensatz zu den reinen Kohlenstoffstählen. Dies hängt sehr wahrscheinlich mit der Form des Sauerstoffs in den verschiedenen Stählen zusammen. Während beim Schmieden die an Eisen gebundene Form als außerordentlich schädlich angesehen werden muß, im Gegensatz zu den Eisen-Mangan-Oxyden und Eisen-Mangan-Silikaten, führt beim Zementationsvorgang die Reduzierbarkeit des Eisenoxyduls zu einer, wenn auch nur unvollkommenen Säuberung der Zementationszone. Die Eisen-Mangan-Oxyde und -Silikate sind dagegen bedeutend stabiler und verlangen bei normalen Drücken bedeutend höhere Reduktionstemperaturen, so daß sich die stabileren Oxyde als Einschlüsse auswirken können. Aus der außerordentlich schmalen, übereutektoiden Zementationszone der Aluminiumstähle geht hervor, daß etwa 1 % Al der Diffusion des Kohlenstoffs ins Eisen entgegenwirkt.

Härteversuche unter gleichen Versuchsbedingungen ergaben, daß das Bruchgefüge der anormalen Stähle gröber ist als das der sauerstoffarmen Stähle. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigen erstere größeren, oft austenitisch orientierten Martensit und beginnende oder bereits fortgeschrittene Troostitbildung. Die Gegenwart der Oxyde scheint also keine Unterkühlung bis in das Gebiet höchster Kernzahl zuzulassen. Gleichzeitig befördern die Oxyde durch ihre Keimwirkung die Karbidausscheidung.

Die Ueberhitzungsversuche zeigen wiederum, daß die sauerstoffreichen Stähle mehr zur Ueberhitzung neigen als normale Stähle. Grobes Korn,

Nadelferrit, Ungleichmäßigkeit des Gefüges sind die Kennzeichen des anormalen Stahles. Merkwürdig ist das Auftreten von Nitridnadeln bei den überhitzten Proben zweier rotbrüchiger Stähle in der Nähe der Oxydansammlungen. Diese Nadeln wurden in den verschiedensten Größen, jedoch nur bei zwei rotbrüchigen Stählen durch kräftiges Aetzen erhalten. Eine ähnliche Erscheinung fand Reed¹³⁾ bei seinen Zementationsversuchen, ohne eine Erklärung dafür zu geben. Man muß annehmen, daß der Sauerstoff hierbei eine noch nicht ganz geklärte begünstigende Rolle spielt.

Bei den Regenerierungsversuchen, die mit den überhitzten Proben angestellt wurden, ergab die mikroskopische Untersuchung keine besonderen Unterschiede. Auch die normalen Stähle ließen sich gut regenerieren.

Durch Entkohlungs- und Verzunderungsversuche, die bei 1050° ausgeführt wurden, konnte nachgewiesen werden, daß sowohl die Breite der verzunderten Zone als auch besonders die der entkohlten Zone umfangreicher bei den anormalen Stählen ist.

Zur Erzeugung von Schieferbruch wurden die Enden der Stäbe von 20 mm auf 6 mm Dicke heruntergeschmiedet, eingekernt und quer gebrochen, so daß alle etwa auftretenden Flächen mit Schieferbruch geschnitten wurden. 71 % der sauerstoffreichen Stähle zeigten Schiefer- und Holzfaserbruch, während bei den normalen Stählen nur ein einziger Stahl infolge Sekundärzeile diese Erscheinung aufwies. Von den 10 schieferbrüchigen Stählen zeigten 9 ausgesprochene Primärzeile. Es wurde schon vorher erwähnt, daß die Primärzeilen auf Sauerstoffseigerung beruhen. Die Ansichten über die Erscheinung der Schieferbrüchigkeit sind also dahin zu ergänzen, daß gerade bei hochsauerstoffreichem Werkstoff infolge „Sauerstoff-Kristallseigerung“ das Auftreten von Schiefer- und Holzfaserbruch sehr begünstigt wird¹⁴⁾.

¹³⁾ Carnegie Schol. Mem. 14 (1925) S. 110.

¹⁴⁾ Vgl. auch Oberhoffer: St. u. E. 40 (1920) S. 705 u. 872.

Umschau.

Elektrizität an Hochöfen.

Die Beobachtung, daß an den Eisenteilen von Hochöfen mit dem Kompaß verschiedene magnetische Pole festzustellen sind, und der Gedanke, daß dieser Magnetismus durch Elektrizität veranlaßt sein könnte, die im Ofen an einzelnen dafür begünstigten Stellen gebildet wird, haben den Anstoß zu der nachstehenden Untersuchung gegeben. Sie hat das Vorhandensein selbständiger elektrischer Ströme erwiesen. Diese Ströme unterscheiden sich von vagabundierenden erstens durch ihre Gesetzmäßigkeit, zweitens durch ihre Unabhängigkeit von den benachbarten Stromverbrauchern und drittens durch ihre Richtung auf das Ofenzentrum.

Die Versuche sind zuerst an den Hochöfen der Vereinigten Stahlwerke, Abteilung Hütte Ruhrort-Meiderich, und später in größerer Zahl an denen der Donnersmarkhütte in Hindenburg, O.-S., ausgeführt worden. In dem letzten Werk ist an den verschiedensten Stellen eines Hochofens an ein Eisenband oder einen Kühlkasten jeweils ein Draht angelötet und dieser mit einem ge-

erdeten Normal-Millivolt-Ampereometer verbunden worden. Gemessen wurden hierbei bisher Ströme bis 0,9 V und 0,12 A. Die Beobachtungsergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

a) Die dem Hochofen entströmende Elektrizität nimmt hinsichtlich Spannung und Stärke mit der Entfernung vom Herd ab. Daraus folgt, daß die Stromquelle im Gestell des Ofens gelegen sein bzw. dort ihre größte Intensität haben muß.

b) Nach dem Anschließen der Meßgeräte an die einzelnen Stellen des Hochofens sinken die zunächst auftretenden Spannungen und erreichen dann nach einer bestimmten Zeit einen beständigeren Wert. Es ist dies die Folge der Geringfügigkeit der Strommengen gegenüber den großen Raumladungen der Ofenteile. Wenn das Meßgerät nicht angeschlossen ist, findet eine Aufladung der Meßstellen auf eine höhere Spannung statt, als die Stromquelle mit der ihr verfügbaren Stromstärke im Instrument aufrechterhalten kann. Beim Hochofen sind die Gründe dafür die großen Widerstände in der Strombahn auf der einen Seite und die große Aufnahmefähigkeit der Ofenmasse auf der anderen Seite.

c) Aus den gleichen Gründen ist die Spannung auch abhängig vom Widerstand des Meßstromkreises. Für die Spannungsmessung eignen sich deshalb am besten Meßgeräte mit möglichst großem inneren Widerstand.

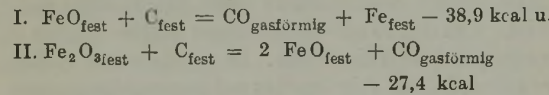
d) Die Ableitungen der Elektrizität nach der Erde können den Strom in der einen wie in der anderen Richtung führen. In den tieferen Zonen strömt in der Regel positive Elektrizität ab. Ihre Spannung und Stärke nimmt nach oben hin ab. Bei Oefen mit Kühlkästen ist die negative Elektrizität bereits in der Mitte des Schachtes häufig und herrscht in der obersten Zone des Ofens der positiven gegenüber vor. Die Deutung dieses Vorganges soll weiter unten nachgeholt werden.

Sieht man nach dem, was über die vagabundierenden Ströme gesagt worden ist, davon ab, daß die Quelle der Elektrizität außerhalb des Hochofens zu suchen sei, so kann man ihre Entstehung innerhalb des Ofens in dreierlei Richtung zu deuten versuchen: 1. aus Reibungselektrizität, 2. aus Thermoelektrizität und 3. aus galvanischer Elektrizität.

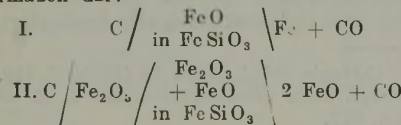
1. Die Entstehung aus Reibungselektrizität ist am unwahrscheinlichsten, weil der Ofeninhalt mindestens in seinen unteren Teilen, wo, nach dem Spannungsfälle zu urteilen, ihre Quelle gesucht werden muß, zu gut leitend ist. Außerdem sind bei Reibungselektrizität bei so geringen Spannungen bisher noch nie so starke Ströme wie die beobachteten gemessen worden.

2. Was die Möglichkeit der Thermoelektrizität anlangt, so könnte man im Hochofen ein Thermoelement in der Zusammenstellung Koks-Eisen oder Koks-Erz suchen. Es setzte aber voraus, daß eine isolierte Ableitung von den erhitzten Berührungsstellen zu wesentlich kälteren Meßstellen vorhanden wäre, und würde immer nur zu sehr kleinen Spannungen führen, jedenfalls nie zu solchen, wie sie zeitweise, vor allem während des Abstichs, gemessen werden konnten.

3. So bleibt denn nur noch die Möglichkeit des galvanischen Elements. Ein galvanisches Element werden wahrscheinlich die folgenden Reaktionen liefern:



Koks ist hierbei als negative und Eisen als positive Elektrode gedacht, die Schlacke, in der Eisenoxydul und vor den Formen vielleicht auch vorübergehend Eisenoxyd gelöst ist, als Elektrolyt. Der Vorgang stellt sich also folgendermaßen dar:



Die elektromotorische Kraft dieser Reaktionen läßt sich bei Annahme eines umkehrbaren Elements aus der größtmöglichen Arbeit für die verschiedenen Temperaturen errechnen. Die Rechnung liefert nur Näherungswerte, weil die spezifischen Schmelz- und Lösungswärmen der bei der Reaktion auftretenden Stoffe in dem in Frage stehenden Temperaturgebiet nicht genau bekannt sind, und weil wegen des Fehlens der erforderlichen Zahlen mit Eisenoxydul anstatt mit Eisenmetasilikat gerechnet werden muß. Man findet z. B.

- für Gleichung I:
 bei 2000° absoluter Temperatur 1,0 V
 „ 1500° „ „ 0,5 V
 für Gleichung II:
 bei 2000° absoluter Temperatur 1,25 V
 „ 1500° „ „ 0,75 V

Die angenommenen Strombildungsvorgänge liegen also im Bereiche der Möglichkeit. Daß sie in Richtung und Größenordnung den Voraussetzungen genügen, läßt sich auch versuchsmäßig zeigen.

In einem Magnesiarohr wurde bei etwa 1300° eisenhaltiges Eisenmetasilikat eingeschmolzen, die Schmelze so lange mit Sauerstoff durchblasen, bis das metallische Eisen entfernt war, und dann rasch ein Eisendraht und

ein Kohlestab eingetaucht, die durch ein Millivoltmeter kurz geschlossen waren. Dabei trat, wenn auch nicht dauernd, so doch gleich nach dem Eintauchen eine Spannung von 0,15 V auf. Wie erwartet, war das Eisen positiv und die Kohle negativ. Wurde die Silikatschmelze nicht erst mit Luft durchblasen, so war praktisch keine Spannung zwischen Eisen und Kohle festzustellen.

Ist die so beobachtete Spannung auch etwas niedrig, so macht sie doch das Zustandekommen der galvanischen Vorgänge im Hochofen wenigstens erklärlich. Der Umstand, daß die Betätigung des Versuchselements in der geschilderten Richtung und Stärke nur erhalten wird, wenn die Schmelze vorher mit Luft oder Sauerstoff durchblasen worden ist, beweist, daß der wirksame Elektrolyt im Element vor allem das von fein verteiltem Eisen freie Ferrosilikat in der Schlacke ist, in der das vorhandene Eisenoxydul, bzw. Eisenoxyd, einerseits aus der Beschickung stammt, andererseits durch die Oxydation vor den Formen neu gebildet wird. Der Koks und das flüssige Eisen im Ofen vor den Formen müssen die negative bzw. positive Elektrode der Elemente bilden. Sie können Strom nach außen nur dann liefern, wenn sie im Ofen nicht vollkommen kurz geschlossen sind; die Stärke der außerhalb des Ofens auftretenden Ströme aber wird, abgesehen von der elektromotorischen Kraft des Elements, durch das Verhältnis der Widerstände des Kurzschlusses im Ofen und des äußeren Stromkreises bestimmt. Sich den Kurzschluß im Ofen vollkommen wegzudenken, ist unmöglich; Koks, flüssiges Eisen und Schlackenbad sind unter gewöhnlichen Umständen im Ofen sicher untereinander leitend verbunden. Es ist jedoch naheliegend, anzunehmen, daß die Trennung, wenn auch nicht gleich für den Gesamtbereich des Ofens unterhalb der Formen, so doch für einzelne Zonen angenommen werden kann. Bei einem Ofen, der hängt — und Teile der Beschickungssäule werden infolge der verschiedenen Widerstände bei ihrem Absinken immer hängen —, wird diese Trennung vollkommener sein als bei einem Ofen, der sich gerade gesetzt hat. Vielleicht könnte man sich das Zustandekommen der elektrischen Ströme auch durch die Vermittlung von einzelnen Schlackenfäden vorstellen, die an ihrem oberen Ende mit dem Koks der Beschickungssäule und unten mit dem Schlackenbad und dem Eisen verbunden sind.

Eine Verstärkung der Wirkung des Elements wäre derart denkbar, daß sich an der Ableitung der negativen Elektrizität vom Koks weg auch der seiner hohen Temperatur wegen (etwa 1700°) beträchtlich ionisierte Wind beteiligt. Doch kann diese Wirkung nur von untergeordneter Bedeutung sein, da die Stromstärke im Außenkreis durch ein Abstellen des Windes nur wenig sinkend sich zeigte.

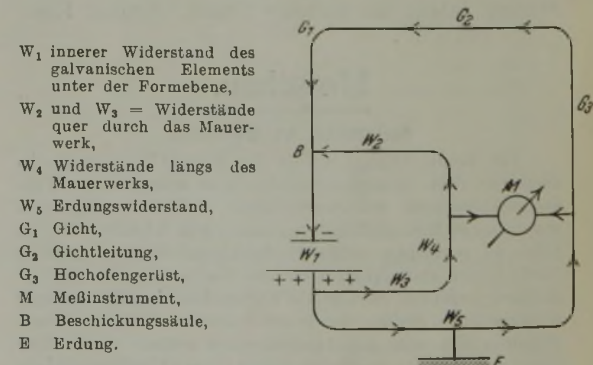


Abbildung 1. Stromkreis im Hochofen.

Wie nun aber auch die Strombildung zustande kommt, von dem ursprünglichen Strom erreicht wegen der stets vorhandenen Kurzschlüsse im Ofen immer nur ein Bruchteil den äußeren Stromkreis. Für diesen und seine Messung gilt etwa das Leitungsbild in Abb. 1.

Man erkennt in der Schaltung den Grundgedanken der Wheatstoneschen Brückenschaltung, bei der durch

das Meßgerät der Brücke der Strom sowohl in der einen als auch in der anderen Richtung fließen kann, was die wechselnde Polarität der Hochofenteile erklären soll.

Den äußeren Kreis hinsichtlich seiner Widerstände im einzelnen durchzumessen, ferner den Sitz des galvanischen Elements genauer zu bestimmen, wäre nach dem Gesagten die Aufgabe weiterer umfangreicher Untersuchungen. Die Beobachtungen an den rheinischen wie oberschlesischen Oefen legen es nahe, die elektrischen Ströme zu einem neuen Mittel der Ueberwachung des Hochofenganges auszuwerten, und das um so mehr, als sie die Reaktionsschwankungen im Innern des Hochofens und Unterschiede in der Beschaffenheit seines Mauerwerks und der Panzerung zu verraten scheinen.

Wolfram Ruff.

Kontinuierliches Walzen von Feinblech bei der Columbia Steel Co. in Butler¹⁾.

Im Werke der Columbia Steel Co. zu Butler, Pa., wurde ein Walzwerk zum kontinuierlichen Fertigwalzen von Feinblechen in langen Streifen aufgestellt²⁾, das wegen seiner hohen Leistung und der Ebenheit und guten Oberfläche der erzeugten Bleche Beachtung verdient. Die Anlage besteht aus einem Universalwalzwerk zum Vorwalzen der Brammen und aus einer Gruppe von vier hintereinanderstehenden Vierwalzengerüsten zum Fertigwalzen der Bleche.

Die vom Siemens-Martin-Werk kommenden Rohblöcke werden in einem Brammenwalzwerk zu Brammen verwalzt, die durch die dabei angewendeten Stauchstiche scharfe und rechtwinklige Kanten erhalten. Die in entsprechende Stücke zerschnittenen Brammen werden in die beiden mit Naturgas geheizten Brammenstoßöfen zweireihig eingesetzt. Die Bramme fällt vor dem Ofen auf einen Rollgang, der sie zu dem ungewöhnlich stark gebauten Umkehr-

Universalwalzgerüst bringt; hier wird sie in mehreren Stichen vorgewalzt, und das Blech geht dann ohne Nachwärmung auf einem Rollgang geradeaus zu der viergerüstigen Fertigstraße. Die Gerüste haben einen Abstand von etwa 6,1 m voneinander und Arbeitswalzen von 405 mm ϕ , während die obere und untere Stützwalze einen doppelt so dicken Durchmesser, 810 mm, haben. Durch die Anwendung der Stützwalzen wird das Springen und die

Durchbiegung der Walzen vermieden, so daß die Blechdicken auf der ganzen Blechbreite genauer eingehalten werden können. Die Stützwalzengzapfen sind in Rolllagern gelagert, wodurch eine Verminderung der Zapfenreibung und der erforderlichen Antriebskraft erreicht wird. Die Universalstraße hat einen Umkehrmotor von 5000 PS normaler Leistung, der von einem 5000-PS-Schwungradumformer versorgt wird. Die vier Fertiggerüste werden einzeln durch regelbare Gleichstrommotoren von je normal 2000 PS angetrieben, die aber während des Walzens auf 5000 PS überlastet werden können. Sie erhalten ihren Arbeitsstrom von einem 4000-PS-Umformer, der auch den Strom für andere Zwecke liefert.

Zwischen den Fertiggerüsten sind durch Luftdruck ausgeglichene Schlingenfänger zum Aufnehmen der sich zwischen den Gerüsten bildenden Streifenschlingen angeordnet, doch wird die Bildung dieser Schlingen hauptsächlich durch die dauernde Aenderung der Umlaufzahl der Antriebsmotoren geregelt. Es wird leider nicht angegeben, bis zu welcher dünnsten Dicke die Bleche gewalzt werden können, doch werden jetzt schon Streifen von 2 mm Dicke, etwa 865 mm Breite und 91,5 m Länge im Gewicht von etwa 1230 kg gewalzt, es können aber Streifen bis 915 mm Breite hergestellt werden. Die Oberwalzen werden durch ein Handrad gestellt. Nach dem Austritt aus dem letzten Fertiggerüst geht der Streifen zu einer Wickelmaschine, durch die er aufgerollt, dann in einen Behälter gestoßen und gewogen wird. Hierauf kann er in Rollenform entweder versandt werden, oder er geht zur Beizerei, zum Kaltwalzwerk und zur Glüherei.

In der Beizerei wird die Rolle durch einen Magnetkran auf ein Ablaufgestell gesetzt und das vordere Ende des Streifens in eine Maschine gesteckt, die einer Rollenrichtmaschine ähnlich ist, den Streifen auseinanderrollt und ihn zu einer Punktschweißmaschine bringt. Hier werden die Enden der aufeinanderfolgenden Streifen während des Vorrückens des Wagens, der die Schweißmaschine trägt, zusammengeschweißt, indem der Schweißapparat über die aneinander zu schweißenden Kanten der Streifenenden hinweggeführt wird. Diese auseinandergerollten langen Streifen gehen durch einen etwa 76 m langen Beiztrog, dann durch einen Waschtrog, und von dort aus zu einer selbsttätigen Schere, die die zusammengeschweißten Nähte ausschneidet und die Streifen in handelsübliche Blechlängen von 1,83 bis 4,25 m zerteilt. Die Bleche werden dann selbsttätig aufeinander gestapelt; auch können die Streifen hinter dem Waschtrog wieder aufgewickelt werden, um sie im Kaltwalzwerk weiter zu bearbeiten.

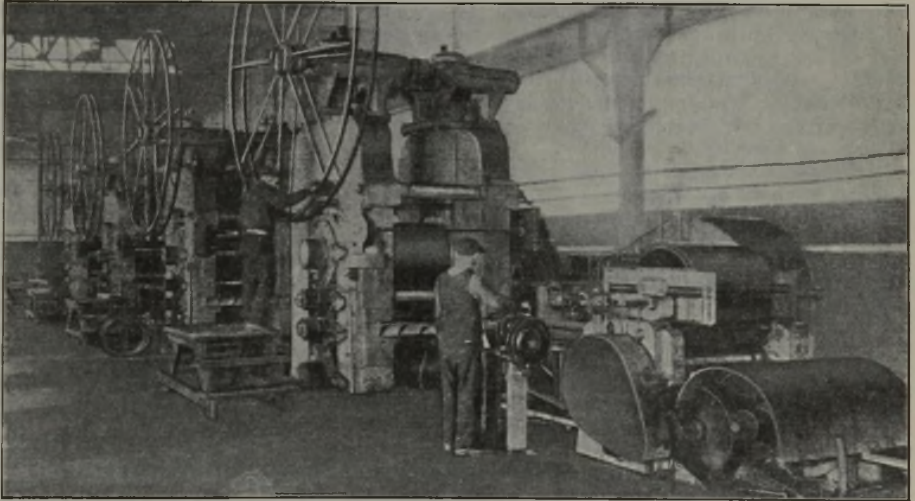


Abbildung 1. Kontinuierliche Kaltwalzenstraße mit vier Vierwalzengerüsten.

Im Kaltwalzwerk (vgl. Abb. 1) werden die vom Warmwalzwerk oder von der Beizerei kommenden gerollten Blechstreifen auf einen Ablaufbock gesteckt, und dann gehen sie durch eine kontinuierliche Kaltwalzenstraße mit vier Vierwalzengerüsten, hinter denen sie durch eine Maschine in Rollen aufgewickelt werden. Diese Rollen werden dann zu einer Punktschweißmaschine (vgl. Abb. 2) gebracht, die vor einem kontinuierlichen Glühofen aufgestellt ist; von dort gehen sie nach dem Zusammenschweißen der Enden durch den Glühofen, der jedoch nicht näher beschrieben wird. Hierauf werden sie entweder zerschnitten und die Bleche in Pakete aufgestapelt oder nochmals zusammengerollt und im Kaltwalzwerk in zwei weiteren hinter dem kontinuierlichen Kaltwalzwerk aufgestellten Gerüsten noch dünner gewalzt.

¹⁾ Vgl. St. u. E. 47 (1927) S. 1167/72.

²⁾ Iron Age 119 (1927) S. 1435/9.

Die Leistung des neuen Warmwalzwerks ist 20- bis 60mal so groß wie die eines Blechwalzwerkes gewöhnlicher Bauart. Während man bei diesem von dünneren Blechen etwa 6120 t und von dickeren Blechen etwa 18 000 t im

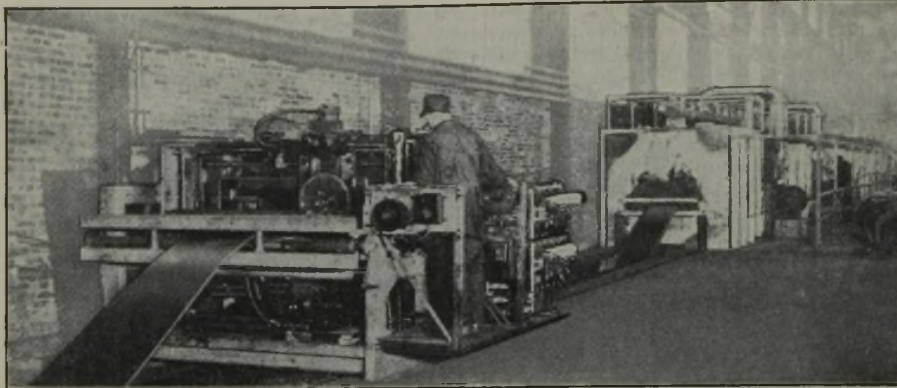


Abbildung 2. Punktschweißmaschine für das Aneinanderschweißen der Blechstreifen.

Jahr erzeugen kann, wird das neue Streifenwalzwerk etwa 400 000 t Streifenbleche durchschnittlich im Jahr herstellen können. Außerdem werden nur 10 Leute an der neuen Straße beschäftigt gegen 10 bis 14 an einer Straße der bisher üblichen Anordnung.

Dipl.-Ing. H. Fey.

Krümmungen zylindrischer Kesselteile während des Betriebes.

Im ersten Teil einer Arbeit, die P. Rönne jüngst veröffentlicht hat¹⁾, gibt der Verfasser einen Ueberblick über die Formänderungen und Spannungen, die infolge der beim Anheizen und im Betriebe auftretenden Temperaturunterschiede in den Kesselwandungen und den einzelnen Konstruktionselementen des Kessels entstehen. Die über diese Temperaturunterschiede bestehenden Angaben im Schrifttum wurden dabei zusammengestellt und kritisch gewürdigt, und weiterhin aus den Wärmeübergangszahlen zwischen Heizgasen, Eisen und Wasser bzw. Dampf die Temperaturverteilung in der Kesselwand berechnet und der maßgebende Einfluß des Kesselsteinbelages auf diese Größe geschildert.

Spannungen kommen an Kesselteilen dann zur Ausbildung, wenn die der Erwärmung entsprechenden Formänderungen durch die Einspannung des betreffenden Teiles eine Behinderung erfahren. Bei einseitig erwärmten Rohren treten Wärmespannungen insbesondere dann auf, wenn der Temperaturabfall zwischen den verschiedenen erwärmten Teilen ein verhältnismäßig plötzlicher ist, ein Umstand, der sich insbesondere bei Flammrohrkesseln ober- und unterhalb des Rostes bemerkbar machen dürfte. Rönne gibt hier die Berechnungsunterlagen für die auftretenden Formänderungen und Spannungen, die er durch Beobachtungen und Messungen der Formänderungen an einer Reihe von Kesseln stützt.

Der zweite Teil der Arbeit behandelt infolge von Formänderungen und Spannungen auftretende Kesselschäden. Aus den Rechnungen und Beobachtungen des ersten Teiles ist zu ersehen, daß in gut gereinigten und bedienten Kesseln häufig Wärmespannungen bis zu 1000 bis 1400 kg/cm² aufzutreten vermögen. Bei schlechter Reinigung steigt die Temperatur der Bleche, und die Spannungen wachsen sehr stark. Bleibende Formänderungen und allmählich sich ausbildende Anrisse, verursacht durch häufige Beanspruchungswechsel sind die Folge. Hand in Hand damit gehen Abzehrungsschäden, da die Lösungsgeschwindigkeit für das Kesselmaterial an den Stellen erhöht ist, die eine bleibende Verformung erlitten haben. Rönne nimmt an, daß die Einwirkung von rein elastischen Formänderungen unter Umständen bereits zur Hervorrufung einer verstärkten Korrosion

genügt. Eine Nachprüfung der letzteren Annahme ist nicht erfolgt. Höchstwahrscheinlich hätte der Verfasser, wenn er Aetzungen nach Fry mit zur Untersuchung herangezogen hätte, fast an allen Stellen, an denen er wesentliche Abzehrungen vorfand, auch Fließlinienausbildung und somit bleibende Verformungen feststellen können.

Im einzelnen beschreibt der Verfasser zahlreiche Schäden an Flammrohren und Wasserrohren infolge von Druckspannungen, Schäden an Flammrohren infolge des Temperatursprungs in Rosthöhe, Schäden an Kesselböden (Kremprisse) und sonstige Krümmungsschäden. In erster Linie sind hier wie auch bei den vorausgehenden Betrachtungen Ein- und Zweiflammrohrkessel behandelt. Zum Schlusse macht der Verfasser Vorschläge zur Vermeidung der Temperaturspannungsschäden durch geeignete Bedienung und zweckentsprechende Bauart der Kessel. Die Ausbildung von gefährlichen Wärmespannungen kann im Betriebe unter anderem durch Verbesserung des Wasserumlaufs beim Anheizen, durch sorgfältige Speisewasserpflege und die Beseitigung des Kesselsteins sowie durch gleichmäßiges Heizen hintangehalten werden. Was die Kesselbauart angeht, so weist der Verfasser auf die Vorzüge geringerer Blechdicken hin, da sich bei solchen Blechen eine günstige Mitteltemperatur einzustellen vermag. Hierbei bleibt zu beachten, daß der in Vorschlag gebrachten Erhöhung der Bruchfestigkeit des Kesselbaustoffs Grenzen gezogen sind, da stets mit bleibenden Formänderungen gerechnet werden muß und daher auch auf das Vorhandensein der nötigen Formänderungsfähigkeit bei den Kesselbaustoffen Rücksicht zu nehmen ist.

Wenn die Ansichten über die Ursache mancher Kesselschäden auch auseinandergehen, und die in der Arbeit gebrachten Ableitungen und Versuchsergebnisse auch noch der Ergänzung und Prüfung bedürfen, so bietet die Arbeit doch viele Anregungen und vervollständigt unsere Kenntnisse über die verwickelten Beanspruchungsverhältnisse der Dampfkessel.

E. Siebel.

Aus Fachvereinen.

Reichsverband der deutschen Industrie.

Die diesjährige Mitgliederversammlung des Reichsverbandes der deutschen Industrie fand am 2. und 3. September 1927 in Frankfurt a. M. statt. Die Tagung war auf den Generalnennen „Deutsche Qualitätsarbeit“ gebracht, und man kann sagen, daß die Frage nach der Qualitätsleistung von den verschiedenen Rednern nach allen Seiten hin einer tiefgreifenden und umfassenden Betrachtung unterworfen wurde. Leider verbietet es uns der Raum, auf die einzelnen Reden ausführlicher einzugehen; wir müssen uns vielmehr auf einen kurzen zusammenfassenden Bericht beschränken, behalten uns aber vor, auf den einen oder anderen Vortrag in einer der späteren Nummern unserer Zeitschrift zurückzugreifen.

In seiner Eröffnungsansprache begrüßte der Vorsitzende Geheimrat Dr. C. Duisberg die in großer Zahl erschienenen Gäste und Mitglieder und gab dann in großen Zügen ein Bild von der gegenwärtigen deutschen Wirtschaftslage. Bereits bei der Dresdener Tagung im vorigen Jahre sei eine Belebung der Wirtschaft eingetreten, die im wesentlichen bis heute angehalten habe. Aber diese Belebung habe sich in der Hauptsache fast ausschließlich auf den Binnenmarkt erstreckt, die Ausfuhr

¹⁾ Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. H. 292. Mit 52 Abb. u. 9. Zahlentaf. Berlin: V.-D.-I.-Verlag 1927. (43 S.) 4^o. 5 R.M.

deutscher Waren habe kaum gesteigert werden können. Das Defizit der deutschen Handelsbilanz werde im laufenden Jahre voraussichtlich auf über 4 Milliarden *R.M.* anschwellen. Die gegenwärtige Verschuldung Deutschlands gebe Anlaß zu ernster Sorge. Einschließlich der Aufwertungsschulden ergebe sich eine Kapitalverschuldung Deutschlands von 23,1 Milliarden *R.M.*, die eine jährliche Zinsenlast von rd. 2 Milliarden bedeute. Rechne man dazu die Dawes-Lasten, die vom nächsten Jahre an 2½ Milliarden betragen, so würden die jährlichen Zinsverpflichtungen Deutschlands auf mindestens 4,5 Milliarden steigen. Das ist mehr als das Doppelte der Vorkriegszeit. In diesen Zahlen aber sei noch nicht die kurzfristige Verschuldung einbegriffen, die namentlich gegenüber dem Ausland gefährlich sei. Eine Gesundung unserer Wirtschaft könne auf dem Wege der Kreditpolitik allein überhaupt nicht erreicht werden. Nur eine umfassende Wirtschafts-, Sozial- und Finanzpolitik könne hier Abhilfe schaffen.

Ein weiteres Zeichen dafür, daß die deutsche Wirtschaft noch nicht gesundet sei, zeige eine Betrachtung der Rentabilität. Von einer auch nur einigermaßen auskömmlichen Rente könne nicht die Rede sein. Als schwerste Fessel der deutschen Wirtschaft wirke sich der Dawes-Plan aus, seine Revision werde unvermeidlich sein.

Nach Begrüßungsansprachen des Vorsitzenden des Vereins mitteldeutscher Industrieller, Landrichter a. D. Dr. W. Braun, des Frankfurter Oberbürgermeisters Dr. Landmann und des Reichswirtschaftsministers Dr. Curtius, der eingehend die Aufgaben deutscher Wirtschaftspolitik behandelte, ergriff das geschäftsführende Präsidialmitglied des Reichsverbandes, Geheimrat Kastl, das Wort zu seinem Vortrag über

Wirtschaftspolitische Voraussetzungen für deutsche Qualitätsarbeit.

Redner erörterte zunächst grundsätzlich die Bedeutung der Qualitätsarbeit für jede Volkswirtschaft und insbesondere für die deutsche und umriß dann die wirtschaftspolitischen Voraussetzungen, wie sie die deutsche Industrie zur Erreichung des Zieles einer deutschen Qualitätsarbeit für notwendig hält.

Die Verhandlungen des ersten Sitzungstages beschloß ein Vortrag von G. Müller-Oerlinghausen, Mitglied des Reichswirtschaftsrates, über

Deutschland auf den Weltmärkten.

Vor dem Kriege seien fast zwei bis drei Millionen deutscher Arbeiter mit vier bis sechs Millionen Angehöriger nur durch Ausfuhr unterhalten worden. Die Ausfuhr sei jetzt stark zurückgegangen, und dabei hätten sich durch die Dawes-Lasten die Bedingungen unseres Außenhandels völlig verändert. Heute verspreche nur die Qualitätsarbeit Dauererfolg. Qualität des inneren Gehaltes, Qualität der äußeren Form, Exaktheit der wissenschaftlichen und technischen Fundierung der Herstellung und Vertriebsmethoden sollten das Banner sein, unter dem wir um unsere Weltgeltung kämpfen.

„Wenn es dem deutschen Schaffen vergönnt ist,“ so schloß der Redner seine tiefeschürfenden Ausführungen, „der entseelenden Idee des mechanisierten Bandarbeiters mit Erfolg eine lebendige Verbundenheit des zur höchsten Leistung qualifizierten Arbeiters mit dem Gedeihen des Werkes und der Wirtschaft gegenüberzustellen, dann wird auch der Tag kommen, an dem wir uns wieder freigearbeitet haben von Schuldenknechtschaft und Wirtschaftswidersinn. Vergessen wir nicht, daß wir Qualität nur von Menschen zu erwarten haben, die selber den Qualitätsbegriff in sich verkörpern.“

Der zweite Sitzungstag wurde mit einem Vortrage von Direktor H. Kraemer, Mitglied des Reichswirtschaftsrates, über den

Wettbewerb der Völker um die Qualitätsarbeit

eröffnet. In fesselnder Weise führte er den Gedanken aus, daß wir nicht nur auf Rationalisierung, Normung und Typisierung, sondern auch auf die Qualitätsarbeit als eines unserer Mittel zum Wiederaufstieg zu sehen haben.

„Nur Qualitätsarbeit vermag auf die Dauer hohe Zölle zu ertragen, weil sie durch die Zollsätze verhältnismäßig weniger belastet wird als der Schund, nicht nur bei Gewichtszoll, sondern auch bei Wertzoll. Siegt der Qualitätsgedanke auf dem Weltmarkt, dann wird die Qualitätsproduktion ebenso zur Massenproduktion werden können wie die der billigen Stapelware, welche jeder junge Industriestaat ebenso ‚gut‘, aber ‚billiger‘, weil weniger vorbelastet, liefern kann.“

Als letzter Redner ergriff Wirkl. Legationsrat Dr. H. Bücher das Wort zu seinem Vortrag über

Die volkswirtschaftliche Einheit von Wissenschaft, Unternehmertum und Arbeiterschaft im Produktionsprozeß.

Ausgehend von den großen Gefahren, die unsere Wirtschaft beständig bedrohen, betonte Bücher, daß wir verzweifeln müßten, wenn es nicht zwei Dinge gäbe, die man uns nicht nehmen konnte: unser Wissen, Können und unsere Arbeitskraft auf der einen, und unser instinkt-mäßiges Vertrauen in die Zukunft des deutschen Volkes auf der anderen Seite. Nur unter Anspannung aller Kräfte durch Leistungen, die über diejenigen der anderen Völker hinausgehen, könnten wir uns erhalten und uns der kommenden Generation ein gesicherteres Dasein verschaffen. Die Verbilligung der Ware und damit die Erhöhung der Lebenshaltung und damit die Zukunft der ganzen Volkswirtschaft sei abhängig von der Zusammenarbeit der am Produktionsprozeß Beteiligten, d. h. der günstigen Zusammenarbeit von Wissenschaft, Unternehmertum und Arbeiterschaft.

Ohne Wissenschaft kein technischer und wirtschaftlicher Fortschritt, ohne Unternehmertum keine neuzeitliche Produktionsstätte und keine wirtschaftliche Führung, ohne durchgebildete Arbeiterschaft überhaupt keine industrielle Leistungsfähigkeit.

Alle drei bedingen sich gegenseitig. Sie arbeiteten mit größter Nutzwirkung, wenn sie ihre Aufgabe kannten und ihre Zielsetzung die gleiche sei. Ihre Aufgabe sei es, die beste und billigste Ware herzustellen.

In seinem Schlußwort unterstrich Geheimrat Bücher nochmals, der Wahlspruch hätte heute nicht mehr zu heißen: „Gut und billig“, sondern: „Immer besser und besser und doch billig!“ Wir seien noch nicht über den Berg hinweg. Wir hätten noch Schweres zu leisten. Durch Konjunkturschwankungen dürfen wir uns aber nicht entmutigen lassen. Zum Pessimismus hätten wir keine Veranlassung, aber auch keinen Grund zu einem übertriebenen Optimismus. Vertrauen können wir auf die Tüchtigkeit und Fähigkeiten des deutschen Volkes. „Wir glauben an Deutschland und seine Zukunft.“

Mit einem Hoch auf Deutschland und dem Gesange des Deutschlandliedes fand die eindrucksvolle Versammlung ihren Abschluß.

Patentbericht.

Deutsche Patentanmeldungen¹⁾.

(Patentblatt Nr. 36 vom 8. September 1927.)

Kl. 7 a, Gr. 12, D 51 119; Zus. z. Anm. D 50 576. Vorbereitung des Kaltwalzens von Eisen- und Stahlbändern durch einen Metallüberzug. Drahtwerk Hohenlimburg Boecker & Röhr, G. m. b. H., Hohenlimburg i. W.

Kl. 7 b, Gr. 21, M 84 591. Verfahren zur Herstellung von Rohren. Mannesmannröhren-Werke, Düsseldorf.

Kl. 10 a, Gr. 5, K 100 076. Umsteuervorrichtung für nacheinander folgende Umstellung der Gas-, Luft- und Abgasventile gasgefeuerter Oefen, z. B. regenerativ beheizter Kokskammeröfen. Kellner & Flothmann, G. m. b. H., Düsseldorf 112, Hoffeldstr. 100.

Kl. 10 a, Gr. 12, B 124 438. Koksofenbedienungs-wagen. Bernhard Bußmann, Bochum, Kanalstr. 58.

Kl. 10 a, Gr. 17, S 72 343. Behälter zum Trocknen von Koks. Gebrüder Sulzer, A.-G., Winterthur (Schweiz).

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

Kl. 10 a, Gr. 17, St 41 430. Kokslöschwagen in Verbindung mit einer Türhebevorrichtung. Stettiner Chamotte-Fabrik, A.-G., vormals Didier, Berlin-Wilmersdorf, Westfälische Str. 90.

Kl. 18 b, Gr. 14, R 61 603. Gewölbe für Flamm-, insbesondere Herdöfen zur Stahlerzeugung mit Einschnitten oder Kanälen. Refractories Process Corporation, New York.

Kl. 18 c, Gr. 9, N 23 798. Ofen, insbesondere Gasöfen für Härte Zwecke mit mehreren Abzügen. Neufeldt & Kuhnke, Kiel.

Kl. 19 a, Gr. 28, B 130 589; Zus. z. Pat. 362 260. Schienenbiegevorrichtung mit drei Druckrollen. Bochumer Eisenhütte-Fahrendeller Hütte Heintzmann & Dreyer, Bochum, und Wilhelm Waskönig, Kanalstr. 55, Bochum.

Kl. 21 h, Gr. 13, S. 74 001. Temperaturregler. Siemens-Schuckertwerke, G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt.

Kl. 21 h, Gr. 21, S 69 406. Anordnung zum Betrieb elektrischer Oefen. Siemens-Schuckertwerke, G. m. b. H., Berlin-Siemensstadt.

Kl. 42 k, Gr. 21, Sch 78 921. Materialprüfmaschine zur Zug- und Druckfestigkeitsbestimmung. Louis Schopper, Leipzig, Bayerische Str. 77.

Kl. 49 h³, Gr. 36, P 51 600. Schweißpulver zum autogenen Kaltschweißen von Grauguß. Dr.-Ing. Friedrich Politz, Mannheim 2, Kleine Menzelstr. 6.

Kl. 7 c, Nr. 1 002 089. Rollgang mit Schneckenradantrieb für Bleche. Schloemann, A.-G., Düsseldorf, Schloemannhaus, Steinstr. 13.

Kl. 7 d, Nr. 1 002 579. Drahthaspel. Felten & Guilleaume, Carlswerk, A.-G., Köln-Mülheim.

Kl. 10 a, Nr. 1 002 223. Druckstange für Koksandrückmaschinen. Dr. C. Otto & Comp., G. m. b. H., Bochum, Christstr. 9.

Kl. 18 c, Nr. 1 002 814. Vorrichtung zum Härten von Bandstahl mittels autogener Stichflamme und Abkühlung durch Wasserstrahl. Georg Niebch & Söhne, Burg a. d. Wupper.

Kl. 19 a, Nr. 1 001 978. Eiserne Schwelle. Emil Wenz und August Hellmig, Merksteine, Streiffeld.

Kl. 21 h, Nr. 1 002 220. Elektrischer Laboratoriumsofen, allseitig verschiebbar und aufklappbar. Laboratoriumsbedarf-Ges., Essen, Herkulesstr. 9-11.

Kl. 24 a, Nr. 1 002 685. Halbmechanische Halbgasfeuerung für Industrieöfen. C. H. Weck, Greiz-Dörlau.

Kl. 42 e, Nr. 1 002 186. Raumgewichtsbestimmungsapparat für feuerfestes Material und Koks. Leo Heim, Welper b. Hattingen a. d. Ruhr.

Kl. 47 b, Nr. 1 001 893. Rollenlagereinbau für Walzwerke. Schweinfurter Präzisions-Kugellager-Werke Fichtel & Sachs, A.-G., Schweinfurt.

Kl. 67 b, Nr. 1 002 659. Sandbehälter für Sandstrahlgebläse. Heinrich von Lackum, Duisburg, Ruhrorter Str. 30.

Kl. 80 c, Nr. 1 001 848. Drehrohröfen. Fried. Krupp, Grusonwerk, A.-G., Magdeburg-Buckau.

Kl. 80 c, Nr. 1 001 947. Schachtöfen für Kalk- und Dolomitherstellung mittels Hochofengases, Generatorgases und Mischgases. Hauts-Fourneaux & Aciéries de Differdange-St. Ingbert-Rumelange, Soc. An., und Emile Lavandier, Differdingen (Luxemburg).

Deutsche Gebrauchsmustereintragungen.

(Patentblatt Nr. 36 vom 8. September 1927.)

Kl. 7 b, Nr. 1 002 492. Vorrichtung zum Ziehen von Draht. Emil Rutenbeck, Letmathe i. W.

Statistisches.

Stand der Hochöfen im Deutschen Reiche¹⁾.

	Hochöfen							Hochöfen					
	vorhandene	in Betrieb befindliche	ge-dämpfte	in Reparatur befindliche	zum Anblasen fertigstehende	Leistungsfähigkeit in 24 st in t		vorhandene	in Betrieb befindliche	ge-dämpfte	in Reparatur befindliche	zum Anblasen fertigstehende	Leistungsfähigkeit in 24 st in t
Ende 1913 . . .	330	313	*	*	*	*	Ende 1925 . . .	211	83	30	65	33	47 820
„ 1920 ²⁾ . . .	237	127	16	66	28	35 997	„ 1926 . . .	206	109	18	52	27	52 325
„ 1921 ³⁾ . . .	239	146	8	59	26	37 465	Juni 1927 . . .	195	113	12	52	18	51 150
„ 1922 . . .	219	147	4	55	13	37 617	Juli 1927 . . .	195	115	10	52	18	51 225
„ 1923 . . .	218	66	52	62	38	40 860	August 1927 . . .	191	115	8	49	19	50 745
„ 1924 . . .	215	106	22	61	26	43 718							

Die Roheisenerzeugung des Deutschen Reiches im August 1927¹⁾.

	Hämatiteisen	Gießereiroheisen	Gußwaren erster Schmelzung	Bessemer-Roheisen (saurer Verfahren)	Thomas-Roheisen (basisches Verfahren)	Stahlisen, Spiegel-eisen, Ferro-mangan und Ferro-silizium	Puddel-Roheisen (ohne Spiegel-eisen) und sonstiges Eisen	Insgesamt	
								1927	1926
August in t zu 1000 kg									
Rheinland-Westfalen	50 894	55 595	4 164	584	613 842	160 837	1 869	881 767	697 654
Sieg., Lahn-, Dillgebiet u. Oberhessen	950	18 123							
Schlesien	—	8 516							
Nord-, Ost- und Mitteldeutschland	21 540	22 695							
Süddeutschland	—	—			79 165	36 492	—	114 841	69 404
Insgesamt August 1927	73 384	104 935	4 164	584	693 007	237 560	1 869	1 115 503	—
„ August 1926	31 473	95 623	3 814	—	569 182	149 190	967	—	850 249
Januar bis August in t zu 1000 kg									
Rheinland-Westfalen	469 392	391 718	28 928	3 012	4 601 896	1 323 783	16 217	6 789 926	4 639 887
Sieg., Lahn-, Dillgebiet u. Oberhessen	13 672	146 250							
Schlesien	—	75 759							
Nord-, Ost- und Mitteldeutschland	165 379	185 068							
Süddeutschland	—	—			620 977	226 848	—	863 148	513 364
Insgesamt:									
Januar bis August 1927	648 443	799 695	28 928	3 012	5 222 873	1 870 285	16 217	8 589 453	—
Januar bis August 1926	317 918	682 217	27 200	5 093	3 627 462	1 111 995	8 241	—	5 780 126

1) Nach den Ermittlungen des Vereins Deutscher Eisen- und Stahl-Industrieller. 2) Einschließlich Ost-Oberschlesien.

Großbritanniens Roheisen- und Rohstahlerzeugung im Juli 1927.

	Roheisen 1000 t zu 1000 kg					Am Ende des Monats in Betrieb befindliche Hochöfen	Rohstahl und Stahlguß 1000 t zu 1000 kg							
	Hämatit	basisches	Gießerei	Puddel	zusammen, einschl. sonstiges		Siemens-Martin		Bessemer	Thomas	sonstiger	zusammen	darunter Stahlguß	
							sauer	basisch						
Januar . . .	{1926	180,9	186,1	123,6	22,1	542,0	144	172,7	418,1	59,8	—	—	650,6	12,2
	{1927	144,8	156,6	102,9	17,7	441,6	152	221,0	502,3	19,1	—	—	742,4	12,6
Februar . . .	{1926	159,8	178,0	125,1	22,8	510,0	146	214,9	452,5	47,7	—	—	715,1	13,1
	{1927	199,3	190,7	146,8	17,8	580,2	166	259,9	539,8	40,3	—	—	840,0	13,0
März . . .	{1926	181,9	206,2	143,5	20,7	577,6	151	233,3	507,7	55,7	—	—	796,7	14,4
	{1927	233,5	224,9	170,4	21,5	682,5	178	275,9	629,2	59,6	—	—	964,7	15,8
April . . .	{1926	173,8	187,6	144,8	18,2	547,7	147	203,8	424,6	34,0	—	9,1	671,5	11,2
	{1927	241,6	210,6	185,4	23,0	690,9	189	269,6	535,6	58,5	—	—	863,7	13,4
Mai . . .	{1926	30,4	10,9	38,1	5,0	90,2	23	19,6	20,4	6,4	—	—	46,4	6,0
	{1927	260,6	225,8	187,1	24,5	731,6	184	251,2	581,5	66,1	—	—	898,8	16,6
Juni . . .	{1926	18,5	0,1	17,1	2,4	42,5	11	12,6	16,2	6,3	—	—	35,1	6,3
	{1927	222,8	219,8	170,9	23,5	661,7	176	211,3	482,5	65,4	—	—	759,3	14,5
Juli . . .	{1926	6,7	—	9,2	1,5	18,2	7	5,8	19,0	7,8	—	—	32,6	6,6
	{1927	206,9	216,4	179,1	23,4	656,1	174	183,3	454,4	60,5	—	—	698,1	14,1

Oesterreichs Bergbau und Eisenindustrie im Jahre 1926¹⁾.

1. Braunkohlenbergbau.

Im Jahre 1926 wurden in 52 (1925: 67) Betrieben insgesamt 14 153 (14 968) Personen beschäftigt. Die Jahresförderung an verwertbaren Braunkohlen betrug

	1925	1926
in t	179 348	175 415
	489 874	493 553
	1 806 364	1 687 486
	118 549	117 472
	43 020	26 908
	396 223	456 894
in ganz Oesterreich	3 033 378	2 957 728

	1925	1926
Niederösterreich	179 348	175 415
Oberösterreich	489 874	493 553
Steiermark	1 806 364	1 687 486
Kärnten	118 549	117 472
Tirol und Vorarlberg	43 020	26 908
Burgenland	396 223	456 894
in ganz Oesterreich	3 033 378	2 957 728

Die Entwicklung des Braunkohlenbergbaues während der letzten Jahre veranschaulicht folgende Zahlentafel:

Jahr	Betriebe	Beschäftigte Personen	Löhne und Gehälter 1000 Kr.	Braunkohlenförderung	
				Menge t	Wert 1000 Kr.
1913	40	12 117	14 319	2 621 277	23 473
1924	77	16 692	30 747 666 ²⁾	2 785 816	58 242 076 ²⁾
1925	67	14 968	35 747 943 ²⁾	3 033 378	60 986 467 ²⁾
1926	52	14 153	31 950 860 ²⁾	2 957 728	57 463 688 ²⁾

2. Steinkohlenbergbau.

Im Steinkohlenbergbau wurden im Jahre 1926 in 8 (1925: 11) Betrieben 1169 (1574) Personen beschäftigt. Die Förderung an verwertbarer Steinkohle betrug 157 308 (145 200) t und beschränkte sich ausschließlich auf Niederösterreich. Die Ergebnisse der letzten Jahre sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Jahr	Betriebe	Beschäftigte Personen	Löhne und Gehälter 1000 Kr.	Steinkohlenförderung	
				Menge t	Wert 1000 Kr.
1913	4	568	794	87 470	1 180
1924	15	1838	3 874 962 ²⁾	171 959	7 260 959 ²⁾
1925	11	1574	3 250 251 ²⁾	145 200	4 997 871 ²⁾
1926	8	1169	2 847 470 ²⁾	157 308	10 085 039 ²⁾

3. Eisen- und Manganerzbergbau.

Im Jahre 1926 waren im Erzbergbau 3 Betriebe in Tätigkeit (davon Salzburg 1, Steiermark 1, Kärnten 1), in denen 2980 Personen beschäftigt wurden. Die Jahresgewinnung an Roherz in ganz Oesterreich betrug 1 094 372 (1 030 364) t mit 351 771 (326 772) t Eisengehalt und 23 286 (21 387) t Mangangehalt. Geröstet wurden 293 457 (354 963) t Roherz, aus denen 219 155 (270 360) t Rösterz gewonnen wurden. In den letzten Jahren, verglichen mit dem Jahre 1913, entwickelte sich der Eisen- und Manganerzbergbau wie folgt:

¹⁾ Oesterreichisches Montan-Handbuch 1927, Verlag für Fachliteratur, G. m. b. H., Wien I. — Vgl. St. u. E. 46 (1926) S. 1236.

²⁾ Schilling

Jahr	Betriebe	Beschäftigte Personen	Löhne und Gehälter 1000 Kr.	Roherzförderung	
				Menge t	Wert 1000 Kr.
1913	5	3867	5 641	2 030 653	16 896
1924	7	3397	5 129 917 ²⁾	713 805	7 441 196 ²⁾
1925	4	2838	6 032 635 ²⁾	1 030 364	7 826 656 ²⁾
1926	3	2980	6 535 278 ²⁾	1 094 372	9 352 717 ²⁾

4. Hochofenwerke.

Einschließlich des unter gewerbebehördlicher Aufsicht stehenden Hochofenwerkes in Donawitz standen zwei Unternehmungen in Steiermark und eins in Salzburg im Betriebe. Von den bei diesen Unternehmungen befindlichen 7 Hochöfen standen 3 kalt, während 4 während 151 Wochen im Betrieb waren. Zur Roheisenerzeugung wurden 762 671 t Eisen- und Manganerze inländischer Herkunft, 679 t Kiesabbrände und ähnliche Rückstände, 12 122 t Schlacken und Sinter, 20 315 t Zuschläge und 15 898 t Bruchisen sowie 301 445 t Koks und 3587 t Holzkohlen verbraucht. Die Gesamterzeugung betrug 11 603 t Gießereiroheisen im Werte von 1 709 512 S und 320 032 t Stahlroheisen im Werte von 36 982 028 S.

	1925	1926
Zahl der Betriebe	2	3
Beschäftigte Personen	755	754
Löhne und Gehälter Schilling	2 257 394	2 460 966
Hochöfen vorhanden	6	7
„ in Betrieb	3	4
Erzeugung an:		
Gießereiroheisen t	6 534	11 603
Wert Schilling	849 420	1 709 512
Stahlroheisen t	373 387	320 032
Wert Schilling	46 183 260	36 982 028

Belgiens Hochöfen am 1. September 1927.

	Hochöfen			Erzeugung in 24 st
	vorhanden	unter Feuer	außer Betrieb	
Hennegau und Brabant:				
Sambre et Moselle	4	4	—	1 225
Moncheret	1	1	—	100
Thy-le-Château	4	4	—	660
Hainaut	4	4	—	850
Monceau	2	2	—	400
La Providence	4	4	—	1 200
Usines de Châtelineau	3	3	—	450
Clabecq	3	3	—	600
Boël	2	2	—	400
zusammen	27	27	—	5 885
Lüttich:				
Cockerill	7	7	—	1 409
Ougrée	6	6	—	1 329
Angleur	4	4	—	675
Espérance	4	4	—	600
zusammen	21	21	—	4 013
Luxemburg:				
Athus	4	4	—	700
Halanzj	2	2	—	160
Musson	2	1	1	182
zusammen	8	7	1	1 042
Belgien insgesamt	56	55	1	10 940

Wirtschaftliche Rundschau.

Amerikanische Zuschlagszölle auf deutsches Eisen?

Wir haben an dieser Stelle¹⁾ des öfteren auf die Bestrebungen der amerikanischen Schwerindustrie hingewiesen, die Einfuhr von Eisen und Stahl aus Deutschland unter die Antidumping-Gesetzgebung zu stellen. Wenn auch diesen Versuchen bisher der praktische Erfolg versagt geblieben ist, so verdienen sie doch fortgesetzt unsere besondere Aufmerksamkeit. So berichtet das Iron Age²⁾ ausführlich über ein Verhör am 3. August 1927 vor dem Schatzamt, Abteilung für Zölle, wegen angeblichen Dumpings deutschen Stahles. Die Anwendung des Antidumpinggesetzes wird von den amerikanischen Stahlern verlangt mit der Behauptung, daß deutsche Walzerzeugnisse in den Vereinigten Staaten unter den deutschen Marktpreisen verkauft würden. Der Vizepräsident der Bethlehem Steel Co., R. E. Mc Math, führte aus, die Einfuhr von Eisen- und Stahlerzeugnissen habe solchen Umfang angenommen und werde zu solch niedrigen Preisen verkauft, daß die Wirkung in der ganzen heimischen Industrie gespürt werde. Die Einfuhr sei von 120 000 gr. t im Jahre 1921 auf 1 100 000 gr. t im Jahre 1926 gestiegen. Insgesamt seien in diesen sechs Jahren 4 136 912 t im Werte von 184 708 000 \$ eingeführt worden; davon entfielen auf Roheisen etwa 45 % und auf Stahlerzeugnisse 55 %. Deutschland sei von einer unbedeutenden Stellung im Jahre 1921 auf einen führenden Platz im Jahre 1926 aufgerückt. Nach Angaben des Handelsamtes seien im letzten Jahre aus Deutschland allein an Formeisen und Stabeisen 34 418 t im Werte von 1 276 720 \$ eingeführt worden; die Gesamteinfuhr von Stahlerzeugnissen aus Deutschland habe 114 450 t im Werte von 4 578 000 \$ betragen. Wenn diese Mengen auch gering sein möchten im Vergleich zur heimischen Erzeugung und zum heimischen Verbrauch, so müsse man doch bedenken, daß Deutschland wegen der hohen Eisenbahnfrachten nur schwierig nach dem Innern des Landes liefern könne und daher gezwungen sei, die meisten Erzeugnisse an der Ostküste der Vereinigten Staaten abzusetzen, was hauptsächlich von den amerikanischen Werken gespürt werde, die mit ihren Erzeugnissen auf den Ostbezirk angewiesen seien. Die Leistung der Bethlehem Steel Co. an Fertigerzeugnissen habe im Jahre 1926 4 337 957 gr. t betragen, während 664 172 t oder mehr als 15 % dieser Erzeugung eingeführt worden seien. Der eingeführte Stahl habe eine gleiche Menge heimischer Erzeugung auf dem Marke ersetzt, wovon einiges sicherlich von der Bethlehem Co. gekommen sei. Im Jahre 1926 habe die Einfuhr von deutschem Formeisen nach New York 18,5 % des Absatzes der Bethlehem Co. auf dem New Yorker Markt ausgemacht und 15 % auf dem Bostoner Markt. An Stabeisen habe Deutschland in New York etwa 15 % der von Bethlehem verkauften Mengen abgesetzt, in Boston sogar das Dreifache. Verhängnisvoller aber als der endgültige Verlust eines bedeutenden Geschäftes sei die Einwirkung des deutschen Dumpings auf den heimischen Markt, da die Preisunterbietungen, auch wenn keine Geschäfte zustande kämen, eine Preisminde rung herbeiführten. Er selbst könne manches Beispiel dafür anführen, daß seine Gesellschaft sich den deutschen Preisen habe anpassen müssen, um einen Auftrag zu erhalten. Zuweilen seien die Preise jedoch so niedrig gewesen, daß es unmöglich gewesen wäre, ihnen zu folgen; in solchen Fällen habe man das Geschäft an die deutschen Werke verloren. Der amerikanische Hersteller wolle in keiner Weise einen ehrlichen Wettbewerb zwischen Deutschland und Amerika behindern. „Wir rufen dem deutschen Hersteller — und ebenso dem französischen und belgischen — zu: Ihr könnt unseren Markt betreten, wenn ihr ihn nicht durch Preise zerstört, die ihr in eueren eigenen Märkten nicht machen würdet. Wenn die Preise in den Vereinigten Staaten den von den heimischen Ver-

brauchern gezahlten entsprechen, soll kein Zuschlag erhoben werden, vielmehr sollen unsere gewöhnlichen Zölle, die wesentlich niedriger als die gegenwärtigen deutschen Zölle und in keinem Sinne prohibitiv sind, die einzige Belastung sein. In Anbetracht 1. der starken Zunahme der Einfuhr, 2. der angekündigten Politik des Unterbietens selbst in Märkten wie dem amerikanischen, der den heimischen Bedarf voll zu decken vermag, 3. der künstlichen Organisation der europäischen Hersteller, und 4. der gegenwärtigen Verhältnisse auf dem amerikanischen Markt, wo die Preise für Stahlerzeugnisse so niedrig sind, daß eine angemessene Verzinsung des Anlagekapitals nicht möglich ist, beantragen wir, daß das Inkrafttreten des Antidumpinggesetzes nicht länger hinausgeschoben wird.“

Die Vertreter der übrigen Stahlwerke brachten ihrerseits die gleichen Klagen vor und schlossen sich dem Vorgehen von R. E. McMath an. Demgegenüber erklärte der amerikanische Vertreter der Firma Otto Wolff & Co. als Wortführer der amerikanischen Einfuhrhändler, die Einfuhrmengen seien unbedeutend, und Dumping liege nicht vor. Insgesamt seien 1926 aus Deutschland 21 000 t Formeisen und 15 000 t Stabeisen eingeführt worden. Diese Mengen aber könnten den heimischen Markt nicht schädigen. Im ersten Halbjahr 1927 habe die Firma Otto Wolff insgesamt nur 16 500 t eingeführt oder etwa ein Drittel des täglichen Versandes der United States Steel Co. Auch verlas er Preislisten des Iron Age, um zu zeigen, daß die deutschen Preise für Stabeisen höher lägen als in Belgien und Luxemburg. Deutschland müsse sich den belgischen und französischen Preisen anpassen, sei aber im gleichen Augenblick, wo es dies tue, dem Verdacht des Dumpings ausgesetzt. Er selbst habe in den Ausfuhrabteilungen großer amerikanischer Stahlwerke gearbeitet, und es könne nicht geleugnet werden, daß die heimischen Erzeuger fortgesetzt auf den Auslandsmärkten um 5 bis 10 \$ billiger als auf dem Inlandsmarkt verkauften. Auf diesen Einwand entgegnete das Ausschußmitglied Camp, die Regierung der Vereinigten Staaten habe niemals ein Land wegen Einführung oder Durchführung von Antidumpinggesetzen kritisiert. Es sei aber ein großer Unterschied zwischen Preisfestsetzungen in einem Lande, das keinen Stahl erzeuge, und in Ländern, die selbst Erzeugungsquellen sind.

Zu den ewigen Klagen über deutsches Dumping nimmt das Iron Age selbst folgende sachliche Stellung ein¹⁾: Wenn Deutschland, so meint das Blatt, bei den jetzigen Untersuchungen in Washington besonders scharf herangenommen wird, so folge daraus noch nicht, daß es auch die Hauptquelle der Stahlerzeugnisse sei, die jetzt nach den Vereinigten Staaten kommen. Stabeisen sei ein wichtiges Walzerzeugnis, und die Einfuhrstatistik gehe hier mehr in Einzelheiten als bei anderen Stahlgruppen. In den ersten fünf Monaten seien 46 609 t Stabeisen eingeführt worden, von denen der größte Teil, nämlich 24 806 t = mehr als 50 %, aus Belgien stamme. Deutschland sei nur mit 8215 t = 17,5 % verzeichnet. 6573 t stammten aus Frankreich, 4214 t aus Schweden und 1268 t aus Großbritannien. Ueber 37 % der gesamten Stabeiseneinfuhr gingen nach New York und Philadelphia, 38 % zur pazifischen Küste und 6 % nach Texas usw. Danach scheine in Stabeisen Belgien im amerikanischen Geschäft führend zu sein, während Deutschland einen ziemlich unbedeutenden zweiten Platz einnehme.

Nach neueren Erklärungen des Schatzamtes hat die Zollabteilung bereits genügende Unterlagen gesammelt, um eine Entscheidung in der Frage des angeblichen Dumpings zu treffen. Sollte sich das Schatzamt dazu entschließen, zur Bekämpfung des Dumpings die bestehenden Zuschlagzölle in Kraft zu setzen, so würde diese Maßnahme angeblich nicht nur Deutschland, sondern auch alle übrigen Stahl erzeugenden Länder treffen. Ihre Verhängung ist davon abhängig, ob es gelingt, ob es gelingt, den Nachweis des Dumpings und der dadurch verursachten fühlbaren Schädigung der amerikanischen Stahlindustrie zu erbringen. Da das Jahr 1926 aber für diese eins der besten Geschäfts-

¹⁾ Siehe St. u. E. 47 (1927) S. 239; 46 (1926) S. 906/7.

²⁾ 120 (1927) S. 339 u. 376.

¹⁾ 120 (1927) S. 494.

jahre — wenn nicht überhaupt das beste — in ihrer Geschichte gewesen ist, dürfte es immerhin zweifelhaft sein, ob das Schatzamt lediglich deswegen, weil einzelne Stahlwerke unter Umständen durch die deutsche Einfuhr geschädigt sind, die Anwendung der Zuschlagszölle verfügen wird.

Wie verlautet, hat die Deutsche Botschaft in Washington übrigens einen namhaften Juristen und Volkswirt damit beauftragt, die grundsätzliche Frage zu untersuchen, ob die Erhebung von Antidumpingzuschlägen auf deutsches Eisen mit der im amerikanischen Handelsvertrag bestehenden Meistbegünstigung überhaupt vereinbar ist. Nach deutschem Standpunkt bedeutet ein solches Vorgehen jedenfalls eine Verletzung der Meistbegünstigungsklausel trotz der bestehenden amerikanischen Bestimmungen.

Die Lage des französischen Eisenmarktes im August 1927.

Der Eisenmarkt blieb während des größten Teiles des Berichtsmonats schwach, obwohl in der zweiten Monatshälfte die Ausfuhrstätigkeit eine leichte Besserung zeigte. Erzeuger und Verbraucher legten große Zurückhaltung an den Tag, nur die dringendsten Bedürfnisse wurden gedeckt. Preiszugeständnisse waren für den größten Teil der abgeschlossenen Geschäfte, hauptsächlich zu Beginn des Monats, an der Tagesordnung. Der niedrige Preisstand veranlaßte jedoch die Werke, im Verlaufe des Monats trotz der verschiedentlich vorliegenden Notwendigkeit, die Auftragsbestände aufzufrischen, die Bedingungen der Verbraucher zurückzuweisen und so dem Markt einen Schein der Festigkeit zu verleihen. Ende August war die Widerstandskraft der Werke betonter; verschiedene Geschäfte konnten zu leicht erhöhten Preisen getätigt werden.

Der Roheisenmarkt blieb während des ganzen Monats sehr schwach. Die Nachfrage genügte kaum, um die geringen, von den Hochöfen den Verbrauchern zur Verfügung gestellten Mengen aufzunehmen. Im allgemeinen wurden die Inlandspreise eingehalten. Der sehr lebhaftete Wettbewerb auf dem Weltmarkt veranlaßte die Erzeugerwerke zu Preiszugeständnissen. Die O. S. P. M. hat beschlossen, die Augustpreise für Hämatitroheisen zu Gießereizwecken noch für den September in Kraft zu lassen; für Hämatitroheisen zur Stahlerzeugung und für Spiegeleisen wurde dagegen ein Preisnachlaß von 10 Fr. je t beschlossen. Die dem Inlandsmarkt für September zur Verfügung gestellte Menge entsprach ungefähr der des vorhergehenden Monats. Die neuen, für den September festgesetzten Preise lauten wie folgt: Gießereiroheisen ab Werk Osten 575 Fr., für Stahlerzeugung ab Werk Osten 555 Fr., Spiegeleisen mit 10 bis 12 % Mn 730 Fr., mit 18 bis 20 % Mn 935 Fr. Es kosteten in Fr. je t:

Phosphorreiches Gießereiroheisen Nr. 3 P. L.	460
Phosphorarmes Gießereiroheisen	495
Hämatitroheisen für Gießerei	575
für Stahlerzeugung	555
Roheisen 4—5 % Si	496
3—4 % Si	465
2,3—3 % Si	456
1,7—2,3 % Si	445
1,5—2 % Si	439
1—1,7 % Si	435
Spiegeleisen 10—12 % Mn	730
18—20 % Mn	935

Der Markt für Halbzeug ließ Zeichen von Schwäche erkennen. Die Aufträge waren wenig zahlreich. Die Werke zeigten trotzdem lebhaften Widerstand gegenüber der Baisse neigung und zogen sich lieber vom Markt zurück, als daß sie Aufträge zu gedrückten Preisen annahmen. Ende August machte sich eine leichte Belegung bemerkbar, sowohl auf dem Inlands- als auch auf dem Ausfuhrmarkt, ohne daß jedoch die Preise größere Festigkeit gezeigt hätten. Vorgewalzte Blöcke waren sehr wenig, Knüppel etwas besser gefragt, besonders schwach aber lag der Markt für Platinen. Die Werke suchten um jeden Preis Aufträge; Preiszugeständnisse wurden leicht bewilligt. Es kosteten in Fr. bzw. in £ je t:

Inland ¹⁾	2. 8.	17. 8.	31. 8.
Rohblöcke	460—480	440—460	450—470
Vorgewalzte Blöcke	480—500	450—480	470—490
Knüppel	500—520	490—510	490—510
Platinen	520—530	520—530	510—520
Ausfuhr ¹⁾			
Rohblöcke	3.11.—b. 3.12.6	3.9.—b. 3.10.6	3.10.—b. 3.12.—
Vorgewalzte Blöcke	4.—b. 4.2.—	3.18.6 b. 4.2.6	3.19.6 b. 4.2.—
Knüppel	4.4.—b. 4.6.6	4.3.—b. 4.5.—	4.5.—b. 4.6.6
Platinen	4.6.6 b. 4.7.6	4.7.—b. 4.8.—	4.7.6 b. 4.8.6
Rohrenstreifen	5.3.6 b. 5.5.—	5.3.—b. 5.4.—	5.3.6 b. 5.4.6

Auf dem Walzzeugmarkt herrschte Ruhe; die Geschäftstätigkeit war gering, wobei man jedoch in Rechnung ziehen muß, daß man sich in der Ferienzeit befand. Zu Beginn des Monats bestand nur nach Trägern ausreichende Nachfrage. Besonders schwach lag der Markt für Erzeugnisse aus Siemens-Martin-Stahl; einige Werke verfügten überhaupt nicht über Aufträge. Der Ausfuhrmarkt war wenig belebt, doch war eine leichte Besserung Ende August festzustellen. Die Preise behaupteten sich besser, und die Werke machten keine Zugeständnisse mehr. Die Käufer verhielten sich aber abwartend, aus dem Bestreben heraus, die Marktlage genau kennenzulernen, bevor sie sich zur Eindeckung ihrer Bedürfnisse entschlossen. Die festgestellte Belegung betraf hauptsächlich Stabeisen und Träger. Es kosteten in Fr. bzw. in £ je t:

Inland ¹⁾	2. 8.	17. 8.	31. 8.
Handelstabeisen	560—580	560—570	565—580
Träger	530—550	520—530	535—550
Walzdraht	725	725	725
Ausfuhr ¹⁾			
Handelstabeisen	4.12.—b. 4.13.—	4.12.—b. 4.13.—	4.15.—
Träger, Normalprofile	4.9.6 b. 4.10.6	4.10.—b. 4.12.—	4.11.—b. 4.13.—
Winkelisen	4.11.—b. 4.12.—	4.10.—b. 4.11.—	4.10.6 b. 4.12.—
Rund- und Vierkantisen	5.—b. 5.2.—	5.1.—b. 5.1.6	5.1.—b. 5.3.—
Bandeisen	5.11.6 b. 5.13.—	5.10.—b. 5.12.—	5.11.—b. 5.13.—
Flacheisen	4.18.—b. 5.5.—	4.17.—b. 5.3.—	4.18.—b. 5.3.—
Kaltgewalztes Bandeisen	8.7.—b. 8.9.—	8.5.6 b. 8.8.—	8.6.6 b. 8.8.6
Walzdraht	5.10.—b. 5.12.6	5.10.—b. 5.12.6	5.10.—b. 5.12.6

Am schwächsten lag wieder der Blechmarkt. Geschäfte waren dünn gesät, und alle Blechsorten waren gedrückt. Die leichte Besserung, die sich Ende August in den anderen Geschäftszweigen bemerkbar machte, erstreckte sich nicht auf Bleche, bei denen allein nach Grobblechen etwas mehr Nachfrage bestand. Auf dem Ausfuhrmarkt waren namentlich die Feiblechpreise lebhaft umstritten. Der Markt für Breitereisen lag wenig günstig, trotz einer leisen Neigung zur Besserung am Monatsende. Es kosteten in Fr. bzw. in £ je t:

Inland ¹⁾	2. 8.	17. 8.	31. 8.
Grobbleche	720—730	710—730	690—700
Mittelbleche	820—830	750—770	790—810
Feibleche	960—1000	920—970	900—940
Breitereisen	680—700	680—695	690—705
Ausfuhr ¹⁾			
Bleche 5 mm	5.13.—b. 5.15.6	6.—	6.1.—
3 "	6.—b. 6.2.—	6.3.—b. 6.4.—	6.4.6 b. 6.5.6
2 "	6.5.—b. 6.7.6	6.7.6 b. 6.12.6	6.11.6 b. 6.13.—
1½ "	6.15.—b. 6.17.—	6.12.6 b. 6.17.6	6.15.—b. 6.18.6
1 "	8.—b. 8.5.—	8.—b. 8.10.—	8.2.—b. 8.11.—
½ "	9.6.—b. 9.10.—	9.5.—b. 9.15.—	9.6.6 b. 9.16.6

Auf dem Markt für Draht und Drahterzeugnisse herrschte wenig Geschäftstätigkeit. Der Walzdrahtverband erhöhte die Grundpreise von 725 Fr. um 25 Fr. für Lieferung an die Drahtziehereien; für den gewöhnlichen Verbrauch betrug die Erhöhung 2%. In den übrigen Drahterzeugnissen herrschte während des ganzen Monats Schwäche. Es kosteten in Fr. je t:

Weicher blanker Stahl-	2. 8.	17. 8.	31. 8.
draht	1000—1050	900—950	900—950
Angelassener Draht	1050—1100	1000—1050	1000—1050
Verzinkter Draht	1350—1400	1300—1350	1300—1350
Verzinkter blanker Draht	1550—1600	1500—1550	1500—1550
Drahtstifte	1150—1200	1100—1150	1100—1150

Bei den Gießereien ließ sich zu Beginn des Monats die Lage günstiger an. Da dringender Bedarf zu decken war, lehnten die Erzeugerwerke jedes Zugeständnis ab. Die Lage konnte sich jedoch im Verlauf des Monats nicht halten und war zu Ende August erneut schwach.

Die Lage des belgischen Eisenmarktes im August 1927.

Trotz der Ferienzeit war die Marktlage in ihrer Gesamtheit ziemlich fest und zeigte sich weniger schließend, besonders in der zweiten Augusthälfte. Die Widerstands-

¹⁾ Die Inlandspreise verstehen sich ab Werk Osten, die Ausfuhrpreise fob Antwerpen.

kraft der Werke war im Vergleich zu der geringen Geschäftstätigkeit stark, was hauptsächlich dazu beitrug, einen Preisrückgang zu verhindern. Diese Lage zeigte sich besonders auf dem Markt für Stabeisen, Rund- und Vierkanteisen und Bleche, wo die Käufer, die dringenden Bedarf zu decken hatten, erhöhte Preise zahlen mußten. In den meisten Eisenzweigen war die Haltung fest, um so mehr, als verschiedene große Werke sich während eines großen Teils des Monats vom Markt fernhielten. Der französische und luxemburgische Wettbewerb war auch nicht mehr so lebhaft wie im vorhergehenden Monat, und die von den ausländischen Werken geforderten Preise wichen nur gering von den belgischen Werkspreisen ab. Der Ausfuhrmarkt war wenig lebhaft; der Mangel an Geschäften mit dem fernen Osten machte sich immer noch bemerkbar. Die Lage der Werke für Baueisen war mittelmäßig. Die Lohnfrage wurde in der Hüttenindustrie in der letzten Zeit wieder angeschnitten. Der ausführende Ausschuß der „Centrale des métallurgistes“ und die Arbeiterdelegierten der verschiedenen Bezirke waren Ende August in Lüttich zusammengekommen. Der Ausschuß hatte den Vorschlag, die Löhne um 2,5 % vom 1. September an zu erhöhen, zur Kenntnis genommen, erhob aber gegen die ungenügende Erhöhung und gegen die von einigen Hütten gemachten Vorbehalte Einspruch. Er stellte fest, daß die Hüttenindustrie, eine der wichtigsten des Landes, Löhne zahle, die unter denen der anderen Industrie lägen, und forderte mit Nachdruck eine amtliche Untersuchung über die Löhne in der Metallindustrie. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß infolge der neuen Arbeiterforderungen ein Lohnkampf entsteht.

Das belgische Kokssyndikat beschloß, die Augustpreise für den September beizubehalten, d. h. 185 Fr. für Ia Hochofenkoks und 200 Fr. für nicht zu Hochofenzwecken bestimmten Koks. Der Koksmarkt war während des ganzen Monats sehr lebhaft; die erteilten Aufträge blieben umfangreich.

In der größeren Monatshälfte lag der Roheisenmarkt schwach, hauptsächlich für die Ausfuhr. Auf dem Inlandmarkt waren die Aufträge zufriedenstellend, wenn man die gegenwärtige Jahreszeit berücksichtigt. Die Inlandspreise wurden für Gießereirohisen Nr. 3 auf 610 bis 620 Fr. für September festgesetzt, je nach der Höhe des Auftrages. Die Ausfuhrpreise blieben für Gießereirohisen auf 65/- S fob Antwerpen bestehen, doch wurden Nachlässe vorgesehen für Aufträge über 1000 t. Es kosteten den ganzen Monat, in Fr. je t:

Belgien ¹⁾	
Gießereirohisen Nr. 3 P. L.	610—620
Gießereirohisen Nr. 4 P. L.	560—570
Gießereirohisen Nr. 5 P. L.	545—555
Gießereirohisen mit 2,5 bis 3 % Si	620—630
Thomasrohisen, Güte O. M.	550—570
Luxemburg ¹⁾	
Gießereirohisen Nr. 3 P. L.	610—620
Thomasrohisen, Güte O. M.	550—570

Der Halbzeugmarkt zeigte sich während des ganzen Monats wenig widerstandsfähig. Die Verbraucher zeigten sich sehr zurückhaltend, und die Werke legten keinen großen Wert auf Geschäftsabschlüsse. Einige von ihnen sahen sich jedoch infolge Erschöpfung ihrer Auftragsbestände gezwungen, Preiszugeständnisse zu bewilligen, besonders in Platinen. Der ausländische Wettbewerb war während eines großen Teils des Monats lebhaft, führte aber trotz niedrigerer Preise als der von den belgischen Werken geforderten kaum zu Geschäften. Ende August war die Marktlage immer noch ziemlich unsicher. Das Geschäft in vorgewalzten Blöcken blieb gering; Erzeuger und Verbraucher hielten sich vom Markte fern. Dasselbe gilt für Knüppel, insbesondere da die geforderten Preise in einem Mißverhältnis zu den Preisen für Platinen standen. In Röhrenstreifen waren die Preise etwas widerstandsfähiger. Die Geschäftstätigkeit in Platinen gestaltete sich sehr schwierig, da die Käufer außerordentlich auf die Preise drückten. Es kosteten in Fr. bzw. in £ je t:

	2. 8.	17. 8.	31. 8.
Belgien (Inland)¹⁾			
Robblöcke	690—700	700—710	700—710
Vorgewalzte Blöcke	700—725	710—735	710—735
Knüppel	760—780	770—790	770—790
Platinen	815—835	815—835	805—825
Röhrenstreifen	835	835	835—840
Belgien (Ausfuhr)¹⁾			
Robblöcke	4.1.-b. 4.3.6	4.2.-b. 4.4.6	4.2.-b. 4.4.6
Vorgewalzte Blöcke, 6" u. mehr	3.18.6 b. 3.19.-	3.19.-b. 3.19.6	3.19.-b. 3.19.6
Vorgewalzte Blöcke, 5"	4.-b. 4.2.-	4.1.-b. 4.3.-	4.1.6 b. 4.2.6
Vorgewalzte Blöcke, 4"	4.1.6 b. 4.2.6	4.2.-b. 4.4.-	4.3.-b. 4.5.-
Knüppel	4.2.-b. 4.3.6	4.3.-b. 4.4.6	4.3.-b. 4.4.6
Knüppel, 3 bis 4"	4.3.6 b. 4.6.-	4.5.-b. 4.6.-	4.5.-b. 4.6.-
Knüppel, 2 bis 2 1/4"	4.5.-b. 4.6.-	4.7.-b. 4.7.6	4.7.-b. 4.7.6
Platinen	4.7.-b. 4.7.6	4.8.-b. 4.9.-	4.7.6 b. 4.8.-
Röhrenstreifen große Abmessungen	5.5.-b. 5.6.-	5.5.-b. 5.6.-	5.5.-b. 5.10.-
Röhrenstreifen, kleine Abmessungen	5.2.6 b. 5.5.-	5.2.6 b. 5.5.-	5.2.6
Luxemburg (Ausfuhr)¹⁾			
Robblöcke	4.1.-b. 4.2.6	4.2.-b. 4.2.6	4.2.-b. 4.3.-
Vorgewalzte Blöcke	3.18.6 b. 4.-	3.19.-b. 4.-	3.19.6 b. 4.1.-
Knüppel	4.2.-b. 4.3.6	4.2.6 b. 4.3.-	4.2.-b. 4.2.6
Platinen	4.5.-b. 4.7.-	4.5.-b. 4.6.6	4.4.6 b. 4.6.6

Der Walzzeugmarkt ließ, ohne besonders lebhaft zu sein, namentlich gegen Ende des Monats eine festere Haltung erkennen. Die Auftragserteilung blieb mittelmäßig. Die Haltung der Werke, die hartnäckig niedrigere Kaufangebote ablehnten, bewirkte eine Festigung der Preise. Die Käufer warteten, bevor sie sich eindeckten, eine Klärung der Marktlage ab. Einige Geschäfte wurden in Stabeisen abgeschlossen, das ziemlich feste Haltung zeigte. Nach Trägern bestand keine Nachfrage; hier konnten sich die Preise daher nicht ganz behaupten. Normalprofile lagen besonders schwach infolge der gedrückten Marktlage für Platinen. In Breitflanschträgern bemühten sich zahlreiche Werke um Aufträge, was kaum dazu beitrug, die Preise zu festigen. Die Lage für Rund- und Vierkanteisen war besser und die Geschäftstätigkeit ziemlich umfangreich. In Band- und Flacheisen blieb die Lage verwirrt; die Nachfrage war unbedeutend. Die Preise schwankten allgemein je nach dem Beschäftigungsgrad der Werke. In Walzdraht war das Geschäft gleich Null. Der von der I. R. M. A. festgesetzte Preis für Schienen blieb bei £ 6.5.- bis £ 6.7.6 fob Antwerpen. Es kosteten in Fr. bzw. in £ je t:

	2. 8.	17. 8.	31. 8.
Belgien (Inland)¹⁾			
Schienen	1100	1100	1100
Handelsstabeisen	875—885	875—885	875—885
Große Träger	850—860	875—880	850—860
Kleine Träger	865—890	860—875	860—875
Große Winkel	870—875	860—870	860—870
Kleine Winkel	875—890	865—880	865—880
Rund- und Vierkanteisen	925—935	900—940	920—925
Flacheisen	950—970	950—970	950—975
Bandisen	990—1010	990—1010	1000—1025
Gezogenes Rundeisen	1475—1500	1450—1475	1450—1475
Gezogenes Vierkanteisen	1500—1525	1475—1500	1475—1500
Gezogenes Sechskanteisen	1575—1600	1550—1575	1550—1575
Belgien (Ausfuhr)¹⁾			
Handelsstabeisen	4.12.6 b. 4.13.-	4.13.6 b. 4.14.-	4.14.-b. 4.15.-
Rippeneisen	5.-b. 5.1.-	5.-b. 5.1.-	5.2.-b. 5.2.6
Träger, Normalprofile	4.10.-b. 4.11.-	4.10.-b. 4.11.-	4.10.-b. 4.11.-
Breitflanschträger	4.12.6 b. 4.13.-	4.12.-b. 4.12.6	4.12.-b. 4.13.-
Winkelisen	4.12.-b. 4.13.-	4.12.6 b. 4.13.-	4.13.-b. 4.14.-
Rund- u. Vierkanteisen, 1/2 und 3/16"	5.3.-b. 5.5.-	5.4.-b. 5.5.-	5.5.-b. 5.6.-
Walzdraht	5.10.-b. 5.12.6	5.10.-b. 5.12.6	5.10.-b. 5.12.6
Flacheisen	5.-b. 5.2.6	4.17.6 b. 5.2.6	4.17.6 b. 5.2.6
Bandisen	5.12.6 b. 5.15.-	5.13.-b. 5.15.-	5.10.-b. 5.15.-
Kaltgewalztes Bandisen	8.7.6 b. 8.12.6	8.5.-b. 8.10.-	8.5.-b. 8.10.-
Gezogenes Rundeisen	8.-b. 8.2.6	8.-b. 8.2.6	8.-b. 8.2.6
Gezogenes Vierkanteisen	8.2.6 b. 8.5.-	8.2.6 b. 8.5.-	8.2.6 b. 8.5.-
Gezogenes Sechskanteisen	8.5.-b. 8.7.6	8.5.-b. 8.7.6	8.5.-b. 8.7.6
Schienen	6.7.6	6.7.6	6.7.6
Luxemburg (Ausfuhr)¹⁾			
Handelsstabeisen	4.12.6 b. 4.13.-	4.14.-b. 4.14.6	4.14.-b. 4.14.6
Träger, Normalprofile	4.10.-b. 4.11.-	4.10.-b. 4.11.-	4.9.6 b. 4.10.6
Breitflanschträger	4.12.6 b. 4.13.-	4.12.-b. 4.13.-	4.11.6 b. 4.12.6
Rund- u. Vierkanteisen, 1/2 und 3/16"	5.4.-b. 5.5.-	5.4.-b. 5.5.-	5.5.-b. 5.6.-

Der Schweißstahlmarkt war nach wie vor mittelmäßig, trotz einer geringen, in der zweiten Monatshälfte festzustellenden Besserung. Die Preise schwankten wesentlich je nach dem Beschäftigungsgrad der Werke. Es kostete je t:

	2. 8.	17. 8.	31. 8.
Schweißisen Nr. 3 (Inland) ¹⁾	Fr. 810—830	810—830	825—840
Schweißisen Nr. 3 (Ausfuhr) ¹⁾	£ 4.11.-b. 4.12.-	4.11.-b. 4.12.-	4.12.6 b. 4.14.-

¹⁾ Die Inlandspreise verstehen sich ab Werk, die Ausfuhrpreise fob Antwerpen für die englische Tonne.

Der Blechmarkt lag während des ganzen Monats fest. In Grobblechen verminderte sich der französische Wettbewerb infolge einer Preiserhöhung der französischen Hüttenwerke fühlbar. In Mittelblechen war die Lage weniger gut. Die Preise gingen nur wenig in die Höhe, waren jedoch ziemlich fest. Feinbleche lagen gut. Der Markt befestigte sich besonders gegen Ende des August infolge Abkehr verschiedener Werke vom Markte. Einige Werke sind bis Ende November mit Aufträgen in Feinblechen versehen. Es kosteten in £ bzw. in Fr. je t:

Bleche (Inland) ¹⁾	2. 8.	17. 8.	31. 8.
5 mm	1070—1080	1070—1080	1075—1085
3 „	1135	1145—1155	1145—1155
2 „	1160	1160	1165
1½ „	1200—1250	1200—1250	1200—1250
1 „	1225—1250	1225—1250	1250—1275
½ „	1250—1275	1250—1275	1275—1300
Polierte Bleche	2350—2400	2350—2400	2350—2400
Verzinkte Bleche			
1 mm	2275	2300	2325
½ „	3025	3050	3075
Riffelbleche	920—940	925—945	930—950
Thomasbleche (Ausfuhr)¹⁾			
5 mm und mehr	5.19.- b. 6.-	6.1.- b. 6.16	6.1.- b. 6.16
3 „	6.3.- b. 6.4.-	6.4.- b. 6.5.-	6.5.- b. 6.6.-
2½ „	6.10.- b. 6.12.6	6.10.- b. 6.12.6	6.12.6 b. 6.13.6
1½ „	6.15.- b. 6.17.6	6.15.- b. 6.17.6	6.17.6 b. 6.18.6
1 „	8.- b. 8.10.-	8.- b. 8.10.-	8.2.6 b. 8.12.6
½ „	9.5.- b. 9.15.-	9.5.- b. 9.15.-	9.7.6 b. 9.17.6
Riffelbleche	6.7.- b. 6.7.6	6.7.- b. 6.7.6	6.7.- b. 6.8.-
Polierte Bleche	15.50—16	15.50—15.75	15.50

Auf dem Markt für Draht und Drahterzeugnisse war die Lage schwach trotz guter Besserung der Nachfrage in der zweiten Augsthälfte. Die Feierschichten, die umfangreich waren und sich auf die meisten Werke erstreckten, nahmen langsam ab. Die Lage war trotzdem noch verwirrt. Der Wettbewerb der dem Syndikat nicht angeschlossenen Werke übte einen niederdrückenden Einfluß auf den Markt aus. Es kosteten in Fr. bzw. in £ je t:

Inland ¹⁾	
Drahtstifte	1700
Blanker Draht	1650
Angelassener Draht	1700
Verzinkter Draht	2050
Stacheldraht	2275
Ausfuhr¹⁾	
Drahtstifte	7.17.6
Blanker Draht	7.2.6
Angelassener Draht	11.-
Verzinkter Draht	9.5.-
Stacheldraht	12.-

Auf dem Schrottmarkt ging die Geschäftstätigkeit zurück. In Hochofenschrott waren Luxemburg und Lüttich die Hauptkäufer, während Charleroi nur wenig umfangreiche Aufträge erteilte. Trotz des Ausfuhrverbotes und der Abnahme des Verbrauches blieben die Preise hoch. Es kosteten in Fr. je t:

	2. 8.	17. 8.	31. 8.
Hochofenschrott	465—470	465—470	455—460
S.-M.-Schrott	480—490	480—485	470—480
Drehspäne	390—410	390—410	380—390
Kernschrott	510—520	500—510	500—510
Maschinenguß, erste Wahl	560—580	560—580	550—560
Maschinenguß, zweite Wahl	540—560	540—560	530—540
Brandguß	485—490	485—490	475—485

Die Lage des englischen Eisenmarktes im August 1927.

Der Monat August ist besonders ruhig und ereignislos verlaufen, soweit der Eisenmarkt in Frage kommt. Die Preisschwankungen waren verhältnismäßig unbedeutend, und das Geschäft bestand hauptsächlich aus Abschlüssen für sofortige Lieferung. Die durch die Ferien bedingten Verhältnisse machten sich in diesem Monat stärker als gewöhnlich geltend, da gerade der August der Hauptferienmonat in England ist. In der ersten Woche lag das Geschäft fast ganz still infolge des Bankenschlusses, und viele Werke und Geschäfte nahmen wegen der ungünstigen Geschäftsbedingungen ihre Tätigkeit nach dem letzten Juli-Samstag bis weit in die erste Augustwoche hinein nicht wieder auf. Es ist ein öffentliches Geheimnis, daß die britischen Stahlhersteller um

¹⁾ Die Inlandspreise verstehen sich ab Werk, die Ausfuhrpreise fob Antwerpen für die englische Tonne.

die Zukunft sehr besorgt sind; verschiedene Versammlungen der einzelnen Verbände haben daher stattgefunden, um die Aussichten des kommenden Herbstes zu besprechen. Obgleich halbamtlich bekanntgemacht wurde, daß die Preisfrage nicht besprochen worden sei, hat sich der Markt mit dieser Erklärung nicht begnügt; der allgemeine Eindruck herrscht vor, wenigstens bei den Verkäufern, daß im Herbst eine Preissenkung notwendig sein wird, wenn den britischen Erzeugern die erhofften Geschäfte gesichert werden sollen. Der bemerkenswerteste Vorfall auf dem britischen Eisenmarkt war die Herabsetzung des Roheisenpreises durch die Hochofenbesitzer an der Nordostküste. Es geschah dies um die Mitte der ärhrlichen Ferien und überraschte den Markt vollständig.

Andere wichtige Ereignisse waren die Ankündigung eines Rabattplanes durch die britischen Stahlwerke und die Preisermäßigung für Röhren. Ueber den Rabattplan berichten wir an anderer Stelle¹⁾, auf die Röhrenpreisermäßigung kommen wir weiter unten zurück. Die Festlandspreise blieben ziemlich unverändert; aber unzufriedenheit hatten die Werke hart zu kämpfen, um ihre Preise halten zu können, und wahrscheinlich würden sie die Preise nicht in einem solchen Ausmaße haben behaupten können, wenn sie nicht für einen gewissen Teil ihrer Erzeugung Absatz in Deutschland gefunden hätten. Britische Käufer von Festlandware zeigten sich sehr zurückhaltend, so daß nur wenige Geschäfte zustande kamen. Nichtsdestoweniger wurde gegen Ende des Monats ein Versuch gemacht, die Festlandspreise hinaufzuschrauben, doch handelte es sich hier anscheinend um nichts Ernsthaftes.

Im allgemeinen war der Ausfuhrmarkt während des Berichtsmonats ruhig. Mitte des Monats erschien Japan auf dem Markt für dünne Schwarzbleche. Tatsächlich wurde alle verlangte Ware, zusammen über 20 000 t, durch die Hauptverkaufsstelle der britischen Hersteller zu einem Preise von £ 13.10.— fob geliefert. Infolge dieser Verkäufe stieg der Preis für Schwarzbleche um 10/— bis 15/— S. Südamerika kaufte ziemliche Mengen an verzinkten Blechen. Andererseits geriet der indische Markt durch den Sturz einer bedeutenden einheimischen Firma in große Unordnung, und wurde im Verlauf des Monats weiter verwirrt durch den Zusammenbruch eines altangesessenen Londoner Kaufhauses, das ein beträchtliches Geschäft mit Indien unterhielt.

Die Erzkäufe blieben auch im August sehr gering. Bestes Rubio kostete unverändert 21/— S cif britische Häfen. Hämatiterze lagen fest zu 20/— S. Die meisten Verbraucher haben sich anscheinend für lange Zeit eingedeckt und bringen dem gegenwärtigen Geschäft keine Aufmerksamkeit entgegen. Cumberland-Erze kosteten während des ganzen Monats 18/6 bis 20/— S.

Wenngleich die Nachfrage nach Roheisen im August auffallend gering war, traten doch einige bedeutendere Vorkommnisse auf dem britischen und festländischen Märkte in die Erscheinung. Im ersten Teil des Monats hielten die britischen Erzeuger ihre Preise für Cleveland-Gießereirohisen Nr. 3 auf 70/— S, für Derbyshire-Gießereirohisen Nr. 3 auf 67/6 S ab Hochofen und für Northamptonshire-Gießereirohisen Nr. 3 auf 62/6 S. Zu diesen Preisen machte sich ein scharfer Wettbewerb von Festlandsrohisen an der Nordostküste und in Schottland bemerkbar, hauptsächlich bei den Clevelandwerken. Der Wettbewerb wurde noch stärker, als die festländischen Herstellervereinigungen ihre Preise für Gießereirohisen Nr. 3 auf 65/— S fob abänderten, mit einem Nachlaß von 2/6 S auf Aufträge von 1000 t. Wie allgemein berichtet wird, war bei Aufträgen von 5000 t ein Nachlaß von etwa 7/6 S zu erlangen, so daß der Preis sich dadurch auf 57/6 S fob stellte. Gewiß wurden ein oder zwei Abschlüsse zu diesem Preis getätigt; aber es wurde schnell ersichtlich, daß die Preisänderung tatsächlich nur auf dem Papier stand und daß für Rohisen guter Qualität der allgemeine Marktpreis 61/6 bis 62/— S betrug. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die britischen Werke die Drohung der festländischen Erzeuger ernst nahmen. In der dritten Monats-

¹⁾ Siehe S. 1554/5 dieses Heftes.

Zahlentafel 1. Die Preisentwicklung am englischen Eisenmarkt im August 1927.

	5. August			12. August			19. August			26. August		
	Britischer Preis		Festlandspreis	Britischer Preis		Festlandspreis	Britischer Preis		Festlandspreis	Britischer Preis		Festlandspreis
	£	S	d	£	S	d	£	S	d	£	S	d
Gießereirohisen	3	10	0	3	2	0	3	10	0	3	1	6
Thomasrohisen	3	10	0	3	0	0	3	10	0	3	10	0
Knüppel	6	15	0	4	5	0	6	15	0	4	6	0
Feinblechbrammen	6	17	6	4	7	6	6	17	6	4	7	6
Thomaswalzdraht	9	2	6	5	10	0	9	2	6	5	10	0
Handelsstabeisen	8	2	6	4	12	6	8	2	6	4	14	0

woche setzten sie daher ihre Preise für Cleveland-Rohisen um $2/6$ S je t für örtliche Verbraucher und Verbraucher in anderen Teilen des Landes und um $5/-$ S für schottische Abnehmer und für die Ausfuhr herab. Zu diesen Preisen kamen etwas bessere Abschlüsse zustande; aber auf seiten der Verbraucher bestand die allgemeine Neigung, die Ereignisse abzuwarten, bevor sie größere Aufträge anbrachten. Dies traf sowohl auf festländisches als auch auf britisches Rohisen zu. Die Herabsetzung gab, soweit der schottische Markt in Frage kommt, dem Festlandsrohisen fortgesetzt einen Vorsprung von $1/-$ oder $2/-$ S. Bekanntlich haben englische Verbraucher alte Verträge für bestimmte Zeit mit festländischen Werken laufen, so daß die wirkliche Marktlage einigermaßen schwierig zu bestimmen ist. Im allgemeinen bewahrte der britische Käufer gegenüber dem Festlandsrohisen Zurückhaltung, da nach ihrer Ansicht die Preise $1/-$ bis $1/6$ S unter den jetzigen Festlandspreisen liegen sollten. Festländisches Rohisen wurde zu $59/-$ bis $60/-$ S verkauft; aber gegen Ende des Monats ging die Neigung der Käufer dahin, nicht mehr als $58/6$ S fob zu bieten.

Das Geschäft auf dem Halbzeugmarkt war während des August flau, obwohl von britischen Verbrauchern ein oder zwei plötzliche Zwangskäufe zustande kamen. Es ist immer schwierig, über die Entwicklung des Marktes im August zu berichten, da die allgemeinen Bedingungen infolge der Ferienzeit nicht normal sind. Die britischen Stahlhersteller hielten ihre Nennpreise auf £ 6.10.— bis £ 6.15.— für Knüppel und £ 6.15.— bis £ 7.— für Feinblechbrammen. Diese Preise wurden jedoch von den Walliser Stahlwerken kaum innegehalten, die infolge der wenig bedeutenden Nachfrage der heimischen Weißblechwerke mit Schwierigkeiten zu kämpfen hatten, um ihre Unternehmungen ausreichend zu beschäftigen, und daher billige Aufträge in Knüppeln und Feinblechbrammen für Mittelengland und die Nordostküste ausführten. Eines der größten Südwaller Werke soll für Knüppel und Feinblechbrammen £ 5.10.— frei Werk genommen haben. Dies waren jedoch Ausnahmegeschäfte, die nur zu dem Zweck übernommen wurden, ein Walzprogramm aufzustellen. Die Lage auf dem Festlande gestaltete sich den ganzen Monat eigenartig. Im allgemeinen war es bekannt, daß die Festlandswerke schlecht mit Aufträgen versehen waren; aber zur gleichen Zeit machten sie Anstrengungen, ihre Preise zu halten, und im letzten Teil des Monats gelang es ihnen, diese um $1/-$ bis $1/6$ S zu erhöhen. Zu Beginn August kosteten vorgewalzte Blöcke £ 3.18.— fob, vierzöllige Knüppel £ 4.36 und zweizöllige £ 4.5.— fob. Feinblechbrammen wurden mit £ 4.76 verkauft, doch sollen in einigen Fällen Geschäfte zu £ 4.7.— angenommen worden sein. Der Preis für vorgewalzte Blöcke stellte sich Ende des Monats auf £ 3.19.— bis 4.—, für vierzöllige Knüppel auf £ 4.5.— und für zweizöllige auf £ 4.6.—. Feinblechbrammen stiegen ebenfalls auf £ 4.86 bis 4.9.—. Nach Walzdraht bestand während des ganzen Monats wenig Nachfrage; obschon das Syndikat an seinen Preisen von £ 5.10.— für Händler und £ 5.12.6 für Verbraucher festzuhalten beschloß, so erklärten doch die letzteren, daß es ihnen möglich sei, aus anderen Quellen um $2/6$ S billiger zu kaufen.

In Fertigerzeugnissen war die Marktlage schwankend, aber in mancher Beziehung etwas besser als bei den anderen Zweigen. Die offiziellen Preise der britischen Stahlhersteller blieben während des ganzen Monats unverändert. Stabeisen kostete £ 8.15.— im Inland und £ 8.26 bei der Ausfuhr, Winkeleisen entsprechend £ 7.12.6 und £ 7.2.6, T-Eisen £ 8.7.6 und £ 7.12.6, Träger £ 7.12.6 und £ 7.2.6, Schiffsbleche £ 8.2.6 und £ 7.12.6.

Ein beachtenswertes Ereignis war die Herabminderung der Röhrenpreise für den heimischen Markt durch die britischen Erzeugerwerke, die ihre Rabatte von $1/4$ auf 5 % erhöhten. Die fremden Röhrenhersteller folgten jedoch diesem Beispiel, so daß die Lage fast die gleiche ist wie vorher. Der Erfolg dieser Preisbewegung war, daß das Geschäft zeitweilig unterbunden wurde, da die meisten Käufer es vorzogen, abzuwarten, wie sich die Dinge weiter entwickeln würden. Den festländischen Werken gelang es, ihre Preise für Stabeisen, für das während des Monats eine ziemliche Nachfrage bestand, von £ 4.12.6 zu Anfang des Monats auf £ 4.15.— zu Ende August zu erhöhen. In anderen Sorten war die Festigkeit nicht sehr groß. Es herrschte eine geringe Nachfrage nach Trägern, die zum Monatsbeginn zu £ 4.12.— angeboten wurden und später schwierig zu £ 4.12.— für britische Normalabmessungen und zu £ 4.10.— für Normalprofile zu verkaufen waren. $3/16$ - bis $1/4$ -zölliges Rund- und Vierkanteseisen sank von £ 5.7.— zu Beginn des August auf £ 5.5.— zu Ende des Monats. In Weiß- und verzinkten Blechen änderten sich die Preise kaum. Weißbleche kosteten im August $18/4\frac{1}{2}$ S fob für die Normalkiste 20×14 , während verzinkte Bleche sich zu £ 14.— fob für 24-G-Wellbleche in Bündeln behaupteten. Ueber die Preisentwicklung im einzelnen unterrichtet Zahlentafel 1.

Rückvergütungen an Verbraucher britischen Stahles. — Am 1. September 1927 ist eine wichtige Maßnahme der britischen Stahlwerke in Kraft getreten, laut der an Verbraucher, die sich verpflichten, für eine bestimmte Zeit nur britischen Stahl zu verarbeiten, Rückvergütungen gezahlt werden¹⁾. Der Plan stellt einen Versuch der britischen Stahlwerke dar, den ausländischen Wettbewerb zu bekämpfen, und findet auf alle Stahlverbraucher in Großbritannien, Nordirland und dem Irischen Freistaat Anwendung. Er ist von fast sämtlichen Werken der Schwerindustrie unterzeichnet. Vorgesehen sind Rückvergütungen von $7/6$ S je t auf Träger zuzüglich weitere 5 S je t für je 100 t Normalabmessungen und von 5 S je t auf alle übrigen Fertigerzeugnisse. In diese sind Stahlbleche gewöhnlicher Güte von $3/16$ " und mehr für alle Zwecke einbezogen (einschließlich Schweiß- und Bördelqualität, aber keine Kesselbleche), ferner Formeisen gewöhnlicher Güte, wie Winkel, T-Eisen, U-Eisen, Wulstwinkel, Wulstprofile, Flachwulste, Z-Eisen, Rund-, Vierkant- und Sechskanteseisen von 3" und mehr, Flacheisen über 5" breit. An Händler sollen die Rückvergütungen nur gegeben werden, wenn sie Lager unterhalten und dann auch nur auf Ware vom Lager. Hat ein Verbraucher Ware von einem Händler gekauft und verlangt er Rückvergütung, so soll von ihm ein Bezugsnachweis mit Zeitangabe und Rechnungsnummer des Herstellers gefordert werden. Die Stahlwerke begründen ihr Vorgehen u. a. wie folgt: Die Schwerindustrie Großbritanniens hat fast ohne Ausnahme seit Kriegsende mit den größten Schwierigkeiten zu kämpfen, besonders mit dem ständig zunehmenden Druck des ausländischen Wettbewerbs; dieser hat seinerseits längere Arbeitszeit und niedrigere Löhne, findet die Unterstützung seiner Regierungen mit dem ausgesprochenen Zweck der Ausfuhrförderung und erfreut sich niedrigerer Eisenbahnfrachten, geringerer Soziallasten sowie niedrigerer Abgaben und Steuern. In Großbritannien ist dagegen die Gesamtbelastung der Stahlwerke gegen 1913 um 230 % gestiegen, was zur Folge hat, daß die Einfuhr an Eisen und Stahl in schnellem Wachsen begriffen ist. Hatte die Einfuhr 1923 einen Wert von 14 Mill. £, so betrug dieser 1924 22 Mill. £, 1925 24 Mill. £ und 1926

¹⁾ Vgl. Iron Coal Trades Rev. 115 (1927) S. 336 u. 337.

29 Mill. £; für 1927 rechnet man mit einer Einfuhr im Werte von 50 Mill. £. Eingeführt wurden z. B. im Monatsdurchschnitt:

	1913	1927
	t	t
Grobbleche	14 123	27 642
Formeisen	11 133	34 626
Träger	9 083	21 351

Beachtenswert ist auch der Umstand, daß gegenwärtig manche britische Stahlverbraucher ihre besten Aufträge, d. h. umfangreiche, leicht auszuführende Bestellungen, zu niedrigen Preisen an die Festlandswerke vergeben und den britischen Werken nur die schwierigeren Aufträge zuweisen, deren Ausführung mit vergleichsweise hohen Kosten verknüpft ist. Die Stahlwerke sind aber überzeugt davon, daß ihre Industrie eine der wichtigsten, wenn nicht überhaupt die wichtigste, Industrie des Landes ist und daß die unbedingte Notwendigkeit besteht, sie in gesundem Zustande und zugleich in einem Ausmaße zu erhalten, der die Bedürfnisbefriedigung des Landes verbürgt. Aus diesen Erwägungen heraus haben sie den mit beträchtlichen Opfern verbundenen Rückvergütungsplan aufgestellt, in der sicheren Erwartung, daß das Ergebnis den Erzeugern und den Verbrauchern von Stahl zum Vorteil gereicht.

Der Plan hat in England anscheinend nur laue Aufnahme gefunden, insbesondere bei den Verbrauchern und beim Großhandel. Die Verbraucher wollen sich nicht auf längere Zeit mit ihren Käufen festlegen, weisen auch darauf hin, daß die schwierige Lage der Stahlwerke auf andern als von diesen angegebenen Gründen beruhe, vornehmlich auf einer Ueberalterung der Anlagen und auf einer Uebersteigerung der Leistungsfähigkeit. Eine Rationalisierungspolitik sei daher wichtiger als eine Preispolitik. Die Fachpresse hält im allgemeinen mit ihrem Urteil zurück und begnügt sich mit einer Erläuterung des Planes. Eine eingehendere Stellungnahme finden wir in der Iron and Coal Trades Review. Sie hält den Plan für geeignet, den britischen Stahlwerken Aufträge beträchtlichen Umfanges zuzulenken. „Die höchste Vergütung, das muß beachtet werden, wird auf Träger gewährt, und eine Prüfung der Einfuhrzahlen läßt erkennen, welch großer Teil der gegenwärtig eingeführten Fertigerzeugnisse auf ausländische Träger entfällt. Diese werden augenblicklich zu etwa £ 5.17.6 je t geliefert, gegenüber einem Preise von £ 7.12.6 je t für britische Träger. Nur in seltenen Fällen werden ausschließlich oder hauptsächlich ausländische Träger verwendet, das Verhältnis dürfte vielmehr gewöhnlich sein: 75 % englische und 25 % ausländische Träger. Auf dieser Grundlage würden sich folgende Kosten ergeben:

3 t britische Träger	£ 22.17.6
1 t ausländische Träger	£ 5.17.6
	£ 28.15.0

Durchschnittliche Kosten £ 7.3.9 je t.

Bei Anwendung des Rückvergütungsverfahrens kann der gleiche britische Verbraucher britische Träger zu £ 7.— bis £ 7.5 je nach Größe des Auftrages kaufen. Daraus geht hervor, daß selbst bei Zugrundelegung der höheren Inlandspreise die Verwendung ausländischen Stahles keine Ersparnis bedeutet, wogegen bei voller Ausnutzung der Rückvergütung die Verwendung nur britischer Träger vorteilhaft ist. Bei Blechen und Formeisen ist allerdings die Rückvergütung geringer, und hier werden möglicherweise manche Werften mit dem Bezug ausländischer Ware fortfahren, aber das ist wiederum nicht einfach. Nur wenige Werften verbrauchen verhältnismäßig mehr ausländischen als inländischen Stahl. In Zukunft wird es heißen, alles oder nichts, da sie sonst um 5 S höhere Preise für den englischen Stahl, den sie benötigen, zahlen müssen.“ Aufmerksamkeit verdienen dann noch folgende Bemerkungen des englischen Fachblattes: „Im ganzen gesehen, tritt das neue Verfahren mit günstigen Erfolgsaussichten ins Leben. Es mag nicht allen Ansprüchen genügen, aber es stellt letzten Endes einen praktischen Weg zur Selbsthilfe dar. Ernste Gründe liegen für die Annahme vor, daß die wachsende Einfuhr von ausländischem Stahl zu Preisen erfolgt ist, die be-

trächtlich unter den Selbstkosten liegen, und es ist möglich, daß diese Politik der Unterbietung des britischen Stahls dem Wunsche entsprungen ist, die englischen Stahlwerke in die internationale Rohstahlgemeinschaft hineinzuzwingen. Denn sicherlich ist der Wirkungsgrad der Rohstahlgemeinschaft und damit ihr Fortbestehen gefährdet, solange Großbritannien sich den Angeboten der jetzigen Mitglieder gegenüber taub stellt. Doch wie dem auch sein mag, die britischen Stahlwerke ziehen es vor, sich ihre Unabhängigkeit zu bewahren. Sie haben den Schutz des heimischen Marktes durch Zollmauern entsprechend denen der Wettbewerbsländer abgelehnt, sondern haben sich, dem wilden Tiere gleich, das sich verteidigt, wenn es angegriffen wird, jetzt entschlossen, einen Schlag zu ihrer eigenen Verteidigung zu führen.“

United States Steel Corporation. — Der Auftragsbestand des Stahltrustes nahm im Juli 1927 um 90 188 t oder 2,9 % gegenüber dem Vormonat zu. Wie hoch sich die jeweils zu Buch stehenden unerledigten Auftragsmengen am Monatschlusse während der letzten Jahre bezifferten, ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	1925	1926	1927
	in t zu 1000 kg		
31. Januar	5 117 920	4 960 863	3 860 980
28. Februar	5 369 327	4 690 691	3 654 673
31. März	4 941 381	4 450 014	3 609 990
30. April	4 517 713	3 929 864	3 511 430
31. Mai	4 114 597	3 707 638	3 099 756
30. Juni	3 769 825	3 534 300	3 102 098
31. Juli	3 596 028	3 660 162	3 192 286
31. August	3 569 008	3 599 012	—
30. September	3 776 774	3 651 005	—
31. Oktober	4 174 930	3 742 600	—
30. November	4 655 088	3 868 366	—
31. Dezember	5 113 898	4 024 345	—

Buchbesprechungen.

Manuel des laboratoires sidérurgiques. Méthodes analytiques conventionnelles de la communauté Arbed Terres-Rouges. Publiées par la Commission des Laboratoires: J.-P. Arend [et a.]. Bruxelles (36, Rue Neuve) Office de Publicité, Anc. Et. J. Lebeque & Cie., Soc. coop. — Paris (VIe, 92, Rue Bonaparte) Dunod, Editeur, 1927. (VII, 310 p.) 8°. 6,60 schweiz. Fr. (oder £ 0.5.6; 1,60 S; 9,40 Pes.; 3,30 fl.)

Man darf es begrüßen, daß die Chemiker-Kommission der Arbed Terres-Rouges unter dem Vorsitz von Dr. J.-P. Arend ihre Analysenverfahren der Öffentlichkeit zugänglich macht. Auf diese Art und Weise wird ein gesunder Austausch gewonnener Erfahrungen angebahnt und eine eingehende Nachprüfung der üblichen Verfahren angeregt. Diese erstreckt sich nicht nur auf erreichbare analytische Genauigkeit, sondern auch, was ja für die Laboratorien der großen Stahlwerke ebenso wichtig ist, auf die Erzielung geringster Analysendauer, größter Einfachheit in der Durchführung der Verrichtungen und auf möglichste Kostenverringern. Gerade diesen letzten Punkt behandeln die Verfasser eingehend und stellen übersichtliche Kostenberechnungen der Einzelanalysen auf. Den Wert des Buches macht vor allem der Umstand aus, daß die zusammengestellten Verfahren in langjähriger Arbeit in den Laboratorien der „Arbed“ erprobt und angewandt und nur solche Bestimmungen aufgenommen worden sind, deren Einwandfreiheit feststand. Das Buch ist daher, wie im Vorwort ausgeführt wird, geeignet, die innere Organisation der Untersuchungsanstalten zu stärken, indem dem Laboranten eine zuverlässige Stütze geboten und dem Leiter des Laboratoriums mehr als bisher Gelegenheit gegeben wird, sich seinen eigentlichen Arbeiten, den wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen, zu widmen.

Der Inhalt des Buches zerfällt in eine große Reihe von Einzelabschnitten, deren erster sich äußerst eingehend mit der Probenahme von festen und flüssigen Stoffen befaßt. Die nächsten Abschnitte bringen Untersuchungen von Roheisen, Stählen, Ferrolegierungen,

Bronzen, Weißmetall u. ä., wobei neben den gebräuchlichen Einzelbestimmungen Schnellverfahren und vollständige Analysengänge aufgenommen worden sind. Neben einer Anzahl vereinfachter Bestimmungen (z. B. Siliziumbestimmung in Ferrolegierungen) sind insbesondere zu erwähnen die Ausarbeitung eines titrimetrischen Verfahrens zur Bestimmung von Nickel mit Hilfe von Zyankalium unter Verwendung von Jodkalium und Silbernitrat als Indikatoren und eine kolorimetrische Molybdänbestimmung. Die folgenden Abschnitte gehen auf die Untersuchungen von Schlacken, Erzen, Zuschlägen, feuerfesten Stoffen, Formsanden und Zementen ein, teilweise unter Berücksichtigung der Feststellung der physikalischen Eigenschaften. Die Verfasser schließen mit einer umfassenden Zusammenstellung der chemischen und physikalischen Prüfverfahren für Kesselspeisewasser, Teer, Schmieröl und Fett und endlich von festen und gasförmigen Brennstoffen.

P. Oberhoffer f.

Bauer, Fritz, Dr., Stuttgart: Die rechtliche Struktur der Truste. Ein Beitrag zur Organisation der wirtschaftlichen Zusammenschlüsse in Deutschland unter vergleichender Heranziehung der Trustformen in den Vereinigten Staaten von Amerika und Rußland. Mannheim, Berlin, Leipzig: J. Bensheimer 1927. (XI, 279 S.) 8°. 10 *R.M.*

(Wirtschaftsrechtliche Abhandlungen. Hrsg. von Prof. Dr. Karl Gailer, Mannheim/Heidelberg. H. 4.)

Als Doktorarbeit eine überaus beachtenswerte Leistung! Allerdings, wie die meisten Dissertationen, etwas doktrinar. Der Stoff ist an sich erschöpfend behandelt. Leider vermißt man fast ganz die praktische Anwendung der gefundenen Ergebnisse durch morphologische Vergleichung bekannter deutscher und ausländischer Trust- und Kartellgebilde. Die Arbeit würde dadurch für den Praktiker an Wert bedeutend gewinnen.

Es ist wohl zuviel gesagt, wenn Verfasser feststellt, daß es zwar keinen Rechtsbegriff des Trustes, wohl aber bereits einen Begriff des Trustes in juristischer Fassung gäbe. Eine allgemein befriedigende Erklärung ist be-

kanntlich noch nicht gefunden. Der Verfasser bemüht sich, nach kritischer Betrachtung der hauptsächlichsten Begriffs-erklärungen eine neue zu geben. Ein schwieriges Gebiet! Bauers Darlegungen sind hier nicht besonders überzeugend. Mir scheint die *Haußmannsche Erklärung*¹⁾ des Begriffes des Trustes und Kartells noch immer die beste zu sein.

Erfreulicherweise hat Bauer seine Ausführungen auch auf das Gebiet des Steuerrechts ausgedehnt. Gerade hier vermißt man aber schmerzlich die praktische Auswertung an Hand bekannter Fälle. Dabei hat doch die neuzeitliche Vertrustung zu einem guten Teil ihren Grund in steuerlichen Erwägungen (Umsatz- und Vermögenssteuer, Aufbringungslast, Schachtelprivileg auch bei der Körperschaftssteuer).

Beachtenswert sind die Hinweise auf die Geschichte der Kartelle und Truste, besonders in der angelsächsischen Welt. Diese Zusammenstellung ist zu begrüßen.

Das Buch schließt mit einer Betrachtung der Staats- und gemischtwirtschaftlichen Truste, insbesondere der russischen Staatstruste und der deutschen Reichsbahngesellschaft. Der Verfasser meint, daß es ein Wirtschaftsrecht nur in Deutschland und Rußland gäbe. Das scheint mir nicht richtig zu sein. Die Antitrustgesetzgebung der Vereinigten Staaten ist doch als ausgesprochene Wirtschaftsgesetzgebung anzusehen!

Der Verfasser bedauert selbst, daß er das kurz vor Herausgabe seines Buches erschienene Werk von Richard Rosendorff: „Die rechtliche Organisation der Konzerne“²⁾ nicht habe berücksichtigen können. Das ist in der Tat bedauerlich. Auch bei der gegenüber Rosendorff gebotenen kritischen Einstellung läßt sich sagen, daß sein Werk dem Praktiker immerhin mehr bietet.

Bauers Buch bedeutet auf jeden Fall eine wertvolle Bereicherung unseres wirtschaftsrechtlichen Schrifttums.

Dr. M. Niemeyer.

¹⁾ Fritz Haußmann: Grundlegung des Rechts der Unternehmens-Zusammenfassungen. (Mannheim: J. Bensheimer 1927.)

²⁾ Berlin: Industrieverlag Spaeth & Linde 1927.

Vereins-Nachrichten.

Archiv für das Eisenhüttenwesen.

Vor einigen Tagen ist Heft 3 des als Ergänzung zu „Stahl und Eisen“ dienenden „Archivs für das Eisenhüttenwesen“¹⁾ versandt worden. Der Bezugspreis des monatlich erscheinenden „Archivs“ beträgt jährlich postfrei 50 *R.M.*, für Mitglieder des Vereins deutscher Eisenhüttenleute 20 *R.M.* Bestellungen werden an den Verlag Stahllesen m. b. H., Düsseldorf, Schließfach 664, erbeten.

Der Inhalt des dritten Heftes besteht aus folgenden Fachberichten:

Gruppe A. Dr.-Ing. G. Bulle, Düsseldorf: Wirtschaftliche Bewertung des Einsatzes, der Roh-eisensorte und der Betriebsbedingungen im Hochofenbetrieb. Ber. Hochofenaussch. V. d. Eisenh. Nr. 85. (16 S.)

Professor H. Burchartz u. Dipl.-Ing. G. Saenger, Berlin: Versuche mit Hochofenstüchschlacke als Gleisbettungstoff. Ber. Schlackenaussch. V. d. Eisenh. Nr. 8. (10 S.)

Gruppe B. Dr.-Ing. Hugo Bansen, Rheinhausen: Berechnung des Druckabfalls in Gasleitungen und gemauerten Kanälen. Ber. Stahlw.-Aussch. V. d. Eisenh. Nr. 129. (6 S.)

Gruppe C. Direktor Dr.-Ing. Norbert Metz, Luxemburg: Experimentelle Untersuchungen über den Materialfluß beim Walzen. Ber. Walzw.-Aussch. V. d. Eisenh. Nr. 51. (12 S. u. 3 Tafeln.)

Gruppe D. Dr.-Ing. G. Bulle, Düsseldorf: Elektrowärme in der Eisenindustrie. Teil I: Anwendungsgebiete. Ber. Wärmestelle V. d. Eisenh. Nr. 103. (20 S.)

Gruppe E. Dr.-Ing. E. H. Schulz u. Dr.-Ing. W. Hülsebruch, Dortmund: Ueber die Randentkohlung von Kohlenstoffstählen. Ber. Werkstoffaussch. V. d. Eisenh. Nr. 111. (16 S.)

Professor Dr. Bernhard Neumann, Breslau: Römischer Damaststahl. Ber. Werkstoffaussch. V. d. Eisenh. Nr. 112. (4 S. u. 2 Tafeln.)

* * *

Des weiteren sind folgende Arbeiten aus den Fach-ausschüssen erschienen:

Chefchemiker H. Kinder, Duisburg-Meiderich: Richtlinien zur Bestimmung des Raummetergewichtes von Hochofenkoks. Ber. Chem.-Aussch. V. d. Eisenh. Nr. 53 (1927)²⁾.

Dipl.-Ing. C. Turk, Völklingen (Saar): Walzenlagerung. Ber. Walzw.-Aussch. V. d. Eisenh. Nr. 52 (1927)³⁾.

A. Hülsewig, Hamm i. W.: Holzlager bei Walzwerken. Ber. Walzw.-Aussch. V. d. Eisenh. Nr. 53 (1927)⁴⁾.

Dr.-Ing. E. Cords, Peine: Untersuchungen über die Wirtschaftlichkeit verschiedener Walzwerk-lager. Ber. Walzw.-Aussch. V. d. Eisenh. Nr. 54 (1927)⁵⁾.

Sonderdrucke sind durch den Verlag Stahllesen m. b. H., Düsseldorf, zu beziehen.

²⁾ Vgl. St. u. E. 47 (1927) S. 1446/8.

³⁾ Vgl. St. u. E. 47 (1927) S. 1437/43.

⁴⁾ Vgl. St. u. E. 47 (1927) S. 1483/5.

⁵⁾ Vgl. St. u. E. 47 (1927) S. 1486/9.

¹⁾ Vgl. St. u. E. 47 (1927) S. 1388.