

133. Friedrich C. G. Müller: Untersuchungen über den Bessemerprocess.

(Eingegangen am 6. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Güte des Hrn. Haarmann, Directors des Eisen- und Stahlwerks Osnabrück, habe ich unbeschränkte Gelegenheit gehabt, den Bessemerprocess gründlich zu studiren. Die Resultate meiner bisherigen Arbeiten erlaube ich mir in den folgenden Abhandlungen, welche in engem Zusammenhange stehen und sich gegenseitig ergänzen, zu veröffentlichen. Zuvor ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Schemmann, dem Ingenieur des Werks, zu danken für die gütige und offene Mittheilung seiner reichen Erfahrungen und seines sichern Urtheils.

I. Der metallurgische Process im Converter.

Zur Einleitung sei es gestattet, eine kurze Beschreibung des Bessemerprocesses zu geben, wie sie in jedem ausführlichen chemischen Lehrbuch zu finden ist ¹⁾. Das in Anwendung kommende Rohmaterial ist dunkelgraues Roheisen, welches nicht über 0.18 pCt. Phosphor und wenig mehr Schwefel und Kupfer enthalten darf. Unerlässlich, also charakteristisch, für das Bessemerroheisen ist ein namhafter Siliciumgehalt von 1.5 — 3.0 pCt. Von diesem Material gelangen etwa 7500 K, entweder im Cupolofen möglichst heiss eingeschmolzen, oder bei Werken, deren Disposition es gestattet, direct aus dem Hohofen, in den Converter. Mit Hülfe starker Gebläse wird dann unter ca. $1\frac{1}{2}$ Atmosphären Pressung ein durch zahlreiche Düsenöffnungen möglichst vertheilter Luftstrom hindurchgetrieben. Das aus dem Abbrände zu berechnende Luftquantum beträgt etwa 150 cm pro Minute, das durch den Gang der Gebläse indicirte ist bedeutend grösser. Die Luft wird nicht vorgewärmt, erhält aber in Folge der Comprimierung eine Temperatur von etwa 100⁰. Der Luftstrom bewirkt ein schnelles Verbrennen von Silicium, Kohlenstoff und Mangan, so dass nach 15 — 18 Minuten der Process beendet und ein von jenen Substanzen fast ganz befreites Eisen erzeugt ist, welches in der Regel Platinschmelzbitze hat.

Den Process hat man in drei Perioden eingetheilt. Die erste entspricht der Feinperiode im Puddelofen, die Flamme ist schwach, mehr eine Feuerfarbe, continuirliches Spectrum mit Na-Linie. Die Verbrennung beschränkt sich also fast ganz auf das Silicium und Mangan und verläuft geräuschlos. Nach einigen Minuten beginnt die Ver-

¹⁾ Man vergleiche die ebenso reichhaltige, wie übersichtliche Abhandlung von Gurlt, über das Eisen in Hofmanns Bericht über die Entwicklung der chemischen Grossindustrie II, 757. Diese Abhandlung wird in folgenden kurz unter dem Titel „Gurlt“ citirt werden.

brennung des Kohlenstoffs und eine grosse Flamme von brennendem Kohlenoxyd schlägt unter donnerndem Geräusch aus dem Converterhalse. Nach etwa 11 Minuten erreicht diese zweite sogenannte Eruptionsperiode ihren Höhepunkt. Charakteristisch für diese Periode ist das Hervortreten von Liniengruppen in Grün, welche dem Mn angehören. Allmähliges Verlöschen dieser Linien bezeichnet die dritte sogenannte Entkohlungsperiode. Die Flamme wird kleiner und durchsichtig, das Getöse im Converter hört auf. Wenn die Flamme beinahe verschwunden ist, wird gekippt. Nach Anstellung der Schlackenprobe, deren Theorie im zweiten Theil dieser Arbeit gegeben werden wird, erfolgt auf fast allen Werken ein Nachsatz von Spiegelisen mit hohem Mangengehalt, womit eine Reduction der aufgelösten Eisenoxyde sowie eine Rückkühlung erreicht werden soll. Nach Spiegelzusatz wird noch auf den meisten Werken etwas geblasen, jedoch höchstens 40 Secunden.

So schnell und stürmisch der Process verläuft, ist er dennoch nicht schwierig zu verfolgen, weil es leicht angeht zu jeder Zeit Proben aus dem gekippten Converter zu entnehmen. Nur bei abnorm gesteigerten Eruptionsphänomenen, bei denen das Eisen centnerweise ausgeschleudert werden kann, ist der Converter nicht wohl zu kippen. Allein in diesem Falle vermag man durchaus homogene Stücke im Auswurf zu finden. Schlackenproben können ebenso leicht jederzeit erhalten werden. Schwieriger ist es Gase und Flugstaub während des Processes für die Analyse aufzufangen.

Obgleich zugegeben werden muss, dass es ein gutes Stück Arbeit ist, eine Charge gründlich durchzuanalysiren, ist es doch befremdlich, wie wenig derartige Untersuchungen veröffentlicht sind. Diese wenigen fallen zudem in die Kindeszeit der betreffenden Werke. Zu erwähnen sind die werthvollen Untersuchungen von Snelus zu Dowlais¹⁾, sowie die leider ohne genaue Zeitangaben veröffentlichten Analysen der Charge 599 zu Neuberg vom Jahre 1867. Beide Untersuchungen bilden noch in den neuesten Lehrbüchern und Abhandlungen die thatsächliche Grundlage für die Besprechung und Theorie des Bessemerprocesses. Weniger bekannt sind 4 Chargenuntersuchungen, welche in einer mit sehr werthvollen Versuchsmaterial ausgestatteten Abhandlung von Garke²⁾ enthalten sind. Die erste derselben ist auf Veranlassung des für die Bessemerotechnik verdienten John Brown in Sheffield untersucht, die zweite, wenn ich recht verstehe, auf dem Stahlwerk Hörsch zu Dortmund. Besonderes Interesse verdienen zwei in der genannten Abhandlung graphisch dargestellte Chargen vom

¹⁾ Vergl. Dingler's polytechnisches Journal CC, 25.

²⁾ Garke, Untersuchungen über die Bruchfähigkeit des Schienenstahls. Zeitschrift für Bauwesen XXVI, 423.

Stahlwerk Osnabrück aus dem Jahre 1871 Die betreffenden Analysen sind von Kessler ausgeführt und von demselben auch veröffentlicht, ohne Nennung des Werks¹⁾. Endlich finden sich in dem neuesten Werke Kerpely's²⁾ Analysen einer zu Reschitza in Ungarn erblasenen Charge von 1870.

Der aus den genannten Arbeiten ersichtliche Verlauf des metallurgischen Processes in Bessemerconverter ist nahezu ein idealer, d. h. die Abbrandcurven laufen mehr oder weniger geradlinigt auf den Nullpunkt zu, so dass das fertige Produkt vor Spiegelzusatz ausser dem Phosphor, welcher im Converter nicht ausgeschieden wird, nur Spuren fremder Elemente enthält.

Der Process, wie ich ihn im Jahre 1877 zu Osnabrück beobachtet und studirt habe, ist ganz anders geartet. Ich habe zuerst die Charge 22568 durchanalysirt, später weit eingehender Charge 23006. Folgendes sind die erhaltenen Resultate. In Figur I ist der Verlauf der zweiten Charge, wie ihn die Untersuchung kennen lehrt, graphisch dargestellt.

| Charge 22568. | | | | | |
|---------------|----------------------|---------|----------|----------|------------------------|
| | Charge | N. 5 M. | N. 10 M. | N. 18 M. | Nachsatz u. 40 Sec. |
| C | 3.46 | 2.71 | 1.417 | 0.092 | { 0.105 } { 0.103 } |
| βC | 3.18 | — | — | — | — |
| Si | { 1.94 } { 1.92 } | 1.07 | 0.79 | 0.532 | 0.346 |
| Mn | 2.99 | 1.92 | 1.36 | 0.538 | 0.621. |

| Charge 23006. | | | | | | |
|---------------|--------|---------|---------|------------------------|-----------|---------------------|
| | Charge | N. 5 M. | N. 9 M. | N. 14 M. | N. 16½ M. | Nachsatz n. 15 Sec. |
| C | 3.39. | 2.69 | 1.591 | 0.419 | 0.046 | 0.142 |
| βC | 3.10 | 0.438 | 0.251 | 0.223 | 0.019 | 0.104 |
| Si | 1.73 | 1.02 | 0.927 | { 0.943 } { 0.945 } | 0.514 | 0.445 |
| Mn | 2.63 | 2.29 | 1.84 | 1.44 | 0.914 | 0.716. |

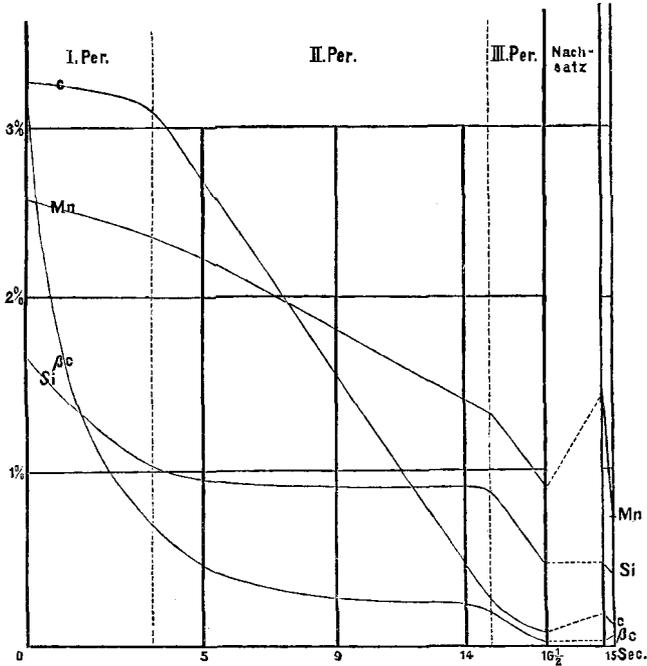
Beide Chargen hatten die gewöhnliche Mischung von etwa $\frac{3}{4}$ Georg-Marien-Eisen und $\frac{1}{4}$ englischem Hämatiteisen. Die erstere Charge verlief normal, die zweite zeigte abnorm gesteigerte Eruptionsphänomene. Bei der zweiten war ich zugegen und beobachtete beim Probenehmen den Converterinhalt. Schon nach 5 Minuten war eine grosse Quantität halbgeschmolzener Schlacke vorhanden. Nach dem Einwerfen von 5 pCt. Spiegeleisen am Ende des Processes wurde die zuvor halbgeschmolzene Schlacke völlig flüssig. Das Aufbrodeln durch

1) Dingler's polytechnisches Journal CCV, 437.

2) Kerpely, Ungarns Eisensteine und Eisenhüttenerzeugnisse.

entwickeltes Kohlenoxyd war, der Regel entsprechend, so unbedeutend, dass eine leuchtende Flamme am Converterhalse nicht entstand. Von der 9.—14. Minute wurde der Winddruck von 23 auf 13 Pfd. herabgesetzt, gleichwohl waren die Explosionen so heftig, dass wohl 5 Centner Eisen ausgeschleudert wurden. In der Figur I ist die Abscisse von 9—14 Minuten in dem Verhältniss verkürzt, wie das Gebläse langsamer ging.

Fig. I.



Die Figur I zeigt, dass gerade der für den Bessemerprocess wichtigste Körper, das Silicium, in einer Weise abbrennt, die mit den ge-läufigen Anschauungen nicht übereinstimmt. Wohl brennt es in den ersten 5 Minuten schnell ab, aber schon nach 5 Minuten hört es fast auf zu verbrennen. Von der 9.—14. Minute tritt völliger Stillstand in der Verbrennung des Siliciums ein, so dass sich sein Procentgehalt erhöht. Bei der ersteren Charge ist der Abbrand ganz ähnlich. Leider fehlt der wichtigste Punkt, 2 Minuten vor dem Ende des Processes. Jedenfalls ist in die Augen fallend, wie bei einer graphischen Eintragung die anfangs steil abfallende Siliciumcurve in der Mitte mehr und mehr horizontal werden müsste. Beide Kohlenstoffcurven würden nahezu identisch werden. Beide Mangancurven sind im ganzen gerad-

linigt, bei der ersteren Charge etwas steiler, wahrscheinlich in Correlation mit der steileren Siliciumcurve.

Der Unterschied beider Chargen ist also kein spezifischer, sonder ein quantitativer und dabei wenig bedeutender. Bei Chargen mit heftigen Explosionen brennt das Mangan langsamer und der Siliciumabbrand kommt eher und entschiedener zum Stillstand. Schon früher hatte ich festgestellt, wie derartige Chargen einen Stahl mit höherem Mangan und Siliciumgehalt lieferten:

| | 1. | 2. |
|----|-------|--------|
| C | 0.222 | 0.111 |
| Si | 0.566 | 0.353 |
| Mn | 0.908 | 0.714. |

Damals untersuchte ich auch zwei verschiedene Proben ausgeschleuderten Metalls, und fand ein ähnliches Verhältniss:

| | 3. | 4. |
|----|------|-------|
| C | 0.53 | 0.96 |
| Si | 0.70 | 0.84 |
| Mn | 2.17 | 2.45. |

Das Roheisen hatte damals einen erhöhten Mangangehalt nämlich 3.5 — 5.0 pCt. Ich fand für Einsatz und Endprodukt einer Charge ohne Auswurf

| | 5. | 6. |
|-----------|------|--------|
| C | 3.36 | 0.205 |
| β C | 3.02 | — |
| Si | 1.81 | 0.283 |
| Mn | 5.04 | 0.466. |

Es mögen noch die Analysen dreier, den Rohblöcken entnommenen Proben Georg-Marien-Eisen folgen, welche sämmtlich, namentlich die erstere Marke, einen starken Auswurf mit sich brachten.

| | 7. | 8. | 9. |
|-----------|------|------|-------|
| C | 2.86 | — | — |
| β C | 2.62 | — | — |
| Si | 2.01 | 2.08 | 1.26 |
| Mn | 3.94 | 4.23 | 4.69. |

No. 7, dunkelgrau, grobkörnig; No. 8, dunkel, feinkörnig; No. 9, hellgrau, mit weissem Rande. Mein Plan, mit Hülfe der Analyse des Roheisens die Ursache des störenden Eruptionsphänomens erkennen zu können, ist, wie der Vergleich zeigt, als gescheitert anzusehen. Freilich kann das erwähnte Phänomen, welches zum Glück nur sporadisch, dann aber mehrere Tage hinter einander, stattfindet, nur im Roheisen seinen Grund haben. Diese Frage lässt sich also nicht durch Bauschanalysen, sondern durch Ermittlung der Constitution des Roheisens entscheiden.

Nach alledem ist der aus Figur I ersichtliche Verlauf nur als das Extrem anzusehen, dem der normale Process stets mehr oder weniger nahe kommt. Auch die gewöhnlichen Chargen zeigen reichlich Auswurf der jedoch in kleinen Fetzen weit fortgeschleudert wird und zur Hauptsache aus Schlacke besteht. Wir dürfen also unsere weitere Discussion an die Figur I knüpfen, als das typische Abbild einer besonderen Art des Bessemerprocesses.

Es ist zuerst eine interessante Thatsache, dass diese Art früher nicht existirt hat. Auch auf dem hiesigen Werk kannte man anfangs weder Auswurf noch siliciumreichen Stahl, trotzdem dieselbe Roheisenmischung auf die nämliche Weise verblasen wurde. Alle älteren Analysen lassen das Silicium ganz verschwinden. Dass früher nur siliciumfreies Bessemermetall erzeugt worden, zeigt auch das Vorhandensein des noch heute nicht überwundenen Dogmas von der schädlichen Wirkung des Siliciums. Andererseits finden wir in den letzten Jahren, nicht blos auf dem Continente, sondern auch in England, reichlich Silicium im besten Schienenstahl. Ja, was sehr bezeichnend ist, das alte Dogma scheint durch ein neues, das directe Gegentheil des alten, ersetzt werden zu sollen. Bessemermetall von 1.5 pCt. Silicium aber höchstens 0.2 pCt. Kohlenstoff gelten in Frankreich und England als ein ganz vorzügliches Fabrikat¹⁾; ja nach Gautier hat man zu Terre noire guten Stahl mit 7.0 pCt. (!) Silicium erzielt²⁾. Nach einer Notiz Kerpely's³⁾ hat das gegenwärtig auf der Maximilianhütte in Baiern erzeugte Bessemermetall folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

| | | | |
|----|------|---|------------|
| C | 0.10 | — | 0.15 |
| Si | 0.4 | — | 0.7 — 1.18 |
| Mn | 0.4 | — | 0.7 |
| P | 0.1 | — | 0.15. |

Es erscheint fast als evident, dass dort der Process genau nach dem Schema der Figur I verlaufen muss. Schliesslich haben es mir mehrfache Privatmittheilungen bestätigt, dass unsere Art des Bessemerprocesses seit etwa 3 Jahren überall hervorgetreten, ohne Zuthun und zum Verdruss der Bessemertechniker, welche noch unter dem Bann des alten Dogmas standen. Der Grund dieser Thatsache ist im Einzelnen noch völlig räthselhaft; nur das erscheint gewiss, dass er in einer allgemeinen Veränderung in der Hohofenpraxis liegen muss. Vielleicht ist es die Verwendung sehr hoher Windtemperatur, vielleicht nur die Wirkung der über die Eisenindustrie hereingebrochenen Krisis. Wir lernen wiederum, welche Schwierigkeit eine gründliche Theorie des Bessemerprocesses bietet, indem das Fundament fehlt, nämlich die Kenntniss des grauen Bessemerroheisens.

¹⁾ Journ. of the iron and steel institute 1877, I, 40, 85 ff.

²⁾ Ibid. 44.

³⁾ Kerpely, Ungarns Eisensteine und Eisenhüttenerzeugnisse S. 12.

So zur Vorsicht gemahnt, treten wir nunmehr in die wissenschaftliche Erörterung des Processes Figur I. Thatsache ist, dass Kohlenstoff, Silicium und Mangan durch den Bessemerprocess aus dem Bade entfernt werden. Das Verschwinden genannter Körper denkt man sich allgemein als ein Verbrennen, als eine directe Verbindung mit dem eingeblasenen Sauerstoff. Genauer betrachtet ist dieses directe Herausbrennen geringer Beimengungen aus einer ebenfalls verbrennlichen Hauptmasse, ohne dass die letztere mit verbrennt, allen bisherigen Beobachtungen zuwider, ja geradezu eine Unmöglichkeit. Selbst ohne die schönen Arbeiten Bunsen's¹⁾ und anderer Forscher über die unvollständige Verbrennung von Gemischen brennbarer Gase, müsste von vorn herein auf eine fast ausschliessliche Verbrennung des Eisens²⁾ geschlossen werden. Jedenfalls müsste nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung eine directe Verbrennung der beigemengten Substanzen in dem Maasse langsamer werden als ihr Procentsatz geringer würde; die Curven müssten sich der Abscissenaxe asymptotisch nähern. Ein geradlinigtes steiles Abfallen, wie es die Figur I zeigt, wäre undenkbar. Wer möchte behaupten, dass aus einem entzündeten Gemisch von 99 pCt. Alkohol und 1 pCt. Aether, zuerst der letztere für sich verbrennte?

Der Bessemerprocess ist somit eine indirecte Verbrennung und das geradlinigte Abfallen der Curve in der Mitte beweist, dass die directe Verbrennung unbemerkt ist. Der einzige Körper, welcher von der 5. — 14. Minute, während welcher Zeit die Temperatur des Bandes constant ist,³⁾ nahezu in der nämlichen relativen Menge vorhanden, ist das Eisen und dieses muss somit constant verbrennen. Das gebildete und im Bade aufgelöste Oxyd überträgt seinen Sauerstoff auf die beigemengten Bestandtheile.

Das Bad enthält also stets ein gewisses, an Eisen gebundenes Quantum Sauerstoff, welches sich in dem Maasse vergrössert, als die zu oxydirenden Substanzen abnehmen. Die Möglichkeit des Bessemerverfahrens beruht somit allein auf den glücklichen Umstand (ja Zufall, wie wir, ohne das Verdienst des Erfinders herabzusetzen, sagen dürfen) dass das geschmolzene Eisen sein Oxyd in erheblicher Menge auflöst,⁴⁾ wie Bender zuerst analytisch nachgewiesen hat. Im dritten Theil dieser Arbeit wird dem aufgelösten Oxyd unsere ganze Aufmerksamkeit zugewandt werden.

Es sei zur Bestätigung des Gesagten noch daran erinnert, dass auch im Puddelofen, wie bekannt, die directe Verbrennung der auszuscheidenden Substanzen gar keine Rolle spielt, und dass die Erup-

1) Bunsen, Gas-Methoden 2. Aufl. 351. Lothar Meier, d. Ber. X, 2117.

2) Auf dem Stahlwerk Osnabrück beträgt der Eisenabbrand nicht 1 pCt.

3) Vergl. Zusatz 1.

4) Bender, Berg- und Hüttenwesen-Zeitung 1872, 261.

tionsphänomene des Converters und das Aufkochen im Puddelofen ohne Berücksichtigung der indirecten Verbrennung nicht erklärt werden können.

Das Verhältniss, in dem sich Kohlenstoff, Silicium und Mangan an der Reduction des aufgelösten Oxyds theilnehmen, hängt ausser von dem Mengenverhältniss besonders von der chemischen Affinität ab, welche ihrerseits durch die Temperatur bedingt wird. Figur I lässt den Einfluss der Temperatur auf Kohlenstoff und Silicium deutlich erkennen. Die Anfangstemperatur ist zur Entzündung des Kohlenstoffs nicht hinreichend. Die Annahme, der β C müsste erst in leicht verbrennlichen α C übergeführt werden, steht mit den Thatsachen nicht in Einklang, abgesehen davon, dass wir gar nicht wissen, ob im geschmolzenen grauen Roheisen der Graphit als solcher vorhanden ist. Es kommen nämlich mitunter sogenannte kalte Chargen vor,¹⁾ wo selbst nach 15 Minuten keine Spur von Kohlenstoff verbrannt ist, ob schon stets der β C nach einigen Minuten verschwunden ist. Eine Erwärmung des Bades bis zur Entzündung des Kohlenstoffs kann aber nur durch Verbrennung von Eisen, Mangan und vor allem des Siliciums bewirkt werden, während der gesammte C zu CO verbrennend die Temperatur um nicht 50° erhöht²⁾.

Nachdem durch die Verbrennung des Siliciums das Bad in 3 Minuten um 200° erwärmt ist, wirft sich der Process ziemlich schnell auf den Kohlenstoff, wie das Entstehen der mächtigen Kohlenoxyd-Flamme beweist. Die Flamme ist anfangs unstät, lodert auf und verschwindet für Augenblicke wieder. Dies bedeutet, dass noch Rückschläge zur Siliciumverbrennung statthaben, wraus auch folgt, dass die Reaction des Oxyds auf den Kohlenstoff an eine bestimmte Minimaltemperatur geknüpft ist. Dieser erste kritische Punkt schliesst die erste Periode des Processes scharf ab. Bei der Charge von Figur I trat er kurz nach der dritten Minute ein. Hinterher hört aus nachher zu besprechenden Gründen die Verbrennung des Siliciums fast ganz auf. In Folge dessen bleibt die Temperatur fortan constant. Ohne das Mangan müsste sich das Bad abkühlen und dadurch wieder etwas Silicium verbrennen, freilich nur 0.2 pCt. Dieses verbrennende Mangan geht als Mn_3O_4 ganz in die Luft und bildet die bekannte braune Wolke über der Bessemerhütte. In die Schlacke kann es nicht wohl gehen, weil sich keine Kieselsäure bildet, und thatsächlich wird die in den ersten Minuten gebildete halbgeschmolzene Schlacke während der ganzen zweiten Periode nicht dünnflüssiger.

Der zweite kritische Moment, welcher die dritte Periode bestimmt, tritt ein, wenn der α C bis auf eine minimale Menge von 0.02 pCt.

¹⁾ Vergl. die oben citirte Abhandlung von Garke.

²⁾ Siehe unten Zusatz I.

abgebrannt ist. Dann tritt bei langsamen Verbrennen des β C, starker Siliciumabbrand ein. Aeusserlich wird die dritte Periode durch das Aufhören des Getöses im Converter und das Kleiner- und Durchsichtigwerden der Flamme gekennzeichnet. Dass dieselbe ebenfalls ruckweise beginnen muss, geht daraus hervor, dass während des kurzen Blasens nach Spiegelzusatz eine schnelle Verbrennung der hinzugekommenen 0.2 pCt. Kohlenstoff stattfindet, was namentlich bei der ersteren Charge deutlich hervortritt.

Die unterste Grenze für die Verbrennlichkeit des Gesamt-Kohlenstoffs, deren Kenntniss bei der Betrachtung der dritten Periode von Wichtigkeit ist, gestattete mir der Zufall mit Sicherheit feststellen zu können. Bei einer Charge brach beim letzten Kippen der eine Converterzapfen nahe am Triebrade. Es wurde weitergeblasen, bis unter dem Converter eine Grube hergestellt war, in welche nach dem Stopfen des Gebläses der Inhalt durch den Boden des Converters abfloss. Bis dahin müssen etwa 15 Minuten verflossen sein. Das Metall war silberweiss und grosskrystallinisch. Eine mit 14.497 Gr. Substanz ausgeführte Kohlenstoffbestimmung gab 0.0228 Gr. C O_2 oder 0.043 pCt. C; also dieselbe Menge, welche am Ende der Charge Figur I gefunden wurde. Um die in Poren befindlichen Schlackeneinschlüsse zu entfernen, wurde 1 Kilo im Graphittiegel im Sefströmofen umgeschmolzen. Der wohlgeflossene Regulus zeigte krystallinischen Bruch, war ausserordentlich zähe und gut schiedbar. Eine Probe wurde auf Si und Mn untersucht. Die Ergebnisse waren

10.

| | |
|----|--------|
| C | 0.043 |
| Si | 0.049 |
| Mn | 0.062. |

Die Werthe für Si und Mn dürfen nur unter Vorbehalt ebenfalls als Minima angesehen werden, da möglicher Weise aus der Schlacke, deren Menge 0.8 pCt. betrug, Si und Mn in den Regulus gegangen sein können.

Die letzte kurze, aber sehr beachtenswerthe Phase des Processes, welche wir soeben betrachtet haben, muss von einer bedeutenden Zunahme des Oxydgehalts im Bade begleitet sein, weil ja eben das vorher unverbrennliche Silicium nur durch Vergrösserung der Masse des Sauerstoffs zur Oxydation gebracht werden kann. Thatsächlich giebt sich diese Anhäufung in der schnellen Zunahme des Eisengehalts in der Schlacke zu erkennen. Die Bräunung der Schlacke, welche ein so werthvolles Merkzeichen für den Bessemertechniker ist, ist allein durch deren Gehalt an Eisenoxydul bedingt, wie in der folgenden Abhandlung bewiesen werden wird. Wenige Secunden sind aber hinreichend um das Braune deutlich dunkler zu machen. Das gebildete Si O_2 muss also Gelegenheit haben, sich mit überschüssigem Fe O zu

verschlacken. Vorher bildete sich fast ausschliesslich saures Mangansilicat. Das Vorhandensein von überschüssigem Sauerstoff zeigt sich auch sehr deutlich in dem starken Abbrand nach Spiegelzusatz; die Menge des durchgeblasenen Sauerstoffs würde nur zur Hälfte ausgereicht haben.

Es erscheint auffallend, dass auch das Silicium nach Spiegelzusatz schnell verbrennt. Der einzige einleuchtende Grund liegt in der Abkühlung des Bades durch den kalten Zusatz. Folgende von mir veranlasste Versuche bestätigen dies. Bei je zwei auf einander folgenden gleich zusammengesetzten Chargen wurden der einen gegen das Ende des Processes kalte Schienenenden zugesetzt, die andere wie gewöhnlich verblasen. Das Endprodukt ohne Spiegel wurde auf Silicium untersucht. Folgendes sind die Ergebnisse:

| | | |
|------------------|------------------|----------------|
| 11. | | |
| 2 Min. vor Ende | 3 pCt. Schienen. | Ohne Schienen. |
| Si | 0.364 pCt. | 0.512 pCt. |
| 12. | | |
| 4½ Min. vor Ende | 5 pCt. Schienen. | Ohne Schienen. |
| Si | 0.205 pCt. | 0.450 pCt. |

Namentlich der zweite Versuch zeigt eine bedeutende Erniedrigung unter den normalen Gehalt. Wir gelangen somit zu dem Schluss, dass die Affinität des Siliciums zum Sauerstoff in sehr hoher Temperatur relativ geringer wird. Diese Annahme wird auch durch die Hobofenpraxis bestätigt. Um eben das Silicium in das Roheisen zu bringen, also das Si O_2 der Bergart zu reduciren, legt man sich auf möglichst heissen Ofengang; kalter Gang liefert siliciumarmes Weiss-eisen. Auch Laboratoriumversuche haben dargethan, dass in der höchsten Weissgluth kohlehaltiges Eisen bei Gegenwart von Quarz in Siliciumeisen übergeht ¹⁾.

Diese nichts weniger als befremdliche Thatsache, dass in hoher Temperatur die Verwandtschaft von Si und O bedeutend geringer wird, wirft ein überraschendes Licht auf das Verhalten des Siliciums im Converter. Das Aufhören der Siliciumverbrennung während der zweiten Periode ist nicht nur erklärlich, sondern naturnothwendig. Ja die uns bislang so geläufige Auffassung, dass das Silicium im Puddelofen, wie im Converter, so leicht verbrennt, erscheint uns angesichts der Thatsache, dass im Gestell des Hobofens bei Anwesenheit der nämlichen Stoffe Silicium reducirt wird, nichts weniger als selbstverständlich. Die Möglichkeit, das Silicium durch kalte Zusätze herabzumindern, zeigte sich hier wenigstens ohne praktischen Werth, da die Güte des Produkts dadurch beeinträchtigt wird ²⁾. Die meisten

¹⁾ Percy, Metallurgie, übersetzt von Knapp u. Wedding II, 116.

²⁾ Es sei schon an dieser Stelle eine kurze Bemerkung gestattet über die Eigenschaften eines manganreichen Siliciumstahls von der aus obigen Analysen er-

Werke setzen ihre Stahlreste zu dem fertigen Produkt unmittelbar vor dem Giessen; einige aber werfen dieselben mitten im Process in den Converter. In der lehrreichen Abhandlung von Deby „The manufacture of Bessemersteel in Belgium“¹⁾ erfahren wir z. B., dass zu Seraing mitten im Process 10—25 pCt. Schienenenden zugesetzt werden, wogegen Spiegelzusatz am Ende unterbleibt, weil das Roheisen hinreichend Mangan (3.75 pCt.) enthält. Leider enthält die Abhandlung keine Analyse des fertigen Produktes.

So hat sich der gegenüber bisherigen Erfahrungen anfangs so eigenartig und abnorm erscheinende metallurgische Process, welcher Gegenstand vorstehender Untersuchungen war, bei genauerer Prüfung als einfach und natürlich erwiesen. Späteren Abhandlungen, zu denen das Material theilweise schon vorliegt, wird die Aufgabe zufallen, Einzelheiten und Nebenerscheinungen zu berücksichtigen. Unser Process ist, soweit das Silicium in Betracht kommt, leichter zu erklären, als der ideale, wie ihn ältere Untersuchungen kennen gelehrt. Unsere graphische Darstellung lässt ausserdem auf das prägnanteste die drei Perioden ihrer Existenz und ihrem Wesen nach erkennen, die früheren Untersuchungen mit ihrer schlank auf den Nullpunkt zu laufenden Curve geben namentlich über die dritte Periode gar keinen Aufschluss; die drei Perioden sind aber so lange beobachtet, als es einen Bessemerprocess giebt.

Die erste Periode unseres Processes unterliegt der Einwirkung des Bessemer-Technikers. Durch kältere Chargirung muss die Kohlenstoffverbrennung später eintreten, so dass z. B. bei einer um 100^o niedrigeren Anfangstemperatur die Entzündung des Kohlenstoffs erst nach 5 Minuten und $\frac{1}{3}$ pCt. Silicium mehr verbrennen müsste. Die zweite Periode hängt ihrer Dauer nach einzig von der Menge des zu beseitigenden Kohlenstoffs ab. Der stürmische Charakter derselben ist darin begründet, dass fast ausschliesslich ein gasförmiges Verbrennungsprodukt gebildet wird. Der ideale Process steht in dieser Hinsicht günstiger. Absoluter Stillstand des Siliciumabbrands hat die höchste Steigerung der Eruptionsphänomene zur Folge. Wir haben damit die schwache Seite des Processes berührt. Abhülfe und Ersparniss wird durch thunliche Herabsetzung des Kohlenstoffgehalts im Roheisen erreicht. Man bedenke überhaupt, dass der Kohlenstoff durchaus passiv und dass seine Beseitigung Zweck ist. Es ist geradezu absurd auf hohen Kohlenstoffgehalt des Bessemerroheisens bestehen zu wollen. Ein Gusseisen mit weiter nichts als 2 pCt. Silicium wäre

sichtlichen Zusammensetzung. Ein solches Bessemermetall, zu Schienen ausgewalzt, zeigt neben der bedeutenden absoluten Festigkeit von mehr als 60 K. pr. qmm eine ungewöhnliche Zähigkeit, so dass die Contraction an der Zerreisstelle 30—50 pCt. beträgt.

¹⁾ Journ. of iron and steel institute 1875, I, 194.

das Ideal der Bessemerindustrie; mit solchem Eisen würde die lange zweite Periode mit sammt ihren Detonationen und Auswurf ganz beseitigt. Die dritte Periode ist ihrer Dauer nach bestimmt durch die Menge des am Ende der zweiten Periode vorhandenen βC ¹⁾. Ohne βC gäbe es nach unserer Theorie keine dritte Periode. Aeltere Analysen lassen den βC bald verschwinden, resp. lassen ihn ganz ausser Acht. Wie wichtig auch in physikalischer Hinsicht das βC für den Bessemerstechniker ist, wird meine dritte Abhandlung zeigen.

Die Umstände, welche die Menge des βC bestimmen und die auffallende Vermehrung nach Spiegelzusatz hervorrufen, sind zur Zeit noch völlig unbekannt.

Der neue Process hat noch die Eigenthümlichkeit, dass sein natürliches Ende verschieden angenommen werden kann. Die Praxis sieht meistens in dem Aufhören der Kohlenstoffverbrennung das Ende, und zwar aus dem Grunde, weil sie für diesen Moment im Verschwinden der Flamme und dem Erlöschen der grünen Linien im Spectrum einen guten Index hat. Es ist selbstverständlich, dass bei dieser Praxis Siliciumstahl erhalten werden muss und dass demgemäss nur sehr wenig Kohlenstoff im Endprodukt belassen werden darf. — Der Mangengehalt ist ebenfalls sehr beträchtlich und scheint ceteris paribus der im Roheisen vorhandenen Menge annähernd proportional zu sein. Mit gleichem Rechte kann das Ende des Processes in dem Aufhören der Siliciumverbrennung gesehen werden; dasselbe würde nach Fig. 1 erreicht sein, wenn man 2 Minuten länger geblasen hätte. Es ist einleuchtend, dass auf solche Weise nach Zusatz von 10—15 pCt. Spiegel der alte, zur Zeit des idealen Processes allein fabricirte, Kohlenstoffstahl resultiren muss. Diese Praxis erscheint erstens unsicherer, weil ein scharfer Index für das Ende fehlt; denn die Schlacke ist schon vorher völlig schwarz. Zweitens ist sie weniger ökonomisch, weil der Abbrand grösser ist. Ob dieselbe bei gewissen Roheisensorten nicht ein besseres Endprodukt liefern kann, ist von vornherein nicht zu entscheiden. Nach mehrfachen Privatmittheilungen zu schliessen, wird hier und da nach der letzteren Methode gearbeitet. Diese Thatsache verdient für uns noch insofern Beachtung, als das so erzielte Bessemermetall sich für den Analytiker gleich dem nach dem idealen Process gewonnenen verhalten wird.

Zusatz I. Der metallurgische Process im Converter wird, wie aus vorstehender Abhandlung zu ersehen, in erster Linie durch die Temperatur des Bades bestimmt. Es ist also ein Verständniss nicht möglich, ohne dass die Gesetze, nach welchen sich die Temperatur

¹⁾ Dieses βC ist keineswegs als reiner Graphit vorhanden, sondern als ein Eisencarburet, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel FeC_8 entspricht. Näheres in meiner demnächstigen Abhandlung über den Bessemerstahl.

durch den Abbrand der einzelnen Stoffe verändert, gründlich entwickelt sind. Ich habe mir deshalb die Mühe genommen, die betreffenden Functionen abzuleiten und numerisch zu berechnen. Diese Berechnungen sind für die Beurtheilung vieler anderen metallurgischen Prozesse ebenfalls von Bedeutung.

Es wird angenommen, dass die durchstreichende Luft auf die Temperatur des Bades erwärmt wird, welche Annahme der Wirklichkeit jedenfalls sehr nahe kommt, da im Converterhalse mitten im Process ein Eisendraht geschmolzen wird.

Als unabhängige Variable kann naturgemäss nur die Masse der eingeblasenen Luft (x) gelten, deren Function die Temperatur (y) ist. Der Temperaturzuwachs dy , welcher durch eine kleine Luftmesse dx hervorgebracht wird, ist nun gleich der Verbrennungswärme des betreffenden Körpers (b), vermindert um die Wärmemenge, welche verbraucht wird, um den Stickstoff, sowie das Verbrennungsprodukt, auf die Temperatur des Bades (y) zu bringen, das Ganze dividirt durch das Produkt aus der Eisenmasse p und der Wärmecapacität 0.18 des geschmolzenen Eisens. Also

$$I. \quad dy = dx \frac{b - y(m + n)}{0.18 \cdot p}$$

Die Berechnung von b , m , n ergibt sich aus der Ueberlegung, dass die Luftmenge dx an Sauerstoff enthält $0.24 \cdot dx$, an Stickstoff $0.77 \cdot dx$. Der Sauerstoff oxydirt aber $q \cdot 0.23 \cdot dx$, wobei q das stöchiometrische Verhältniss des Sauerstoffs zu dem verbrannten Körper ist. Das gebildete Verbrennungsprodukt erfordert, um auf die Temperatur y erwärmt zu werden, an Wärmeeinheiten

$$m = dx \cdot 0.23 \cdot q \cdot s_1 \cdot y,$$

worin q der Quotient von dem Molekulargewicht des Verbrennungsprodukts und dem im Molekül enthaltenen Sauerstoff ist. s_1 ist die Wärmecapacität des Verbrennungsprodukts.

Der Stickstoff beansprucht

$$n = dx \cdot 0.77 \cdot s_2 \cdot y \text{ Calorien.}$$

Setzen wir in obiger Gleichung

$$\frac{b}{0.18 \cdot p} = c_1, \quad \frac{m + n}{0.18 \cdot p} = c_2,$$

so wird

$$II. \quad \frac{dy}{dx} = c_1 - y c_2,$$

$$dx = \frac{dy}{c_1 - y c_2},$$

$$x = \int \frac{dy}{c_1 - y c_2},$$

$$x = -\frac{1}{c_2} \log \text{nat} (c_1 - y c_2) + C.$$

Zur Eliminirung der Constante C ist zu bedenken, dass für $x = 0$ $y =$ der Anfangstemperatur $= a$ sein muss. Dann ergibt sich

$$x = \frac{1}{c_{II}} \text{nat} \frac{c_I - a c_{II}}{c_I - y c_{II}}$$

$$x = \frac{1}{c_{II}} \log \text{nat} \frac{\frac{c_I}{c_{II}} - a}{\frac{c_I}{c_{II}} - y}$$

$\frac{c_I}{c_{II}}$ ist nun, wie sich aus II sofort ergibt, die Maximaltemperatur. Wir bezeichnen dieselbe mit w . Die Differenz der Anfangstemperatur und Maximaltemperatur $w - a$ setzen wir $= d$. Dann wird

$$x = \frac{1}{c_{II}} \log \text{nat} \frac{d}{w - y}$$

$$e^{-x c_{II}} = \frac{w - y}{d}$$

$$\text{III. } y = w - \frac{d}{(e^{c_{II} x})}$$

Vorstehende Function ist von mir numerisch berechnet sowohl für den Fall, dass nur eine Substanz brennt, als auch für den gleichzeitigen Abbrand mehrerer Stoffe. Ich theile das Ergebniss mit für die Verbrennung von Si zu SiO_2 , von C zu CO, von Fe zu FeO. Die Rechnung ist nicht bloss für Luft von 0° , sondern auch für eine Windtemperatur von 500° ausgeführt.

Da ich leider die neueren Untersuchungen von Troost und Hautefeuille über die Verbrennungswärme des Mangans bis jetzt nicht habe bekommen können, ist das Mangan noch nicht berechnet. Ich glaube aber von vornherein annehmen zu dürfen, dass das Ergebniss nicht bedeutend anders ausfallen wird, als für Eisen.

Um den Leser nicht mit einem Wust von Zahlen zu belästigen, habe ich die genannten Functionen in Fig. II graphisch dargestellt. Die starken horizontalen Linien, welchen sich die Curven asymptotisch nähern, geben die absolute Maximaltemperatur an; nur für das Silicium mit seinem sehr hohen Maximum mussten dieselben des Raumes wegen fortbleiben.

Die der Rechnung zu Grunde gelegten Constanten sind die folgenden:

| | | |
|-------------------------------|---|-----------|
| Verbrennungswärme des C zu CO | = | 2473 Cal. |
| „ „ Si „ SiO_2 | = | 7830 „ |
| „ „ Fe „ FeO | = | 1350 „ |

Wärmecapazität des Fe = 0.18 (bei 1200°)¹⁾

" " N = 0.24

" " CO = 0.25

" " SiO₂ = 0.19

" " FeO = 0.16

p = 7500. Luftquantum 140 K. pro Min.

Fig. II.
(Si zu SiO₂.)

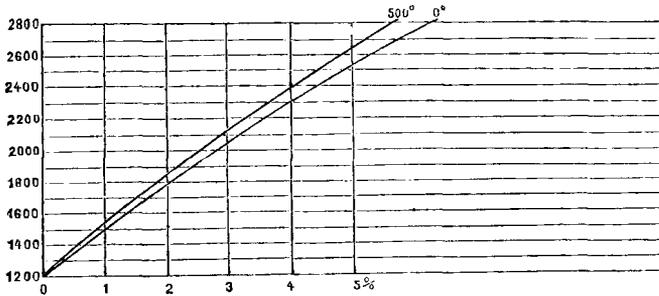


Fig. III.
(C zu CO.)

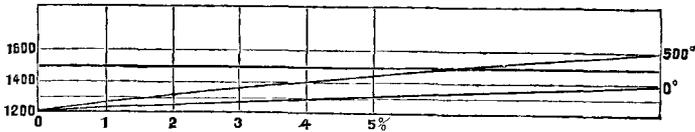
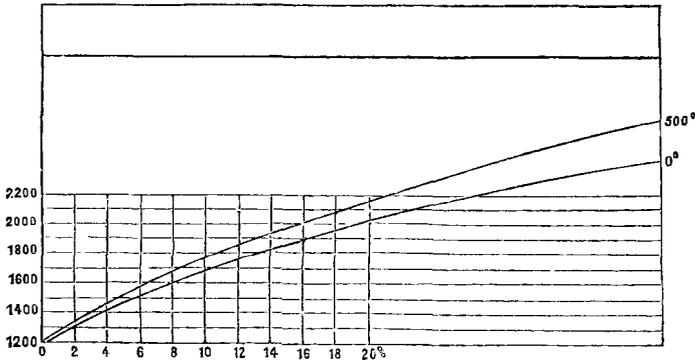


Fig. IV.
(Fe zu FeO.)



Zusatz II. Die analytischen Methoden, welche ich bei der Untersuchung von Eisen und Stahl befolge, theile ich in der Kürze

¹⁾ Gruner, analytische Studien über den Hohofen, übersetzt von Steffen, p. 122.

mit, nicht um wesentlich Neues zu bringen, sondern um den Lesern die Möglichkeit zu geben, die Zuverlässigkeit meiner Resultate, soweit sie von der Methode abhängt, beurtheilen zu können.

Gesammtkohlenstoff. Die Substanz (10 Gr. bei Stahl) wird 3 Tage lang mit der erforderlichen Menge einer kalten Kupfervitriollösung digerirt. Der Kupferschwamm wird zum Theil mittelst eines Löffels auf einen Trichter gebracht, dessen Rohr mit einem Minimum lockeren Asbests verstopft ist. Das so aufgebrauchte Kupfer bildet das Filter für das Ganze. Mit heissem Wasser wird so lange gewaschen, bis Ferrocyankalium im Waschwasser keine Reaction hervorbringt. Das darauf im Trichter bei 120° getrocknete Kupfer wird in eine böhmische Röhre gefüllt, der Trichter mit Asbest ausgewischt und letzterer als Schlusspropf in die Röhre geschoben. Letztere wird im Verbrennungsofen erhitzt und gereinigter Sauerstoff eingeleitet, im übrigen genau verfahren, wie bei der organischen Elementaranalyse. Den Sauerstoffstrom nimmt man so schwach, dass das gebildete Kupferoxyd nicht schmilzt, dann lässt es sich nach dem Erkalten leicht herausstossen und die Röhre kann oft benutzt werden, andernfalls geht sie für einen weiteren Versuch verloren. Während die Verbrennung vorschreitet, steigen in den Kaliapparat ganz langsam Blasen fast reiner Kohlensäure.

Die Methode ist namentlich auch bei geringem Kohlenstoffgehalt von grosser Genauigkeit; sie verläuft so glatt und ruhig, dass sie mir die angenehmste analytische Operation ist.

β -Kohlenstoff. Die Substanz wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, der Rückstand erst mit heissem Wasser, dann mit kochendem Alkohol ausgewaschen. Schliesslich wird er im Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt und CO_2 wie gewöhnlich bestimmt. Der Graphit des Roheisens ist so schwer verbrennlich, dass er auf diese Weise nicht bestimmt werden kann. Auch wenn man ihn mit CuO zusammenreibt, gelingt es nicht in einer böhmischen Röhre die zur völligen Verbrennung erforderliche Hitze zu erreichen. Folgendes Verfahren führt bequem und sicher zum Ziel. Man reibt den getrockneten Rückstand mit einigen Grammen pulverförmigen Kupfers zusammen, wie es durch Reduction des bei der Gesamtkohlenstoffbestimmung erhaltenen CuO mittelst Wasserstoff erhalten werden kann. Mit diesem Gemisch verfährt man wie bei der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs nur dass man den Sauerstoffstrom so verstärkt, dass das gebildete CuO zu schmelzen beginnt.

Silicium. Ich habe nur die bekannte alte Methode befolgt, welche, meiner Erfahrung nach, bei richtiger Ausführung die schärfste und sicherste ist, welche die analytische Chemie kennt. Dass sich beim Auflösen der Probe in Salzsäure kein Siliciumwasserstoff bildet, habe ich mehrfach dadurch festgestellt, dass ich das entweichende

Wasserstoffgas verbrannte und das gebildete Wasser auffing. Es gelang nicht darin Si O_2 zu entdecken.

Mangan. Das bei der Siliciumbestimmung erhaltene Filtrat wird mit K Cl O_3 oxydirt, alles Chlor verjagt, verdünnt, mit $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ versetzt, bis der Niederschlag beginnt bleibend zu werden. Darauf wird Natriumacetat, etwas mehr als das doppelte vom verwandten Eisen, nebst etwas Essigsäure zugesetzt und gekocht. Darauf wird heisses Wasser bis zu einer Marke im Kolbenhalse nachgefüllt, gut umgerührt, die Temperatur bestimmt und schliesslich das Ganze auf ein grosses Faltenfilter gebracht. Man lässt ablaufen was ablaufen will, ungefähr $\frac{3}{4}$ des Ganzen. Das Filtrat wird ebenfalls gemessen, die Temperatur bestimmt und daraus berechnet der wie vielste Theil des Ganzen es ist. Dasselbe wird nach Zusatz von $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ stark eingedampft, wobei sich in der Regel noch Flocken von Eisenoxydhydrat abscheiden. Das Mangan wird nach der völligen Neutralisation mit $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ durch eingeleitetes Chlor in der Wärme gefällt. Das Superoxydhydrat, welches oft 10 pCt. Alkali enthält, wird abfiltrirt, getrocknet und darauf in möglichst wenig H Cl gelöst. Die in einer Porcellanschale mässig verdünnte Lösung wird mit einer eben hinreichenden Menge von $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ gefällt, das Ganze auf dem Wasserbade fast zur Trockne gebracht, endlich der Niederschlag mit heissem Wasser, anfangs durch Decantiren, rasch ausgewaschen, durch starkes Glühen wieder in $\text{Mn}_3 \text{O}_4$ verwandelt und gewogen.

Phosphor. Zu 10 Gr. der in einem gut gekühlten Kolben befindlichen Substanz lässt man mittelst eines Hahnenrichters allmählich concentrirtes Königswasser fliessen. Nach dem Auflösen wird die überschüssige Säure möglichst vollständig abgedampft. In die darauf stark verdünnte Lösung wird bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff geleitet, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt, das Filtrat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht und mit Natriumcarbonat neutralisirt. Hierauf wird Natriumacetat und etwas Eisenchlorid hinzugefügt und aufgeköcht. Der abfiltrirte Niederschlag wird 24 Stunden lang mit verdünntem Schwefelammonium digerirt, abfiltrirt und schnell ausgewaschen. Aus dem bis auf 5 Cc. eingengten Filtrat fällt man die Phosphorsäure als phosphorsaures Ammonium-Magnesium.

II. Die Bessemerschlacke.

Die auf dem Stahlwerk Osnabrück fallende Bessemerschlacke ist vor den Schlacken anderer Werke, von denen übrigens nur wenige Analysen veröffentlicht sind, dadurch ausgezeichnet, dass sie hauptsächlich nur aus kieselsaurem Mangan besteht und in der Regel nicht über 7 pCt. Eisenoxydul enthält. Dieser Körper zeigte bei näherer Prüfung derartig interessante Eigenschaften, dass er zu einem eingehenden Studium aufforderte.

Die in Rede stehende Bessemerschlacke lässt sich vor dem Löthrohr nur unvollständig schmelzen; bei Zusatz von etwas Kalk oder Bleioxyd schmilzt sie zu einem schwarzen Glase. Ihre Härte ist = $5\frac{1}{2}$. Sie ist nicht nur im amorphen, sondern auch im krystallinischen Zustande zu erhalten.

Im amorphen Zustande verbleibt sie bei schneller Abkühlung, z. B. bei den mittelst einer in den Converterinhalt getauchten Eisenstange erhaltenen Schlackenproben, und bildet dann eine steingutarartige, undurchsichtige Masse von der hellen Farbe der Hohofenschlacke. An der Aussenfläche erscheint sie in Folge einer Oxydation mehr oder weniger braun gefärbt. Sie enthält stets vereinzelte, winzige, Eisenkügelchen eingesthlossen, welche bei der Untersuchung stets aus dem Pulver mit Hilfe eines Magneten entfernt wurden. Durch Salzsäure wird die amorphe Schlacke sehr leicht vollständig aufgeschlossen, auch eine kochende Lösung von kohlensaurem Natrium zersetzt sie theilweise.

Die in Kasten abgelassene, langsam erstarrende Schlacke erscheint durch und durch krystallinisch, von Farbe dunkelbraun. Bruchstücke erinnern oft wenig an eine Schlacke, könnten vielmehr für ein dem Melaphyr ähnliches Eruptivgestein gelten. Der Bruch zeigt zuweilen 1.5 C. grosse Partien ausgebildeter Krystalle mit spiegelnden Spaltungsflächen. Das Pulver erweist sich unter dem mit Polarisationsapparat versehenen Mikroskop als aus durchscheinenden doppel brechenden Krystallfragmenten bestehend, untermischt mit undurchsichtigen amorphen Theilchen. Salzsäure greift das Pulver nur theilweise an, nämlich nur den zwischen den Krystallen lagernden Rest der amorphen Verbindung, wie unten noch näher begründet werden wird. Daher erscheint das längere Zeit mit Salzsäure erhitze und darauf geschlämmte Pulver unter dem Mikroskop als ein reines Krystallmehl.

Die genauere chemische Zusammensetzung der Schlacke ist aus folgenden Analysen¹⁾ ersichtlich:

| I. | a. | b. | Mittel. |
|--------------------------------|--------|-------|---------|
| SiO ₂ | 43.86 | 43.60 | 43.73 |
| MnO | 45.52 | 45.31 | 45.41 |
| FeO | 9.07 | 9.01 | 9.04 |
| Al ₂ O ₃ | 2.06 | 1.92 | 1.99 |
| CaO | Sp. | Sp. | — |
| | 100.51 | 99.84 | 100.17. |

¹⁾ In Bezug auf die Analyse von Bessemerschlacke sei erwähnt, dass die nach dem Aufschliessen mit Salzsäure resultirende SiO₂ nothwendig durch Schmelzen mit Na₂CO₃ von einem geringen, ihr hartnäckig anhaftenden Rest von MnO und FeO gereinigt werden muss. — Al₂O₃ wurde als Differenz aus der Summe Al₂O₃ + Fe₂O₃ und dem durch Massanalyse bestimmten Eisengehalt gefunden.

Diese Schlacke, von einer Charge mit abnorm gesteigerten Eruptionen entnommen, ist also nahezu ein neutrales Silicat; SiO_2 Mn enthält 45.8 pCt. SiO_2 , 54.2 pCt. MnO; SiO_2 Fe enthält 45.4 pCt. SiO_2 und 54.6 pCt. FeO.

Die gewöhnlich fallende Schlacke ist erheblich saurer, aber ärmer an FeO. Von den nachfolgenden Analysen betrifft II. eine hellbraune, mit HCl etwas langsamer aufschliessbare Schlacke III. eine Probe krystallinischer Schlacke.

| | II. | III. |
|----------------|------|------|
| SiO_2 | 53.5 | 52.7 |
| MnO | 36.5 | 38.2 |
| FeO | 6.7 | 6.5 |

Eine höchst interessante Eigenschaft der amorphen Schlacke ist ihre Fähigkeit sich leicht zu oxydiren. Ihr Pulver wird schon vor eintretender Glühhitze in der Luft schnell schwarzbraun unter Gewichtszunahme. Das Pulver der Schlacke No. I. in einer Platinschule rasch zum Glühen erhitzt verglimmt geradezu. Die volle Gewichtszunahme beim Glühen erfolgt schon nach wenigen Secunden und wurde durch anhaltendes Weiterglühen nicht vermehrt.

Dieselbe betrug für die Schlacke I. bei vier verschiedenen Versuchen in Procenten

1.89 2.06 1.90 2.00 Mittel = 1.96 pCt.

Für die Schlacke II. ergab sich die Gewichtszunahme

1.56 1.40 Mittel = 1.48 pCt.

Bei einer dritten Probe, welche das gleiche Aussehen wie II. hatte, und 6.72 pCt. FeO enthielt, fand man

1.46 1.52 Mittel 1.49 pCt.

Bei einer vierten Probe, deren Oberfläche ebenso dunkel erschien, wie bei No. I., ergab ein sehr sorgfältiger, mit 1.5198 Gr. ausgeführter, Versuch eine Zunahme von 0.0344 Gr. oder 2.26 pCt. Den FeO-Gehalt fand ich zu 10.57 pCt.

Die mitgetheilten Versuche zeigen, dass, trotzdem nur ein Bruchtheil theil der oxydirbaren Substanzen oxydirt wird, die Gewichtszunahme eine bestimmte ist. Hatte man die Probe absichtlich nicht fein genug zerrieben, so fand man eine geringere Zunahme, welche aber durch nachträgliches Feinreiben und abermaliges Erhitzen genau den normalen Betrag erreichte. Es ist ferner auf den ersten Blick zu bemerken, dass die Gewichtszunahme dem Gehalt an FeO proportional ist. Die 4 Quotienten aus den FeO-Gehalt und der Gewichtszunahme sind:

$$\frac{9.04}{1.96} = 4.61 \quad \frac{6.70}{1.48} = 4.53 \quad \frac{6.72}{1.49} = 4.51 \quad \frac{10.57}{2.26} = 4.68$$

Würde nun das FeO allein oxydirt, so müsste die Zunahme $\frac{1}{3}$ des FeO-Gehalts betragen. Sie ist aber doppelt so gross. Durch Multiplication des FeO-Gehalts mit $\frac{2}{3}$ erhält man die resp. Werthe

2.07 1.48 1.49 2.35

welche mit den gefundenen Gewichtszunahmen gut übereinstimmen. Demnach muss mit jedem Molekül FeO gleichzeitig ein Molekül MnO zu Mn₂O₃ oxydirt sein. Es bildet sich mit anderen Worten beim Erhitzen der amorphen Bessemer Schlacke das gemischte Oxyd FeMnO₃. Ob diese Verbindung schon isolirt worden ist, weiss ich nicht, jedenfalls ist ihre Existenz von vorn herein nicht unwahrscheinlich.

Dass in der geglühten Schlacke höher oxydirtes Mangan enthalten ist, geht daraus hervor, dass sie mit Salzsäure Chlor entwickelt. Trocknes HCl bildet beim Ueberleiten schon in der Kälte Chlor. In der Glühhitze ebenso, wobei auch etwas Eisenchlorid gleichzeitig mit dem Wasser in dem kalteren Theil der Röhre niedergeschlagen wird, zum Beweise, dass auch Fe₂O₃ vorhanden gewesen. Aus dem in HCl geglühten Rückstande zieht Wasser eine relativ grosse Menge von MnCl₂, welches nur mit wenig Eisen verunreinigt ist. Der extrahirte Rückstand liefert, nachdem er wieder an der Luft erhitzt, mit Salzsäure nochmals Chlor.

Bemerkenswerth ist, dass die geglühte Schlacke selbst durch tagelanges Erwärmen mit Salzsäure nur unvollständig aufgeschlossen wird.

Durch Wasserstoff wird die durch Glühen an der Luft oxydirte amorphe Schlacke schon in gelinder Hitze rasch und vollständig reducirt.

Diese leichte Reduction führt zu der Vermuthung, dass der aufgenommene Sauerstoff schon durch starke Hitze wieder aufgetrieben wird. Dieselbe findet darin ihre Bestätigung, dass eine bis zum Schmelzen erhitzte Probe vom entweichenden Sauerstoffgas aufkocht. Dieser Versuch wird mit dem Leuchtgas-Sauerstoffgebläse ausgeführt, in dessen Flamme an einem Platinöhr das Schlackenpulver gebracht wird. Durch spärlich bemessene Sauerstoffzufuhr muss man es dahin bringen, dass die Hitze nicht über den Schmelzpunkt des Platins hinausgeht.

Die Fähigkeit der Bessemer Schlacke bei schwachen Glühen Sauerstoff aufzunehmen und denselben in der Weissgluth wieder abzugeben verleiht ihr vielleicht eine gewisse active Rolle bei den indirecten Verbrennungen im Converter.

In den durch vorstehende Untersuchung ermittelten Thatsachen liegt auch die wissenschaftliche Begründung der für die Leitung des

Bessemerprocesses so werthvollen Schlackenprobe¹⁾. Nach dem Kippen des Converters wird nämlich in das Bad eine Eisenstange getaucht, welche nachher mit einer Schicht amorpher Schlacke umhüllt ist. Die glänzende Aussenfläche ist mehr oder weniger braun gefärbt. Erscheint sie zu hell, so wird weiter geblasen bis zu der Nüance, welche nach langer Erfahrung einem guten Produkte zugehört. Helle Oberfläche ist nun gleichbedeutend mit schwacher Oxydation oder nach dem Obigen mit einem geringen Eisengehalt. Es sind folglich im Bade noch hinreichend leicht verbrennliche Substanzen vorhanden. Eine dunkle, eisenreichere Schlacke zeigt eine starke Vermehrung des Oxyduls im Bade. Ist die Schlacke schwarz, so kann die Charge nur durch starken Zusatz von Spiegeleisen gerettet werden.

Die im Eingange charakterisirte krystallinische Schlacke erfährt im gepulverten Zustande durch Erhitzen nur eine unbedeutende Bräunung und Gewichtsvermehrung. 1.142 Gr. der Schlacke No. III. erfuhren nach kurzem Erhitzen eine Zunahme von nur 0.0030 Gr. oder 0.26 pCt., welche durch 10 Minuten lang fortgesetztes Glühen nicht im mindesten gesteigert wurde. Der FeO-Gehalt von 6.5 pCt. hätte eine Gewichtszunahme von 1.44 pCt. erwarten lassen. Daraus folgt, dass die krystallisirte Verbindung keinen Sauerstoff aufnimmt, und dass die geringe Gewichtszunahme nur von der Oxydation des zwischen den Krystallen lagernden Restes amorpher Substanz herrührt. Diese Behauptung wird durch folgende Probe bewiesen. 1.607 Gr. der feingepulverten unglühten krystallinischen Schlacke wurden 2 Stunden lang mit Salzsäure erhitzt, wobei, wie erwähnt, eine partielle Aufschliessung stattfindet. Der mit etwas SO_4H_2 zur Trockne gebrachte Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen. In der so erhaltenen Lösung zeigte Chamäleon 1.12 pCt. FeO an. Der Quotient aus der gesammten und der durch HCl ausgezogenen Eisenmenge ist 5.8; die gefundene Gewichtszunahme in die zu erwartende dividirt, giebt den Quotienten 5.5. Demgemäss enthielt die krystallinische Verbindung in 5.8 Theilen 1 Theil amorphe Verbindung, welche letztere allein mit HCl aufgeschlossen und beim Erhitzen nach Massgabe des oben aufgefundenen Gesetzes oxydirt wurde.

¹⁾ Bei Verwendung manganarmen Bessemerroheisens, z. B. englischen Hämatiteisens, lässt sich die Schlackenprobe nicht ausführen, weil die Schlacke nicht schmilzt und durch und durch schwarz ist.