

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 41.

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. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **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, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I

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:

B. Neumann: Die elektrothermische Eisenerzeugung und das jetzige hüttenmännische Verfahren 1537.

F. Haßler: Die Katalyse und ihre Anwendung in der Technik 1540.

Eduard Juon: Über Probenehmen in metallurgischen Betrieben 1544.

## Sitzungsberichte:

Die Versammlung der British Association for the Advancement of Science zu Cambridge vom 17.—24./8. 1904 1549.

## Referate:

Pharmazeutische Chemie 1551; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 1552; — Gärungsgewerbe 1556.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Die Auslegung der Bestimmungen des Patentgesetzes in den Vereinigten Staaten; — Belgiens Handel im Jahre 1903; — Deutsche Schokoladenindustrie 1559; — Celle; — Usines electro-chimiques de Hafslund; — Wien; — New-York; — Stockholm; — Handels-Notizen 1560; — Dividenden 1561; — Personal-Notizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1562; — Patentlisten 1563.

## Verein deutscher Chemiker:

Hamburger Bezirksverein. C. Schmidt: Über Wassergas in der Gasversorgung 1567; — C. Enoch: Über Tuberkulium und Rotlaufserum 1568.

## Die elektrothermische Eisenerzeugung und das jetzige hüttenmännische Verfahren.

Von Prof. Dr. B. NEUMANN-Darmstadt.

(Eingeg. d. 29./8. 1904.)

In Heft 4 und 5 dieser Zeitschrift findet sich eine Zusammenstellung derjenigen Verfahren und Apparate, welche mit Hilfe der Elektrizität Eisen aus Erzen gewinnen oder Roheisen in Stahl verwandeln wollen. Ich habe mich nun in „Stahl und Eisen“<sup>1)</sup> eingehend mit der elektrothermischen Eisenerzeugung beschäftigt und dabei sowohl die technische wie die ökonomische Seite betrachtet, um die Frage zu beantworten, welche Aussichten diese neuen Verfahren wohl bei uns in Deutschland und den anderen Eisenindustrieländern haben mögen in Konkurrenz mit den jetzt gebräuchlichen hüttenmännischen Verfahren (dem Hochofenprozeß, dem Martin- und Bessemerverfahren und dem Tiegelguß). Die Resultate dieser Untersuchung dürften auch für den technischen Chemiker Interesse haben.

Die Verfahren gliedern sich in solche, welche nur Roheisen und Legierungen erzeugen, und solche, welche nur die Umwandlung des Rohmetalles in Stahl besorgen.

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 24, 682. 761. 821. 883. 944.

Diese Einteilung ist aber so nicht ganz durchführbar, weil Stassano und Conley in ein und demselben Apparate Roheisendarstellung und Raffination vornehmen. Keller, Héroult und Harmet benutzen für die verschiedenen Zwecke besondere Apparate, Kjellin, Gin, Girod beschränken sich auf Metalleraffination. Das Verfahren von Ruthenburg ist kein eigentlicher Schmelzprozeß, sondern nur eine Art Brikkettierprozeß, welcher gesinterte oder höchstens halb reduzierte Massen liefert. Die Apparate von Kjellin, Schneider, Gin, Girod arbeiten ohne Kohlenelektroden, alle anderen mit solchen. In betreff der Apparate kann auf die früher in dieser Zeitschrift erschienene Abhandlung verwiesen werden.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines technischen Prozesses ist die Beschaffenheit der zu erzielenden Produkte wesentlich. In bezug auf die Qualitätseigenschaften sind die vorhandenen Angaben außerordentlich dürftig, weil einerseits mehrere dieser Verfahren noch gar nicht in größerem Maßstabe betrieben werden, und andererseits, weil manche Erfinder vorziehen, ihre Produkte nicht zu einer näheren Untersuchung herzugeben. Über die chemische Zusammensetzung der Produkte sind folgende Zahlen bekannt:

Verfahren	Stassano		Héroult		Kjellin		Ferrosilicium
	A	B	C	D	E	F	G
Zahl der Proben	5	2	?	1	8	3	3
Mangan	0,068—0,272	0,09 —0,092	0,092—0,138	0,000	0,13 —0,54	0,33 —0,49	0,16— 0,86
Silicium	0,018—0,048	Spur	0,020—0,023	0,007	0,03 —0,85	0,35 —0,47	25,0 —75,0
Schwefel	0,046—0,130	0,05 —0,059	0,016—0,022	0,008	0,005—0,03	0,01 —0,015	0,01— 0,04
Phosphor	0,005—0,060	0,009—0,029	0,006—0,011	0,003	0,009—0,014	0,011—0,014	0,04— 0,12
Kohlenstoff	0,084—0,120	0,090—0,17	0,840—1,080	0,008	0,08 —1,70	0,95 —1,45	0,23— 0,48.

Die Zahlen unter A stammen von Lucchini und sind dem Kommissionsbericht entnommen. Die Zahlen unter B teilt Goldschmidt mit. C sind Zahlen von Werkzeugstahl und D von Flußeisen nach Angaben des Erfinders. Namentlich die Zahlen unter D wird man mit einigem Mißtrauen betrachten dürfen. E sind Analysen von Gysingestahl aus einer Arbeit von Benedicks, F solche einer Untersuchung Steads, G sind Zusammensetzungen von Handelsferrosilicium.

Über die physikalischen Eigenschaften der Produkte des elektrischen Ofens war ebenfalls nur wenig zu erfahren. Das Stassanometall war nach Lucchini zu schwefelreich, um sich in der Wärme schmieden zu lassen, Goldschmidt bezeichnet dagegen das Metall als ein dem Martinmetall ähnliches Produkt. Weder von den Erzeugnissen Stassanos noch Héroults sind Festigkeitszahlen bekannt. Vom Kellerschen Verfahren berichtet Bertolus, daß die Stahlblöcke sich mit Bessemer- oder Martinmetall vergleichen ließen. Eine ausgeglühte Probe gab 83,4 kg/qmm Reißfestigkeit bei 13,8% Dehnung. Sehr umfassende Qualitätsprüfungen haben nun am Gysingestahl stattgefunden, über welche Axel Wahlberg ausführlich berichtet hat<sup>2)</sup>. Die Reißfestigkeiten betrugen an ungeglühten Proben bei 0,7—1,2% C 87—118 kg/qmm bei 11,6—4,3% Dehnung, an geglühten Proben bei demselben Kohlenstoffgehalte 73—85,4 kg/qmm bei 14,6—11,1% Dehnung. Die Güsse waren in bezug auf Homogenität besten schwedischen Tiegelstahl-sorten vollkommen ebenbürtig, ebenso hinsichtlich der Reiß- und Bruchfestigkeit, dagegen war der Widerstand gegen Schlag sogar größer. — Die im elektrischen Ofen erzeugten hochprozentigen Eisenlegierungen zeichnen sich vor den Hochofenprodukten durch größere Reinheit und geringeren Kohlen-

stoffgehalt aus; das gilt sowohl vom Ferrosilicium wie Ferrowolfram, -vanadium, -chrom, -titan.

Bei der jetzt üblichen Erzeugung von Roheisen aus Erz, ebenso bei der Umwandlung von Roheisen in Stahl, wird die für die verschiedenen Reaktionen und die physikalischen Änderungen nötige Energiemenge größtenteils durch Verbrennung von Kohle erzeugt (Ausnahme: Bessemerprozeß), die neueren Verfahren dagegen versuchen, die nötige Wärme nicht durch Kohlenverbrennung, sondern durch elektrische Energie zu erzeugen. Die elektrische Energie ist nun aber die teuerste Energieform, es wird deshalb für die ökonomische Seite der Frage sehr wichtig sein, den Kraftverbrauch und den thermischen Wirkungsgrad der Apparate zu kennen, die mit den Kosten der Elektrizitätserzeugung zusammen dann den Ausschlag geben.

Zur Reduktion von 1 t (1000 kg) Eisen aus Eisenoxyd sind 357 kg, aus Oxyduloxyd 317 kg Kohlenstoff erforderlich; diese Reduktion würde bei chemisch reiner Substanz 1213139 Kal. = 1403 Kilowattstunden erfordern. Bei der Reduktion von Erzen kommt aber noch hinzu: die Reduktion der Verunreinigungen, Erhitzen der Zuschläge, Schmelzen der Schlacke, Erhitzen des Eisenbades, und die im Kohlenoxyd entweichende Wärme. Rechnet man die Sache an einem Erzbeispiel nach, so kommt man auf 2000 Kw.-Std. allein für die für die Reaktionen nötige Wärme. Da nun der Wirkungswert elektrischer Öfen bei Prozessen mit chemischen Reaktionen und Schmelzungen nach Richards 60—75 % beträgt, und auch Goldschmidt am Stassanofen einen Wirkungswert von 61% berechnet hat, so kann man bei dem praktischen Verfahren für die Gewinnung von Rohmetall aus Erz einen Kraftverbrauch von rund 3000 Kw.-Std. ansetzen. Es ergaben sich:

nach Versuchen von Stassano für 1 T. Eisen	3155 Kw.-Std. bei reinem Hämatit
„ „ „ Rossi „ „ „ „	3354 „ „ titanhaltigen Erzen
„ Angaben „ Keller „ „ „ „	2800 „
„ Versuchen „ Sjöstedt „ „ „ „	3100—3500 „ beim Verschmelzen

von abgeröstetem Magnetkies. Harmet berechnet nur 2600 Kw.-St., er setzt aber die Strahlung zu gering an, bei angemessener Korrektur kommt man auf 3270 Kw.-Std.

Zur Umwandlung von Roheisen in Stahl verwenden die elektrothermischen Verfahren alle einen dem Martinverfahren ähnlichen Prozeß, und zwar wird in der Hauptsache der sog. Schrottprozeß ausgeführt, d. h. man

drückt den Kohlenstoffgehalt des Rohmetalles durch Zusatz von Schmiedeeisen und Stahlabfällen hinunter, ev. setzt man auch noch etwas Erz zur weiteren Entkohlung hinzu. Die hier zuzuführende Energiemenge, gleichgültig ob das Verfahren im Martinofen oder im elektrischen Ofen ausgeführt wird, hat nur die zum Schmelzen des Einsatzes und die zur Läuterung nötige Temperatur zu erzeugen. Die theoretische Berechnung der aufzubringenden Wärmemenge ergibt für den Schrottprozeß:

<sup>2)</sup> Jernkont. Annal. 1902, 296. — Stahl u. Eisen 24, 824.

a) wenn das Roheisen flüssig eingesetzt wird 378 360 Kal. = 438 Kw.-Std.

b) wenn das Roheisen kalt eingesetzt wird 753 560 Kal. = 871 Kw.-Std.

Der Kraftaufwand beim Stahlprozeß berechnet sich nun nach Angaben von:

a) Harmet bei flüssigem Eisen auf 620 Kw.-Std.

Keller „ „ „ „ 694 „

Gin „ „ „ „ 600 „

b) Conley „ kaltem Einsatz „ 920 „

Hérault „ „ „ „ 882 „

Kjellin „ „ „ „ 966 „

Die Héraultsche Zahl ist auffallend niedrig. Er benutzt allerdings eine Art Vorfrischprozeß, vielleicht ändern sich hierdurch die Verhältnisse etwas. Im Durchschnitt kann man also als wirklichen Energieverbrauch beim Stahlprozeß bei kaltem Einsatz 900 bis 950 Kw.-St. annehmen.

Die von den Erfindern für die fertigen Produkte angegebenen Selbstkostenberechnungen geben keinen direkten Vergleich der einzelnen Verfahren, weil Material und Kraftkosten an verschiedenen Orten verschieden sind.

Zum Vergleich des hüttenmännischen und des elektrischen Verfahrens haben wir uns zunächst zu vergegenwärtigen, daß in beiden Fällen Erz, Zuschlag und Reduktionsmaterial nach Natur und Menge die gleichen sind, wir ersetzen im elektrischen Ofen nur die durch den Heizkoks gelieferte Wärmemenge durch elektrische Wärme. Die ganze Frage reduziert sich also darauf, ob an einem bestimmten Orte eine gewisse Menge Koks teurer oder billiger ist wie die dem Heizwerte entsprechende Energiemenge.

In Deutschland kostet jetzt der Koks 15 M, Verein. Staaten (Connellsville) 16 M, England (Middlesbr.) 16 M, Frankreich (Livet) 32 M, Chile 80 M, Brasilien 48 M. Die Kosten für elektrische Energie betragen in Deutschland für das Kw.-Jahr 108,80 M mit Hochofengichtgas, und ebenso mit Wasser (die Preise sind in letzter Zeit etwas gestiegen), die Kw.-Std. also 1,28 Pf mindestens. In Amerika beträgt der Preis für das Kw.-Jahr ebenfalls 108,80 M, bei Benutzung von Wasserkraft auch 81,60 M, die Kw.-Std. also 0,96—1,28 Pf; in den Alpen 40—54 M, d. i. 0,47—0,64 Pf; in Chile soll dagegen die Wasserkraft für 24 M zu haben sein.

Rechnet man nun die Verhältnisse z. B. an einem Roteisenstein von der Lahn durch, so sind erforderlich für alle Reduktionen 413 kg, für den Wärmearaufwand 566 kg Kohlenstoff. Diese 566 kg entsprechen 662,3 kg Handelskoks im Werte von 9,93 M. Andererseits sind zur Erzeugung derselben Wärmemenge nach dem ermittelten Durchschnitts-

werte 2688 Kw.-Std. aufzuwenden, die bei uns in Deutschland nach den vorher angegebenen Preisen mindestens 34,40 M kosten. Die Roheisenerzeugung im elektrischen Ofen kostet also bei uns zunächst 24,47 M mehr, wozu noch 10—15 M Elektrodenabbrand kommen. Während sich also nach dem bisherigen Verfahren 1 T. Roheisen aus diesem Erz zu 58,20 M herstellen läßt, würde die Herstellung auf elektrischem Wege mindestens 92 M kosten. Ich habe nun die Rechnung auch bei anderen für unsere Hütten typischen Erzsorten (Brauneisensteine, Minette, Spat, Magnet Eisenstein) durchgeführt, der Mehraufwand (ohne Elektroden) schwankt zwischen 14,35 und 35,39 M und beträgt im Mittel 22 M, mit Elektrodenabbrand also 35 M ungefähr. Diese Zahl zeigt klar, daß dem Hochofenprozeß bei uns keine Konkurrenz durch den elektrischen Ofen erwächst. Dasselbe gilt von England und den Vereinigten Staaten, wo ebenfalls genügende Mengen Kohle und nur unreine Erze zur Verfügung stehen.

Die Verhältnisse ändern sich aber in brennstoffarmen Ländern mit billigen Wasserkraften, wie z. B. in Südamerika. Bei den oben angeführten Kosten würde dort die elektrische Erhitzung um 24—43 M billiger sein; dort ist allerdings auch noch der Reduktionskoks um 26 M teurer, wie bei uns, und der Abbrand von Elektrodenkohle kostet dort 20—25 M, dafür sind dann wahrscheinlich aber auch die Erze billiger. Dort ist also vielleicht die Durchführung möglich.

Auch bei der Umwandlung des Roheisens in Stahl sind in beiden Fällen der Einsatz und die Zuschläge dieselben, es handelt sich also nur um die Kosten der Erhitzung des Metallbades und der Schlacke. Neuere Martinöfen erzeugen 1 T. Martinstahlblöcke mit 220 kg Kohle, andererseits brauchen die elektrischen Öfen 900—950 Kw.-Std., es stehen sich also bei uns (Kohle 10 M) die Kosten von 2,20 M im Martinofen und 11,50—12 M im elektrischen Ofen gegenüber. Der Martinofen arbeitet bei uns also, abgesehen von seinem bedeutend größeren Fassungsvermögen, um wenigstens 10 M billiger, das sind ungefähr 14% der Selbstkosten.

Nun haben Kjellin und Benedicks in ihrem Gysingeofen aus feinem Holzkohlenroheisen und Abfällen von Holzkohlenschmiedeeisen einen wirklichen Tiegelstahl hergestellt. Die Selbstkosten werden zu 171,50 M angegeben, wovon allein 130 M auf den Einsatz entfallen. Da nun bei uns die Kosten sowohl für Kraft wie für den Einsatz ungefähr dieselben sind, so läßt sich auch bei uns ein Tiegelstahl zu diesem Preise im elektrischen

Ofen erzeugen. Von dem jetzigen Tiegelstahlverfahren sind keine Selbstkosten bekannt, man kann aber folgende Überschlagsrechnung anstellen: 1 T. Tiegelstahl braucht zur Erhitzung 1200 kg Kohle (= 12 M) und 35–40 Tiegel (ca. 5 M), die nur 3–5 Schmelzungen halten; die Unkosten für Schmelzung und Tiegel betragen also für die Tonne Tiegelstahl 50–70 M. Aus dem Gysingeofen lassen sich Abstiche von 1 T. Metall entnehmen. Die Unkosten für Reparatur und Mauerung werden mit 8,50 M angegeben, so daß hier die Kosten für Ofen und Schmelzung auf rund 28 M kommen. In diesem Falle arbeitet der elektrische Ofen wesentlich billiger. Die elektrothermische Eisenraffination kann demnach auch bei uns sehr wohl mit dem kostspieligen Tiegelgußverfahren in Wettbewerb treten.

Bei uns wird also der Hochofen nach wie vor die Reduktion der Erze weiter besorgen, und die gewöhnlichen Stahlsorten werden auch weiter im Martinofen oder Bessemerkonverter hergestellt werden. Nur für feine Spezialstahlsorten kann der elektrische Ofen auch bei uns ökonomisch Verwendung finden.

## Die Katalyse und ihre Anwendung in der Technik.

Von F. HASSLER, Hamburg.

(Vortrag, gehalten am 1. Juni 1904 im Hamburger Bezirksverein Deutscher Chemiker.)

Der Begriff die Katalyse ist geschaffen worden von Berzelius. Im Anfange des vorigen Jahrhunderts wurden verschiedene Reaktionen aufgefunden, die darin übereinstimmten, daß zu ihrem Ablauf die Gegenwart eines Stoffes nötig ist, der selbst nicht verändert wird. Es waren dies namentlich: die von Kirchhoff 1811 entdeckte Umwandlung von Stärke in Dextrin und Stärkezucker durch Kochen mit verdünnten Säuren; die von Thenard 1818 gefundene Spaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Platin und andere Körper; die von Davy gefundene Beschleunigung der Verbrennung von Gasen durch Platin; die von Mitscherlich 1835 genauer untersuchte Bildung des Äthers aus Alkohol und Schwefelsäure. Alle diese Reaktionen wurden von Berzelius als katalytische Erscheinungen zusammengefaßt. Er sagt (1836): „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so daß zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine größere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird.“ — Berzelius hat ausdrücklich betont, daß hierdurch nichts erklärt, sondern nur zusammengehörige

Erscheinungen unter einem Begriff zusammengefaßt werden sollten, und hat vor der Gefahr gewarnt, die darin liegt, daß man Erscheinungen zu erklären versucht, ehe man sie genau kennt. Trotzdem wurde ihm sehr bald zum Vorwurf gemacht, daß der Begriff der Katalyse nichts erkläre, und man versuchte in verschiedenster Weise, durch Atomschwingungen usw. die Erscheinungen mechanistisch zu deuten. Alle diese Erklärungen haben zu einem Erfolge nicht geführt und konnten es auch nicht bei den damaligen Kenntnissen von den Gesetzen des Reaktionsverlaufs. Das einzige Resultat dieser Versuche war, daß das ganze Gebiet der Katalyse etwas in Verfall kam, so daß es bis in die neueste Zeit fast völlig vernachlässigt wurde.

Bei der Untersuchung chemischer Reaktionen hatte man sich bisher fast ausschließlich darauf beschränkt, festzustellen, welche Produkte bei einer Reaktion gebildet werden. Auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion und auf die Faktoren, die für den Verlauf bestimmend sind, war man nicht eingegangen. Nach dem Vorgange von Wilhelmy (1850) begann man, die Geschwindigkeit von Umsetzungen zu messen, und suchte die Faktoren zu ermitteln, von denen die Geschwindigkeit abhängt. Die Arbeiten von Guldberg und Waage, von van't Hoff und von Ostwald brachten uns dann einen klaren Einblick in die Gesetze, die den Verlauf der Reaktionen beherrschen.

Jetzt erst war es möglich, den Begriff der Katalyse scharf zu definieren. Das geschah durch Ostwald (1894). Er sagt: „Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorganges durch die Gegenwart eines fremden Stoffes.“ Natürlich ist dies ebenso wie bei Berzelius keine „Erklärung“, sondern eine Definition der Katalyse. Von der Berzeliuschen unterscheidet sich diese Definition vor allem dadurch, daß sie die katalytischen Erscheinungen einer quantitativen experimentellen Untersuchung zugänglich macht. Ein zweiter Unterschied liegt darin, daß nach Berzelius der Katalysator die Reaktion erst ermöglicht, während nach Ostwald der Katalysator die Reaktion, die auch ohne ihn stattfinden würde, nur beschleunigt.

Eine chemische Umsetzung kann sich vollziehen, wenn die durch die Reaktion erzeugten Stoffe einen geringeren Gehalt an freier, arbeitsfähiger Energie haben als die Ausgangsstoffe. Die Lehren der Energetik führen zu der Auffassung, daß die Reaktion sich unter diesen Umständen nicht nur vollziehen kann, sondern auch vollziehen muß. Das heißt, jede Reaktion, die möglich ist, findet auch tatsächlich statt. Nur über die Zeit, die notwendig ist, damit sich eine bestimmte Menge umgesetzt, gibt uns die Energetik keine Auskunft. Ob sich 1% der Ausgangskörper in 1 Minute oder in 1 Jahr umwandelt, das läßt sich nur experimentell entscheiden. Die Energetik zeigt nur, daß die Geschwindigkeit einer überhaupt möglichen Reaktion nicht absolut gleich Null sein kann.

Der Katalysator wirkt nun so, als ob das Zeitmaß der Reaktion verändert wäre. Alle Ge-