

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 13.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nchl., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Albert Neuburger: Die Fortschritte der Elektrometallurgie des Eisens während des Jahres 1904 481.

W. Merckens: Die Natur der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Bromsilbergelatine 489.

Georg Lockemann: Über die katalytische Zersetzung von Arsenwasserstoff 491.

A. Gutbier: Die gewichtsanalytische Bestimmung der Salpetersäure mittels „Nitron“ nach M. Busch 494.

Sitzungsberichte:

Deutscher Verein für Ton-, Zement- und Kalkindustrie: — Verein deutscher Verblendstein- und Terrakotten-Fabrikanten 499; — Sektion der Dachziegelfabrikanten 500.

Referate:

Pharmazeutische Chemie 500; — Apparate und Maschinen 501; — Brennstoffe; feste, flüssige und gasförmige 502; — Gärungsgewerbe 504; — Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid 510; — Ätherische Öle und Riechstoffe 514.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Der Außenhandel Österreich-Ungarns in Waren der chemischen Industrie im Jahre 1904 514; — Die Standard Oil Co. in Kansas 517; — Der Stahltrust 518; — Die Marktlage des Chroms; — Belgiens Außenhandel im Jahre 1904; — Handelsnotizen 519; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher; Bücherbesprechungen 521; — Patentlisten 525.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Mittelfranken: Prof. Dr. C. Paal: Über kolloidalen Palladiumwasserstoff; — Die Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium 527; — Dr. Gutbier: Atomgewicht des Wismuts; — Bezirksverein an der Saar; — Bezirksverein Belgien; — Hauptversammlung 1905 528.

Die Fortschritte der Elektrometallurgie des Eisens während des Jahres 1904.

VON ALBERT NEUBURGER-Berlin.

(Eingeg. d. S. 2. 1905.)

Das Jahr 1904 ist für die Elektrometallurgie des Eisens ein bedeutsames gewesen; aber nicht etwa deshalb, weil besonders viele neue Anlagen geschaffen worden wären, ihre Zahl hielt sich vielmehr in mäßigen Grenzen. Die Bedeutung des vergangenen Jahres gründet sich auf eine Reihe anderer Tatsachen, unter denen in erstere Linie die zu erwähnen ist, daß über viele Verfahren, bezüglich deren Ökonomie man bisher lediglich entweder auf theoretische Berechnungen oder auf die nicht immer ganz unanzweifelbaren Angaben der Erfinder selbst angewiesen war, in einwandsfreier Weise Klarheit geschaffen wurde.

Es geschah dies durch eine von der kanadischen Regierung ernannte und mit dem Studium der Verhältnisse betraute Kommission, die die hauptsächlichsten Werke bereiste. Ihr Bericht, der eine wertvolle Ergänzung zu den von uns bereits in einer früheren Abhandlung erwähnten Unter-

suchungen Goldschmidts¹⁾ bildet, liegt nunmehr in voller Ausführlichkeit in Form eines stattlichen Buches vor. Wir werden auf denselben, soweit er nicht in dem Referate in dieser Z. 1905, 332 f. bereits Erwähnung gefunden hat, im Verlaufe der nachfolgenden Betrachtungen noch öfters zurückkommen. Eine weitere Bedeutung des vergangenen Jahres liegt darin, daß wieder eine Anzahl neuer Verfahren geschaffen wurde, deren Details zeigen, daß man sich die in bereits bestehenden Anlagen gesammelten Erfahrungen zu Nutze zu machen weiß. Hierzu kommt ferner eine Reihe wichtiger geschäftlicher Transaktionen, die insbesondere für Deutschland insofern bedeutsam sind, als durch sie auch in unserem engeren Heimatlande nunmehr die ersten Anlagen zur Gewinnung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege entstehen werden. Als letzten Punkt möchten wir noch erwähnen, daß die Gewinnung von Eisen auch auf elektrolytischem, also nassem Wege versucht und in technisch befriedigender Weise durchgeführt worden ist. Daß das Verfahren allerdings vorerst noch lange keine Aus-

¹⁾ Diese Z. 1904, 108.

sicht hat, auch nur im entferntesten eine Rentabilität zu versprechen, und daß es nur für bestimmte ganz eng umgrenzte Zwecke wird Verwendung finden können, werden wir bei Besprechung desselben noch eingehend zeigen.

Wir wollen nun zunächst die neuen Ver-

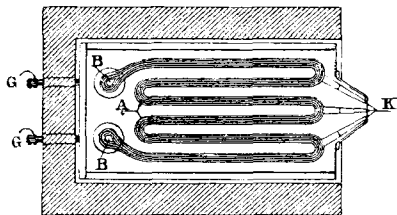


Fig. 1.

fahren betrachten und hieran anschließend das zusammenstellen, was über die in dieser Zeitschrift bereits früher besprochenen²⁾ noch bekannt geworden ist.

Unter den neuen Verfahren interessiert in erster Linie

das Ginsche³⁾ Verfahren,

weil es das einzige ist, das in Deutschland in einer kleiner Versuchsanlage zuerst ausgeübt wurde. Die Versuche haben zu dem Ergebnis geführt, daß sich eine Gesellschaft, die „Deutschen elektrischen Stahlwerke Werdohl“ G. m. b. H. mit einem Stammkapital von 50 000 M. bildete, die beabsichtigt, dieses Verfahren zu erwerben und weiter zu verwerten. Eine größere Versuchsanlage soll sich in Plettenberg in Westfalen im Bau befinden.

Über sein Verfahren hat Gin bereits im Jahre 1903 auf dem V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin einige geheimnisvolle Andeutungen gemacht, indem er zunächst darauf hinwies, daß angeblich alle jetzigen Verfahren für die elektrische Stahlerzeugung an großen Nach-

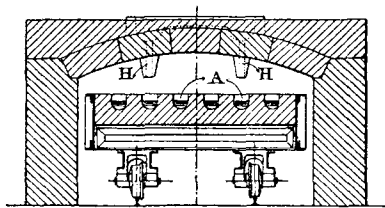


Fig. 2.

teilen litten, unter denen die Verwendung von Kohlenelektroden obenan stehe, die in außerordentlich hohem Maße verschleißt würden, da die Reduktion der Bestandteile der Schlackendecke weniger durch die im

Metall enthaltene oder demselben zuge-mengte Kohle als vielmehr auf Kosten der Elektroden bewirkt werde. Aber auch die Öfen, die ohne Verwendung von Kohlenelektroden arbeiten, wie z. B. der Kjellinsche⁴⁾, seien unrationell im Betriebe, da bei ihnen eine große magnetische Verstreu-

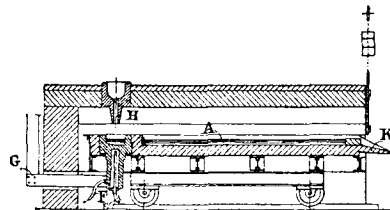


Fig. 3.

ung auftrete und da deshalb die Ausnützung der elektrischen Energie nur eine schlechte sei. Er habe deshalb einen Ofen konstruiert, der ohne alle Kohlenelektroden und auch ohne die Verwendung von Schlacken als Verhütungsmittel der Kohlung de Laval-sches Prinzip arbeite.

Dies klingt sehr vielversprechend, und in der Tat unterscheidet sich der Ofen, der inzwischen der Öffentlichkeit nicht mehr länger vorenthalten worden ist, fundamental von den bisherigen Konstruktionen. Allerdings ist es kein Ofen zur Eisenerzeugung, sondern lediglich ein solcher zur Raffination von flüssigem Roheisen und zur Überführung desselben, eventuell unter Erzzugabe, in Stahl.

Der Ginsche (Fig. 1—4) Ofen besteht aus einem Kanale von großer Länge und geringem Querschnitt, also einem Kanale, wie ihn, wenn auch nicht ganz so lang, bereits Kjellin angewendet hat. Der Kanal A ist in mehrfachen Windungen in einer Bettung von feuerfestem Mauerwerke

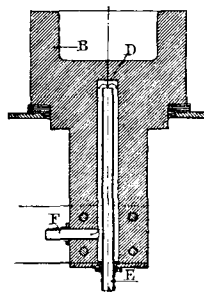


Fig. 4.

ausgespart und endigt in zwei große Stahlblöcke B, die durch in ihrem Inneren angebrachte Wasserkühlung am Schmelzen verhindert werden. Sie dienen zur Zuführung des Stromes, der bei G ein- und austritt. Fig. 4 zeigt die Art und Weise, wie die Wasserkühlung der Blöcke B ausgestaltet ist; sie ist übrigens auch aus Fig. 3 ersichtlich. Die ganze hier beschriebene Anordnung ist auf einer Art von kleinem Lowrywagen montiert, der auf Schienen läuft, und der, sobald der Prozeß in Gang gesetzt wer-

²⁾ Diese Z. 1904, 104 ff.

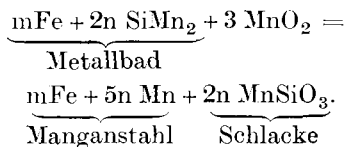
³⁾ Elektrochem. Z. XI, 3, 67. Electrochemist and Metallurgist 1904, 22, 573. L'éclairage électrique 1904, 48. Patente: D. R. P. 148 253, Franz. Pat. 263 783.

⁴⁾ Diese Z. 1904, 32.

den soll, unter ein Gewölbe (s. Fig. 2 und 3) gefahren wird, das den Zweck hat, die Wärmeausstrahlung zu verhindern. Das Roheisen wird durch die im Gewölbe angebrachten Einfüllöffnungen H eingegossen; ferner sind in der Stirnwand des Gewölbes die Stromzuführungsschienen G angebracht. Der durch diese zugeführte Strom findet in den großen Metallblöcken B keinen oder nur geringen Widerstand und erhitzt sie daher nicht sehr stark; hingegen wirkt der lange und schmale mit Roheisen gefüllte Kanal als Widerstand, und es tritt infolgedessen Erhitzung und Läuterung des Eisens ein. Sehr treffend hat G in seinen Ofen mit einer elektrischen Glühlampe verglichen, deren Faden anstatt aus Kohle aus geschmolzenem Metall besteht.

In dem Ofen soll sowohl der Schrottprozeß, wie auch der Erzprozeß durchführbar sei. Der letztere wird in der Weise ausgeführt, daß zu dem Roheisen, wenn es die nötige Temperatur erlangt hat, Erz zugesetzt wird. Es tritt dann ein leichtes Aufkochen ein, das allmählich wieder nachläßt, und während dessen das Erscheinen kleiner blauer Flammen auf der Oberfläche des Bades von dem Verbrennen des Kohlenstoffs Kunde gibt. Sind diese Flammen verschwunden, so wird eine neue Menge Erz zugegeben, wobei dieselben Erscheinungen, allerdings in schwächerer Masse, auftreten; es wird dann in dieser Weise so lange fortgefahren, bis die Kleinheit der blauen Flammen anzeigt, daß eine weitere Entkohlung nicht mehr durchführbar ist. Dies ist der Zeitpunkt, wo Testproben entnommen werden, und wo, wenn es sich als nötig erweist, Spiegeleisen oder Ferromangan zugegeben wird. Die ganze Oxydation des Kohlenstoffs vollzieht sich also ohne Luftzutritt und lediglich durch den Sauerstoff des oxydischen Eisenerzes. Infolgedessen ist die Menge, die bei jeder Charge reduziert werden kann, beschränkt. Die zur Entphosphorung und Entschwefelung dienenden Materialien können jederzeit, sobald das Metall sich in gutem Schmelzfluß befindet, zugegeben werden: also sowohl vor, als während, sowie nach der Entkohlung. Die Schlacke wird mittels einer eisernen Krücke durch einen vor dem Ofen stehenden Arbeiter entfernt. Das fertige Metall wird bei K abgezogen.

In diesem Ofen will G in auch Spezialstahl in der Weise darstellen, wie dies in dem französischen Patent Nr. 316 111 beschrieben ist. Die Oxydation des Siliciums soll dabei durch Mangansuperoxyd nach folgender Formel stattfinden:



Das Material für den Ofen besteht aus reichem Bauxit oder Chromeisenstein.

Zur Verarbeitung eines Eisens von folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	3,60%
Silicium	1,68%
Mangan	1,10%
Phosphor	1,62%

wendet G in die nachstehende Charge an:

Roheisen, resp. Eisenschrott .	924 kg
Eisenerz (mit 75% Eisenoxyd)	320 kg
Kalk	56 kg

Die Kosten seines Verfahrens berechnet G in in langen theoretischen Ausführungen, auf Grund deren er zum Schlusse zu dem Resultate kommt, daß sich die Gesteungskosten der Tonne elektrisch hergestellten Stahls bei einer Jahresproduktion von 30 000 Tonnen sowohl beim Schrottprozeß, wie beim gemischten Erzprozeß auf etwa 62 M stellen würden. Leider ist diese Berechnung eben nur eine theoretische, und die im Bau befindliche Anlage zu Plettenberg, in der 1200 Pferdestärken für den Prozeß ausgenützt werden sollen, muß erst zeigen, ob das Exempel richtig ist. Der Bericht der kanadischen Kommission gibt leider auch keine ausführlichen Daten, da es ihr nicht möglich war, Studien an einer größeren betriebsfertigen Anlage zu machen. Da aber die Widerstandserhitzung bekanntlich im allgemeinen teurer ist, als die Lichtbogenerhitzung, so wird auch hier wohl keine Ausnahme von der Regel statthaben, und der billige Preis, den G in errechnet, findet wohl dadurch seine Erklärung, daß er auf Verwendung heißen Einsatzes direkt vom Hochofen in den G in'schen Raffinationsofen basiert ist.

Ein weiteres im Laufe des Jahres 1904 bekannt gewordenes Verfahren ist das Charles Grange'sche Verfahren⁵⁾.

Dasselbe hat mit dem sogleich zu besprechenden Verfahren von Gérard das gemein, daß zunächst in einem ersten Prozeß Eisenschwamm gebildet wird, der dann in einem Raffinationsprozeß in Stahl umgewandelt wird. Während Gérard den Prozeß in zwei Öfen vornimmt, behauptet Grange mit einem einzigen Ofen auszukommen. In Wirklichkeit liegt aber auch hier ein Zweiofensystem vor, bei dem nur

⁵⁾ Elektrochem. Z. X, 10, 238. D. R. P. 139 097.

die beiden Öfen durch ein gemeinsames Mauerwerk umschlossen sind.

Eine Anlage von *Grange* befindet sich in Aiguebelle in Frankreich im Bau. Der in ihr zur Aufstellung gelangende Ofen ist folgendermaßen konstruiert: in einem in Fig. 5 nicht wiedergegebenen und keine besonders interessierenden Konstruktionsmomente aufweisenden hohen Schachtofen, wird aus den Erzen unter Verwendung von reduzierenden Generatorgasen Eisenschwamm erzeugt. Der Schachtofen mündet in den in Fig. 5 sichtbaren schrägen Kanal *p*, der mit einer Öffnung versehen ist, durch die man einen Schieber oder dgl. einführen kann, um den reduzierten Eisenschwamm in den Schmelzofen hinab zu befördern. Dieser Schmelzofen, den, wie wir bereits erwähnten, *Grange* als eine Einheit ausgibt, während er in Wirklichkeit ein Zweiofensystem darstellt, schließt sich unten direkt

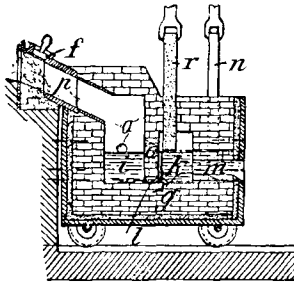


Fig. 5.

an den Schachtofen an. Er besteht aus einem von feuerfestem Mauerwerk *g* umschlossenen Schmelzraum, der durch eine Zwischenwand *G* in zwei Kammern *i* und *k* geteilt ist, die durch eine unterhalb der Zwischenwand befindliche schmale Öffnung *l* miteinander in Verbindung stehen. Die Zwischenwand hat den Zweck, zu vermeiden, daß die Schlacken mit der Kohlenelektrode *r* in Berührung kommen, da sonst die Arbeitsleistung infolge der schlechten Leitfähigkeit der Schlacken verringert und das Verfahren infolge erhöhten Stromkonsums verteuert werden würde. Sie hat aber auch den weiteren Zweck, beim Abstechen des Metalls keine Luft zu dem reduzierten Eisenerz gelangen zu lassen. Um dies zu erreichen, wird die Abstichöffnung *m* etwas oberhalb der Oberkante der Öffnung *l* angeordnet, so daß beim Abstechen stets Metall in der Öffnung *l* bleibt.

Von den durch die Scheidewand entstandenen beiden Kammern ist die dem Schachtofen zunächst liegende, also die Kammer *i*, durch den Kanal *p* mit demselben verbunden. Sie stellt insofern einen

Ofen dar, als sich in ihr unter dem Einfluß der durch das Metallbad weitergeleiteten Hitze, die in der benachbarten Kammer *k* infolge der durch den Lichtbogen eingeleiteten Reaktion entwickelt, der letzte Teil des Schlackenbildungsprozesses vollzieht, so daß nach der Kammer *k* nur solches Material gelangen kann, das keine am Schlackenbildungsprozeß beteiligten Stoffe mehr enthält. In dieser ersten Kammer, resp. dem ersten Ofen *i* befindet sich auch die Abstichöffnung *o* für die Schlacke. Die Kammer, resp. der Ofen *k* hingegen ist der eigentliche elektrische Teil der Anordnung. Durch sein Mauerwerk geht außer der Kohlenelektrode *r* auch noch ein Eisenstück *n* hindurch, das ebenfalls als elektrischer Leiter dient, und das während des Schmelzens beständig mit dem Metall in Berührung steht.

Der Betrieb mit diesem Ofen gestaltet sich folgendermaßen: es wird zunächst die Kammer *i* mit reduziertem Erz, also Eisenschwamm aus dem Schachtofen, beschickt, und ebenso wird auch die Kammer *k* bis zur richtigen Höhe mit Eisenschrott beschickt; hierauf läßt man das Eisenstück *n* so weit nieder, daß es mit dem Eisenschrott in Berührung kommt, worauf man auch die Kohlenelektrode *r* so weit senkt, daß ein Lichtbogen entsteht. Unter der Hitze dieses Bogens schmilzt zunächst das Eisen in *k* und hierauf, nachdem durch das geschmolzene Eisen die Wärmeleitende Verbindung mit *i* hergestellt ist, auch der Eisenschwamm in dieser Kammer. Hier tritt nun sofort die Schlackenbildung ein, und die fertige, oben auf schwimmende Schlacke wird bei *o* abgelassen. Nunmehr, nachdem so der Prozeß eingeleitet ist, läßt man in demselben Maße, wie bei *m* fertiges Eisen abgestochen wird, durch *p* neues Material zufließen, und der Prozeß geht nun kontinuierlich weiter. Ein Schachtofen versorgt immer mehrere an seinem unteren Teile angebrachte derartiger Raffinieröfen mit Material. Diese sind auf Schienen angebracht, so daß sie zur ununterbrochenen Aufnahme neuer Beschickung in dem Maße, wie der Abstich erfolgt, an den Schachtofen herangefahren werden können. In dem Ofen lassen sich auch Spezialstähle, wie Chromstahl, Nickelstahl usw. in der Weise darstellen, daß man in die Kammer *k* die entsprechenden Mengen von Chrom oder Nickel bringt, die sich dann ohne weiteres mit dem Eisenmetall legieren.

Es ist wohl anzunehmen, daß auch in *k* noch eine geringe Schlackenbildung stattfindet, so daß zwischen dem Metalle und dem unteren Teil der Kohlenelektrode *r* eine dünne trennende Schlackenschicht sich vor-

findet, die eine Kohlenaufnahme von dieser Elektrode aus vermindert. Der ganze Ofen sieht danach aus, als ob er ebenfalls dazu bestimmt wäre, nach dem de Lavalschen Prinzip⁶⁾ zu arbeiten.

Das G é r a r d s c h e V e r f a h r e n⁷⁾.

Dieses Verfahren ist Eigentum des „Syndicat de l'acier Gerard“ (Société civile d'étude) in Paris, das ebenfalls im Begriffe steht, eine Versuchsanlage in Savoyen zu bauen. Das Verfahren erinnert insofern an dasjenige von H a r m e t⁸⁾, als auch bei ihm eine möglichst intensive Wärmeausnutzung dadurch zu erzielen gesucht wird, daß die heißen Abgase einen geschlossenen Kreislauf im Ofensystem vollenden. Während aber beim H a r m e t s c h e n Verfahren die der Gicht des Reduktionsofens entströmenden Gase in den unteren Teil des Schmelzofens geleitet werden, hat G é r a r d dieses System noch weiter ausgebildet, indem er die Gase aus dem Reduktionsofen in den Schmelzofen und umgekehrt wieder die aus dem Schmelz-, resp. Schachtofen in den Reduktionsofen leitet. Es ist so in der Tat eine Art der Ausnutzung dieser Gase geschaffen, die an Vollkommenheit nichts zu wünschen übrig läßt.

Der Ofen (Fig. 6) besteht aus einem Schachtofen a und einem Raffinierofen e. Der Schachtofen ist in der üblichen Weise mit einer Gichtungsvorrichtung p, c versehen, die den Zweck hat, das Gichten unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt zu ermöglichen. Die Form des Schachtofens gleicht fast vollkommen der des gewöhnlichen Hochofens; am Rastansatz befinden sich die Elektroden d, d₁. Verschiedenheiten baulicher Art gegenüber dem Hochofen treten erst unterhalb des Rastansatzes auf, wo der Herd des Hochofens durch einen schmalen Kanal f ersetzt ist, der nach dem Raffinierofen e hinführt. In ähnlicher Weise, wie bei dem ebenbesprochenen Ofen von G r a n g e findet durch einen Mauereinsatz die Zurückhaltung der Schlacke statt, die beim Überlauf g abfließt. Außer durch den Kanal f steht der Schachtofen noch durch die in der Rast angebrachten Öffnungen i, sowie durch das Rohr h mit dem Raffinierofen in Verbindung. Dieses Rohr h ist mit einem Absperrschieber k, sowie mit einer Dampfzuleitung l versehen, von denen der erstere zur Regulierung und eventuellen gänzlichen Absperrung der Gasmenge, die Dampfzuleitung zum Anreichern des Gases mit Wasser dient.

Die gegenüber den Öffnungen i angebrachte Schieberöffnung m ermöglicht das Reinigen der Rast. Am Raffinierofen ist ein Gas-generator n angeordnet, der durch einen Absperrschieber o verschlossen werden kann. Durch p kann erhitzte Luft zugeführt, und bei q können überschüssige Gase abgeführt werden. Wenn wir noch hinzufügen, daß im Raffinierofen die negative Elektrode r an der Sohle im unteren Teil des Kanals f, und die positive Elektrode r₁ an der Ofendecke so angebracht ist, daß sie mittels der Einstellvorrichtung s in das flüssige Metall eingetaucht werden kann, so ist das Prinzip des Ofens wohl ohne weiteres klar, und wir können uns darauf beschränken, den Gang eines Prozesses in aller Kürze anzugeben.

Das vorbereitete Erz wird in den Schacht-

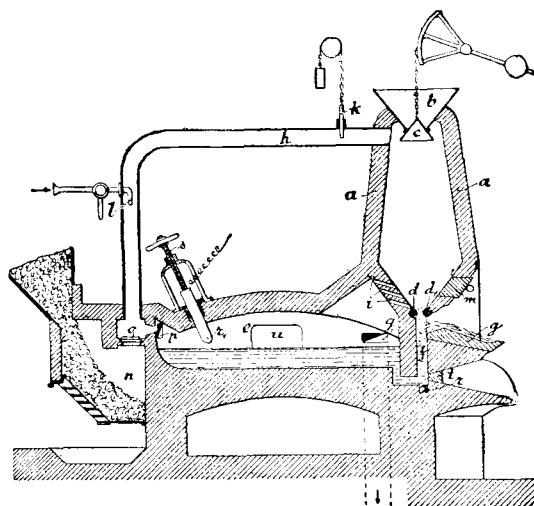


Fig. 6.

ofen gegeben und dort zu Eisenschwamm reduziert. Der Kreislauf der Gase wird dadurch eingeleitet, daß man zunächst Gas vom Generator aus eintreten läßt, den man aber dann, sobald der Prozeß im Gange ist, wieder absperrt. Die Schachtofengase treten nun unter der Einwirkung des aus l ausströmenden Dampfstrahls in den Raffinierofen, werden dort mit Luft verbrannt und ziehen durch i in den Schachtofen, von wo der Kreislauf von neuem beginnt. Die in der Rast des Schachtofens angebrachten Elektroden sollen das Metall nur schmelzen; zu diesem Zwecke hat der verwendete Strom eine niedrige Spannung und eine hohe Stromstärke. Das geschmolzene Metall läuft in den Raffinierofen und wird dort in bekannter Weise raffiniert. Während des Raffinationsprozesses kann der Schachtofen außer Betrieb gesetzt und die Gichtgasleitung abgesperrt werden. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens soll darin liegen, daß infolge der eigenartigen Anordnung der

⁶⁾ Diese Z. 1904, 110.

⁷⁾ Elektrochem. Z. XI, 6, 132. D. R. P. 147 326.

⁸⁾ Diese Z. 1904, 129.

Elektroden ein starkes Aufwallen und Durchrühren (Puddeln) des Metalls stattfindet, wobei zahlreiche Tropfen in die Höhe geschleudert werden, die dadurch in innige Berührung mit dem den Ofenraum erfüllenden Gas kommen; hierdurch findet eine kräftige Reduktion statt, die in kürzester Zeit vollendet ist. Auch hier soll, ähnlich wie beim Prozeß *Grange*, ein Schachtofen immer mehrere Raffinieröfen versorgen, die um ihn herum angeordnet sind.

Wenn wir von dem Kreisprozeß der Gase absehen, so zeigt sich, daß in der Tat eine große Ähnlichkeit zwischen den Prozessen *Grange* und *Gérard* besteht.

Die beiden nun zu besprechenden Verfahren haben den Endzweck, vor allem die Kohlenaufnahme aus den Elektroden zu verhindern. Bei dem

Petersson'schen Verfahren in Alby (Schweden)⁹⁾

wird zunächst in ähnlicher Weise, wie bei den Verfahren von *Grange* und *Gérard*, in einem Schachtofen Eisenerz durch überhitztes Kohlenoxydgas in Eisenschwamm umgewandelt, wobei die Gase einen ähnlichen Kreislauf durchmachen, wie bei dem *Gérard'schen* Verfahren. Der wesentliche Unterschied liegt nur darin, daß die Gase, um sie möglichst stark zu überhitzen, im Reduktionsofen so geführt werden, daß sie durch den zwischen den Elektroden spielenden Flammenbogen hindurchstreichen müssen, so daß sie von dieser Hitze aufnehmen. Ob das Verfahren als ein ökonomisches bezeichnet werden kann, da doch hierbei die Umgebung des Flamm Bogens eine entsprechende Abkühlung erfährt, mag dahingestellt bleiben.

Das Siemens & Halske'sche Ver- fahren.

beruht auf ähnlichen Prinzipien, wie wir sie bereits beim *de Lavalschen* angegeben haben, und unterscheidet sich von den Verfahren, die die *de Lavalsche* Methode wieder aufgenommen haben, also von dem *Heroult'schen*, dem *Keller'schen*, dem *Harmetschen*¹¹⁾ usw. wesentlich dadurch, daß man die Schlackenbildung nicht in der Weise vor sich gehen läßt, wie dies bei den bisher betrachteten Prozessen unter Zusatz der üblichen Schlackenbildungsmaterialien der Fall ist, sondern daß man durch Beimengung bestimmter Stoffe eine möglichst gut leitende Schlacke zu erhalten sucht, so daß der Stromkonsum in-

folge des geringen Widerstandes in der Schlacke ein möglichst geringer wird. Das Verfahren soll sich ebensowohl zur Darstellung von Nickel, wie von Eisen eignen. Es geht von der bekannten Tatsache aus, daß man die Berührung von Kohle und Metall und damit die Kohlunng des letzteren dadurch vermeiden kann, daß man über der Metallschicht eine 2 cm dicke Schlackenschicht anordnet, die — und hierin beruht nun der Unterschied dieses Verfahrens von den bereits bekannten — während der Reduktion in sehr zähem oder erstarrtem Zustande bleibt, und bei den in Betracht kommenden Temperaturen den Strom gut leitet. Es hat sich gezeigt, daß eine solche Schlacke, die in der Hitze sehr widerstandsfähig ist, am besten aus Magnesiumoxyd gebildet wird. Da sie selbst aber den Strom zu schlecht leitet, so vermennt man sie mit einem anderen bei höherer Temperatur gut leitenden und dabei hitzebeständigen Körper, wie z. B. Flußspat, Titan-dioxyd oder Titanmonoxyd usw.

Der Prozeß wird in der Weise durchgeführt, daß man zunächst aus den Materialien eine Bodenschlacke herstellt, die man dann bis zur Rotglut erkalten läßt. Nun beginnt man mit der Reduktion des Metalls, wobei die erneute Bildung einer Schlacke und zwar einer leichtflüssigen eintritt, die aufsteigt und auf der Metalloberfläche schwimmt.

Das zu reduzierende Metall befindet sich also zwischen zwei Schlackenschichten, von denen die eine es von der Anode, und die die andere von der Kathode trennt. Es kann also weder aus der einen, noch aus der anderen Kohlenstoff aufnehmen. Das Verfahren muß als einfach und gut erdacht bezeichnet werden; es ist jedenfalls geeignet, bedeutende Strommengen zu sparen — war doch bisher bei allen Verfahren, die nach dem *de Lavalschen* Prinzip arbeiten, selbst dann ein erhöhter Stromverbrauch nicht zu vermeiden, wenn die Schlackenschicht zwischen Metalloberfläche und unterem Elektrodenende so dünn als nur möglich genommen wurde.

Der in seiner Eigenart einzig dastehende *Kjellin'sche* Ofen¹²⁾ war vorbildlich für eine Anzahl weiterer Konstruktionen, für die sich inzwischen die Kollektivbezeichnung „Transformatoröfen“ oder „Induktionsöfen“ eingeführt hat. Sie lehnen sich alle mehr oder minder an das *Kjellin'sche* Prinzip an, das die Verwendung von Elektroden überhaupt vermeidet, bei dem

⁹⁾ D. R. P. 148 541.

¹⁰⁾ D. R. P. 149 160.

¹¹⁾ Diese Z. 1904, 104 ff.

¹²⁾ Diese Z. 1904, 132.

vielmehr ein hochgespannter Wechselstrom durch eine Primärspule mit vielen Windungen geschickt wird, während die sekundäre Windung aus einem einzigen Ringe besteht, der aus der zu schmelzenden Charge gebildet ist. Bedenkt man, daß von den in diesem Ofen zur Wirkung kommenden 165 KW 87,5 KW verloren gehen, und nur 77,5 KW in der sekundären Windung zur Ausnutzung kommen, so ergibt sich, daß der Nutzeffekt nur 47% beträgt.

Dieses ungünstige Verhältnis, das, wie bereits früher¹³⁾ ausgeführt, das Verfahren unrentabel machen würde, wenn nicht die außerordentliche Güte des erzeugten Produktes einen Verkauf desselben zu hohen Preisen ermöglichte, mußte natürlich verschiedene Erfinder veranlassen, auf eine Verbesserung des Kjellin'schen Ofens hinzuwirken. Unter diesen Erfindern, die das Kjellin'sche Prinzip aufgenommen und auf seine Verbesserung hingearbeitet haben, steht in erster Linie die Firma Schneider & Co. in Creusot.

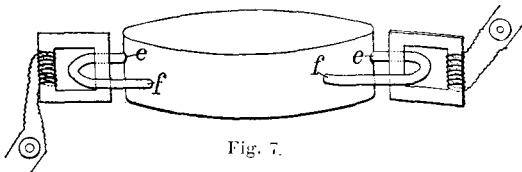


Fig. 7.

Das G. P. E. Schneidersche Verfahren¹⁴⁾.

Schneider geht von der Erwägung aus, daß die Sekundärwindung, wenn sie in der Weise wie beim Kjellin'schen Ofen in Form eines einzelnen Ringes von gleichförmigem Querschnitt ausgestaltet ist, Veranlassung zur Entstehung eines unnötig hohen Sekundärstromes wird, der wiederum auf dem Primärstromkreis in der Weise zurückwirkt, daß hier ungünstig große Phasendifferenzen entstehen. Infolgedessen versucht Schneider den Widerstand des Sekundärkreises dadurch zu vermehren, daß er demselben die Form eines Rohres von kleinem Querschnitt gibt, das an zwei einander gegenüber liegenden Stellen mit Rinnen in Verbindung steht, die so dimensioniert sind, daß sie den größeren Teil der Charge aufnehmen, während der kleinere Teil sich in dem Rohr befindet. Dieser letztere wird somit eine bedeutend höhere Temperatur haben, als derjenige, der sich in den beiden Rinnen befindet, da ja die Temperatur eine Funktion des Widerstandes ist, der selbst wieder

vom Querschnitt des Leiters abhängt. Die eine Rinne ist etwas höher angebracht, als die andere, und unter dem Einfluß der verschiedenen Dichte der einzelnen Teile der Charge in dem Rohre und in den beiden Rinnen, sowie infolge des verschiedenen Niveaus der beiden letzteren, wird die geschmolzene Charge in lebhaftere Bewegung geraten.

Das Prinzip, das dem Schneiderschen Verfahren zugrunde liegt, geht aus Fig. 7 hervor, in der man leicht die Anordnung Kjellin's wiedererkennt. Denkt man sich die Rinne des Kjellin'schen Ofens in der Mitte auseinandergeschnitten, so daß zwei Halbrinnen e, f und e, f entstehen, die auseinandergezogen und durch ein Rohr von schmalem Querschnitt und

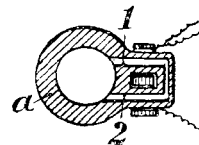
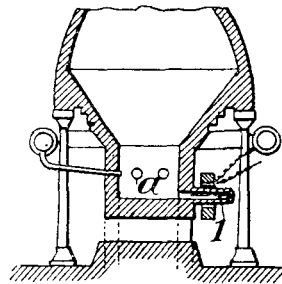


Fig. 8 und 9.

großem Durchmesser verbunden sind, an dem sie in verschiedener Niveauhöhe anliegen, so hat man den Grundgedanken, nach dem der Schneidersche Ofen konstruiert ist. Dieser Gedanke läßt sich natürlich auch so ausgestalten, daß man beide Rinnen auf dasselbe Niveau legt und mechanische Vorrichtungen vorsieht, die es ermöglichen, das ganze System schief zu neigen, so daß die Charge nicht mehr horizontal liegt.

Schneider betrachtet diesen Ofen nicht, wie Kjellin, als Selbstzweck, sondern nur als ein Hilfsmittel, das an gewöhnlichen metallurgischen Öfen angebracht wird. Er will also durch denselben keineswegs die bisherigen Hochofen oder Martinöfen ersetzen, sondern will nur ihre Vorteile mit denen der elektrischen Ausbringung verbinden. Das Eisen soll also nach alter Methode gewonnen werden, und nur die letzten wenigen Hundert Grade der zu seiner vollkommenen Ausbringung nötigen Temperatur sollen durch den elektri-

¹³⁾ Diese Z. 1904, 134.

¹⁴⁾ Electrical World and Engineer 1904, 25, 1163.

schen Transformatorofen geliefert werden. Die Art und Weise, wie Schneider diesen Ofen mit einem gewöhnlichen Hochofen verbindet, geht aus Fig. 8 und 9 hervor. Man ersieht aus derselben deutlich, wie das Metall aus dem Herde a direkt in die Transformatorfeneinrichtung 1, 2 fließt, in der die letzte Refinement auf elektrischem Wege stattfindet. Die zur Erzeugung der Elektrizität nötige Energie wird hierbei in vorteilhafter und billiger Weise unter Verwendung der dem Hochofen entströmenden Gichtgase erzeugt.

Das Fauchon'sche¹⁵⁾ Verfahren beruht ebenfalls auf dem Prinzip des Transformatorofens. Wir können uns ein näheres Eingehen auf dasselbe ersparen, wenn

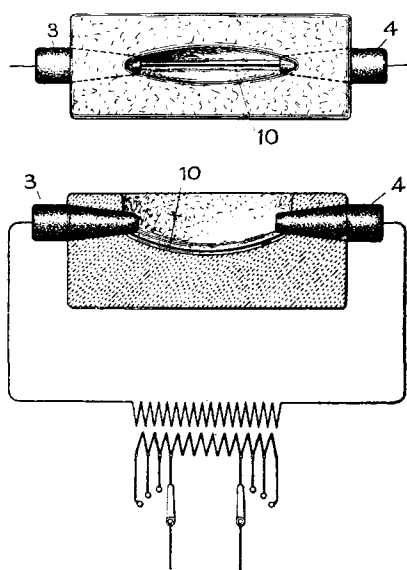


Fig. 10 und 11.

wir erwähnen, daß hier ein kippbarer Tiegel von der Gestalt der Bessemerbirne als Sekundärkreis benutzt wird. Der Tiegel ist ringsum, oder, wo dies der Raum nicht gestattet, auf zwei Seiten von der Primärwicklung umgeben. Der ganze Ofen stellt somit nichts anderes dar, als eine Übertragung des Kjellinschen Prinzips auf das Bessemerverfahren, resp. die Bessemerbirne. Eine Anlage soll gegenwärtig in Villepée in Frankreich im Bau sein. Weitere Nachrichten über sie bleiben abzuwarten.

Das Steinmetz'sche¹⁶⁾ Verfahren.

Auch der bekannte deutsch-amerikanische Elektrotechniker Charles Proteus Steinmetz hat sich nunmehr der Elektrometallurgie des Eisens zugewandt.

Er hat ebenfalls das Prinzip des Transformatorofens gewählt, den er jedoch merkwürdigerweise mit Elektroden ausstattet. Allerdings sind diese Elektroden keine Kohlenelektroden, sondern eine ganz neue Art von Elektroden, denen Steinmetz den Namen „Pyroelektroden“ gegeben hat. Sie bestehen aus solchen schwerschmelzbaren Oxyden, Silikaten, Wolframaten, Chromaten usw., die bei gewöhnlicher Temperatur einen verhältnismäßig hohen Widerstand haben und erst in der Hitze zu guten Leitern werden. Sein Ofen beruht also auf ähnlichen Prinzipien und auf Verwendung ähnlicher Materialien, wie sie bei der Nernstlampe zur Anwendung gelangen. Wenn daher der Ginchse Ofen in der Elektrometallurgie des Eisens der gewöhnlichen Glühlampe entspricht, so entspricht der Steinmetz'sche Ofen der Nernstlampe.

Fig. 10 zeigt den Ofen in der oberen Ansicht und Fig. 11 im Durchschnitte verbunden mit der elektrischen Transformatoreinrichtung. Bezüglich der letzteren ist nicht viel zu sagen, denn, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, wirkt hier nicht das zu reduzierende Material als Sekundärstromkreis, sondern es ist nur zwischen die beiden Pyroelektroden in den Sekundärstromkreis eingebettet. Es entsteht also nicht im Material selbst ein Induktionsstrom, sondern der Strom wird in der Sekundärspirale des Transformators erzeugt und dann in das Material hineingeleitet. Die Anwendung des Transformationsprinzips hat bei diesem Ofen hauptsächlich den Zweck, durch Regulierung des Primärstroms mit Hilfe von Widerständen die Verhältnisse des Sekundärstroms innerhalb weiter Grenzen variieren und sie dadurch den jeweiligen zur Bearbeitung kommenden Materialien äußerst sorgfältig anpassen zu können. Es mag auf den ersten Anblick scheinen, als ob sich dieser Ofen von dem Stassano'schen Ofen¹⁷⁾ und ähnlichen Konstruktionen, bei welchen das Material dem aus transformiertem Strom erzeugten Lichtbogen ausgesetzt wird, in nichts unterscheidet. In Wirklichkeit ist aber der Unterschied von diesen Öfen ein außerordentlich tiefgehender, da hier kein Lichtbogen zur Anwendung kommt, sondern das Material selbst in den Sekundärstromkreis eingeschaltet ist und durch Widerstandserhitzung zum Schmelzen gebracht wird. Wenn man sich den sehr treffenden Vergleich mit der Nernstlampe vor Augen hält, so kann hierüber keine weitere

¹⁵⁾ J. de l'Electrolyse 1904, 188, 3.

¹⁶⁾ Electrical World and Engineer 1904, 23, 827.

¹⁷⁾ Diese Z. 1904, 104.

Unklarheit entstehen. Die Ähnlichkeit mit der Nernstlampe geht beim Steinmetzischen Ofen so weit, daß auch hier eine Vorwärmung des Materials und der Pyroelektroden nötig ist. Diese wird in der Weise vorgenommen, daß man entweder wie dies durch die Linie 10 in der Figur angedeutet ist, den Boden des Ofens mit Kohle bestreut, die ins Glühen gerät und die Beschickung vorheizt, oder indem man die Elektroden hohl ausgestaltet, und durch sie brennbare Gase hindurchbläst, die im Inneren des Ofens entzündet werden. Sobald das Material genügend erhitzt ist, braucht es, um die nötige Reaktionstemperatur dauernd zu behalten, nur noch verhältnismäßig wenig Strom. Auch dieser Ofen, der sich bei den Vorversuchen gut bewährt haben soll, soll demnächst in einer größeren Anlage in mehreren Exemplaren in Betrieb gesetzt werden. (Schluß folgt.)

Die Natur der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Brom- silbergelatine.

Von W. MERCKENS, Beuel a. Rh.

(Eingeg. d. 3./12. 1904.)

Seit der umfassenden Arbeit Sir William Russells (Proc. Royal. Soc. 1899) über die Ursache der Einwirkung gewisser organischer und anorganischer Körper auf die lichtempfindliche Bromsilbergelatine haben verschiedene Forscher sich mit Untersuchungen über dieselben Reaktionen beschäftigt, sind aber meistens entgegengesetzt zu der von Russell ausgesprochenen Ansicht der chemischen Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd zu der Überzeugung einer von dem an der Oberfläche der einwirkenden Körper sich befindlichen, Wasserstoffsuperoxyd ausgehenden Strahlung gekommen. Meine Untersuchungen verfolgten den Zweck, festzustellen, ob tatsächlich eine Strahlung vorliegt, oder ob in Übereinstimmung mit Sir William Russells Behauptung die Einwirkung von materiellem Wasserstoffsuperoxyd, also eine chemische Reaktion vorliegt.

Infolge ihres zum großen Teil physikalischen Inhaltes konnte meine Arbeit in ihrem ganzen Umfang nicht in dieser Zeitschrift aufgenommen werden, und sei hier nur ein kurzer photochemischer Auszug derselben gegeben. Im übrigen sei auf die Hauptarbeit (Annalen der Physik) verwiesen.

Bereits im vorigen Jahr (dieses Z. 18, 1059) wies ich in Gemeinschaft mit A. Kufferrath nach, daß die von van Aubel behauptete Strahlenwirkung von Harzen

chemischer Natur ist. Eine ausführliche Veröffentlichung konnte ich damals noch nicht geben, da meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen waren. Ich beschränkte mich darauf, die Reaktion auf flüchtige Körper zurückzuführen, da die Frage, ob Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, flüchtiges ätherisches Öl usw. die Einwirkung ausübten, noch offen blieb. Nach den von A. Reiß veröffentlichten Versuchen (Revue Suisse d. photogr., 15, 6) über die Einwirkung von Gasen und Dämpfen auf das latente Bild war nicht anzunehmen, daß in den Fällen, wo die Möglichkeit chemischer Reaktion vorliegt, eine Strahlung erfolgen würde. Daß Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, ätherische Öle usw. chemisch auf Bromsilbergelatine einwirken, ist leicht nachzuweisen. (Andere Substanzen wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure usw. hat Reiß als ziemlich stark einwirkend erkannt.) Infolge des mehr oder weniger starken Wassergehaltes der Bromsilbergelatine läßt sich eine chemische Reaktion ja auch leicht erklären.

Nachdem ich bei den Russellschen Körpern — Harze, Hölzer, holzstoffhaltige Substanzen, Terpene, Dipenten und verschiedene Metalle — durchweg Wasserstoffsuperoxyd an deren Oberfläche nachweisen konnte, während der Nachweis von Ozon nur in ganz vereinzelten Fällen gelang, versuchte ich, die Art der Reaktion näher zu bestimmen, und zwar direkt unter Verwendung von wässrigem Wasserstoffsuperoxyd. Zunächst konnte festgestellt werden, daß bei minimalen Spuren von Wasserstoffsuperoxyd eine Einwirkung beim Entwickeln der Platte zuerst auf der Glasseite der Schicht zu erkennen war. Bei einem Kontrollversuche mit einem Zelluloidfilm derselben Empfindlichkeit war keine entwickelbare Einwirkung vorhanden. Wurde ein zweiter Film aber auf Glas befestigt und sonst genau wie der erste behandelt, so trat dieselbe Reaktion ein wie bei einer Glasplatte. Die von einer solchen abgelöste empfindliche Schicht reagierte wieder, wie der Film ohne Hinterkleidung. [Dieselbe Tatsache haben bereits Blaß und Czermak (Phys. Z.) nachgewiesen.] Glas und Glimmer sowie Metalle sind für die Einwirkung vollständig undurchlässig und werfen die auftreffenden Teilchen von Wasserstoffsuperoxyd „strahlenartig“ zurück, allerdings nicht quantitativ. Ein erheblicher Teil des gasförmigen Wasserstoffsuperoxyds bleibt ziemlich energisch an der Oberfläche der betreffenden Körperhaften, und es scheint die Reaktion bei Bromsilbergelatineplatten in erster Linie eben von diesen zurückgehaltenen Teilchen