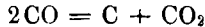


371. Rudolf Schenck und W. Heller: Experimentelle Studien über die Vorgänge bei der Reduction des Eisens.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingeg. am 25. April 1905; mitgetheilt i. d. Sitzung von Hrn. A. Stähler.)

Die Untersuchungen von R. Schenck und F. Zimmermann¹⁾ über die Spaltung des Kohlenoxydes hatten das Resultat geliefert, dass die Metalle der Eisengruppe die Reaction

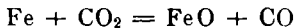


auszulösen im Stande sind. Im Gegensatz zu früheren Angaben Anderer konnte festgestellt werden, dass nicht die Oxyde, sondern die freien Metalle die wirksamen Katalysatoren sind.

Bei den Untersuchungen über den Verlauf der Spaltung in Gegenwart der Metalle Nickel, Kobalt und Eisen ergab sich nun, dass das Eisen ein wesentlich anderes Verhalten zeigte, als die beiden anderen Metalle. Wenn man Kohlenoxyd von ungefähr Atmosphärendruck auf Nickel und Kobalt einwirken lässt und die Druckänderung bei constant gehaltenem Volumen beobachtet, so kommt die Reaction zur Ruhe etwas oberhalb der Hälfte des Anfangsdruckes, nämlich dann, wenn Gleichgewicht zwischen den beiden Gasen Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd mit festem Kohlenstoff eingetreten ist.

In Gegenwart von Eisen ist der Verlauf ein anderer; der Druck, bei welchem die Reaction zum Stillstand kommt, ist bei den damals verwendeten Temperaturen ein sehr kleiner, man erhält den Eindruck, als verschwinde sämmtliches Gas aus dem Reactionsgefäss. Das kann natürlich nur dann stattfinden, wenn das Metall nicht rein katalytisch wirkt, sondern selbst an der Reaction theilnimmt, wenn es selbst oxydirt wird, und der Kohlenstoffgehalt des Gases in die Form von festem Kohlenstoff übergeführt werden kann.

Reines Kohlenoxyd ist nicht im Stande, Eisen zu oxydiren. Wir stellen uns daher vor, dass die Einwirkung des Kohlenoxydes auf Eisen sich aus zwei Vorgängen zusammensetzt. Zuerst wirkt das Metall rein katalytisch, indem es die Spaltung des Monoxydes in Kohlenstoff und Kohlendioxyd begünstigt. Dadurch wird die Menge des letzteren Gases allmählich so vergrößert, dass das Mischungsverhältniss der beiden Oxyde des Kohlenstoffes, welches mit metallischem Eisen im Gleichgewicht steht, überschritten wird. Dann kann gemäss der Gleichung



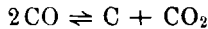
Oxydation des Metalles und Regeneration von Kohlenoxyd, welches seinerseits wieder in Kohlenstoff und Kohlendioxyd zerfällt, stattfinden.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1231 [1903].

Spaltungs- und Oxydations-Vorgang kommen erst zur Ruhe, wenn vollständiges Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxydul, Kohlenstoff und seinen beiden gasförmigen Oxyden eingetreten ist.

Dieses totale Gleichgewicht ist ein zusammengesetztes: es ist einerseits Kohlenstoff mit seinen beiden gasförmigen Oxyden, und andererseits sind Eisen und Eisenoxydul mit Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd im Gleichgewicht.

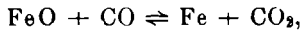
Die Bedingungen für diese einfachen Gleichgewichte sind nun ohne weiteres aufzustellen. Die umkehrbare Reaction



kommt zum Stillstand, wenn

$$\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \zeta$$

ist, die Reaction



wenn

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \eta$$

ist. p_{CO} und p_{CO_2} sind die Partialdrucke von Kohlenmonoxyd bzw. Kohlendioxyd, ζ und η die Gleichgewichtsconstanten. Wenn wir nun den Gesamtdruck der beiden Gase P einführen, so gelten die Gleichungen

$$P = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$$

$$1. \frac{p_{\text{CO}}^2}{P - p_{\text{CO}}} = \zeta \quad \text{und} \quad 2. \frac{p_{\text{CO}}}{P - p_{\text{CO}}} = \zeta.$$

Im Falle des totalen Gleichgewichtes zwischen Eisen, Eisenoxydul, Kohlenstoff und seinen Oxyden sind nun beide Gleichungen gleichzeitig erfüllt. Durch deren Combination erhält man die weiteren Gleichungen¹⁾

$$3a. p_{\text{CO}} = \frac{\zeta}{\eta}, \quad 3b. P = \zeta \cdot \frac{1 + \eta}{\eta^2}.$$

ζ und η sind Constanten, welche nur von der Temperatur abhängig sind. Aus den beiden Gleichungen lässt sich nun entnehmen, dass sowohl die Partialdrucke der beiden Gase als ihr Gesamtdruck nur von der Temperatur abhängen, dass jeder Temperatur ein ganz bestimmter Partialdruck und ein ganz bestimmter Gesamtdruck der beiden Oxyde des Kohlenstoffes entspricht.

Die Kenntniss der Drucke des totalen Gleichgewichtes ist von Wichtigkeit für den Eisenhochofenprocess; Eisenoxydul wird von Kohlenoxyd in Gegenwart von Kohlenstoff nur dann reducirt, wenn

¹⁾ Vergl. hierzu: R. Schanck, Ueber die Theorie des Hochofenprocesses, Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 402 [1904] und Zeitschr. f. angewandte Chem. 17, 1077 [1904].

der Gesamtdruck von Kohlenmonoxyd und Dioxyd kleiner ist als der Druck des totalen Gleichgewichtes. Ist der Druck des Gasgemisches bei der gleichen Temperatur grösser, so erfolgt im Gegentheil Reoxydation von metallischem Eisen und Abscheidung von Kohle. Dieser letzte Vorgang erfolgt zuweilen im Eisenhochofen und giebt dann zu schweren Betriebsstörungen Veranlassung. Der fein vertheilte Kohlenstoff verursacht eine Verstopfung, welche nach Osann zum Hängenbleiben der Gichten führen kann.

Wir haben nun die Drucke des totalen Gleichgewichtes für eine grosse Zahl von Temperaturen innerhalb des Intervalles 400—800° bestimmt.

Um sie zu ermitteln, kann man zwei verschiedene Wege benutzen. Entweder kann man Kohlenmonoxyd auf fein vertheiltes Eisen einwirken lassen und den Punkt aufsuchen, bei welchem die Reaction aufhört (Methode I), oder man kann umgekehrt Eisenoxydul mit Kohlenstoff gemischt im Vacuum erhitzen und den Druck der entwickelten Gase messen (Methode II).

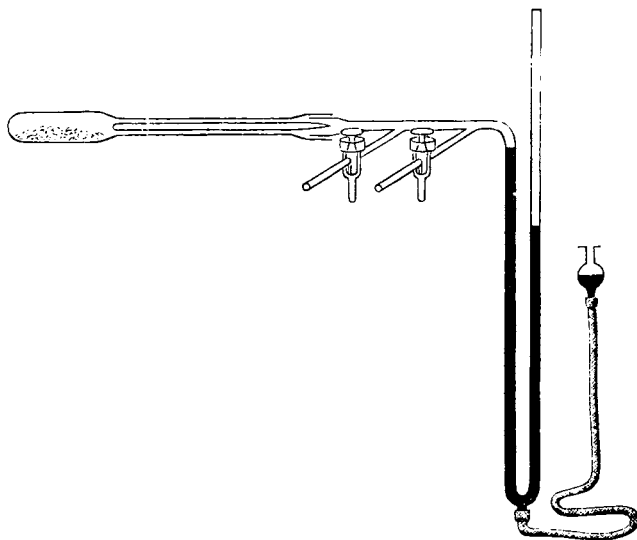


Fig. 1.

Beide Wege sind gangbar und liefern übereinstimmende Resultate. Für beide Methoden haben wir uns des gleichen Apparates bedient (vergl. Fig. 1).

Derselbe besteht aus einem einseitig geschlossenen Rohr aus Quarzglas, welches mittels Schliffes an ein Manometer angesetzt werden kann.

Das Quarzrohr hat einen ziemlich weiten Hals, welches die bequeme Einführung der festen Substanzen ermöglicht. Um nun den todtten Raum, welcher durch den weiten Ansatz entsteht, möglichst unschädlich zu machen, haben wir ihn durch ein beiderseits geschlossenes und (um ein Platzen bei den hohen Temperaturen zu vermeiden), evacuirtes Rohr aus Quarzglas ausgefüllt. Diese Anordnung bietet die Vortheile eines Capillarrohres und gestattet doch andererseits eine bequeme Füllung.

Das Glasstück zwischen Schliß und Manometer ist aus Capillarrohr gefertigt und trägt zwei Dreiweghähne, an welche die Quecksilberluftpumpe und der Gasentwicklungsapparat angeschlossen werden.

Das Quecksilber im linken Schenkel des Manometers wurde mit Hilfe der aus der Abbildung erkennbaren Vorrichtung stets auf dieselbe Marke eingestellt. Alle Beobachtungen sind bei constantem Gasvolumen ausgeführt worden.

Das Quarzrohr wurde in das Porzellanrohr eines elektrisch geheizten Heräus'schen Ofens eingeschoben. Die Bestimmung der Temperaturen erfolgte mit Hilfe eines von der Reichsanstalt geprüften Le Chatelier'schen Pyrometers und eines Galvanometers von Siemens & Halske unter Berücksichtigung der Zimmertemperatur.

Methode I. Der mit dem Eisenpräparat beschickte Apparat wurde mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe vollständig evacuiert und dann mit Kohlenoxyd gefüllt. Diese Prozeduren wurden bei gleichzeitiger Erwärmung auf constante Temperatur mehrmals wiederholt und erst dann die definitive Füllung mit dem Gase für die Beobachtung vorgenommen.

In jeder Versuchsreihe wurde zuerst bei den hohen Temperaturen (ca. 700°) die Beobachtung begonnen und nach erfolgter Einstellung des Gleichgewichtes ohne erneute Füllung die Temperatur erniedrigt und bei ihr der Enddruck ermittelt u. s. f.

Das reine Kohlenoxyd wurde durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf reines Natriumformiat gewonnen. Durch Einsetzen des Entwicklungsgefäßes in ein Wasserbad, dessen Temperatur variirt werden kann, ist man im Stande, den Gasstrom ganz nach Belieben zu reguliren. Das Gas hatte vor seinem Eintritt in den Apparat eine Reihe von Waschflaschen zum Reinigen und zum Trocknen zu passiren.

Das metallische Eisen wurde in verschiedenen Formen verwendet.

Das Ferrum reductum des Handels zeigt eine recht gute Reactionsfähigkeit, enthält aber leicht organische Verbindungen, welche zu

Störungen Veranlassung geben. Es wird an Wirksamkeit weit übertroffen von Eisenpräparaten, welche aus elektrolytisch hergestelltem Eisenamalgam durch Abdestilliren des Quecksilbers gewonnen sind. Auf ihre hohe Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Kohlenoxyd hat schon Guntz¹⁾ aufmerksam gemacht; diese beruht übrigens auf der Anwesenheit kleiner Quecksilbermengen, welche in den Präparaten chemisch gebunden oder in fester Lösung enthalten sind und sehr schwer vollständig durch Erwärmen entfernt werden können. Eine völlige Austreibung des Quecksilbers macht sie träge. Die Anwesenheit des Quecksilbers, die an und für sich die Reaction sehr begünstigt, hat aber den Nachtheil, dass sich stets etwas Quecksilberdampf den Gasen beimischt und so zu hohe Werthe für die Gleichgewichtsdrucke liefert.

Aus diesem Grunde haben wir schliesslich mit metallischem Eisen imprägnirten Bimsstein benutzt, welcher schon bei den Untersuchungen über die Spaltung des Kohlenoxydes von Schenck und Zimmermann gute Dienste geleistet hatte. Zwar geht die Reaction viel langsamer vor sich als bei dem Amalgameisen, aber dafür erhält man sichere Werthe. Nur muss man Acht geben, dass man den Versuch nicht zu früh abbricht, denn in der Nähe des Gleichgewichts geht die Reaction nur sehr langsam von statten.

Methode II. Sehr viel schneller kommt man zum Ziele, wenn man Eisenoxydul mit Kohlenstoff erhitzt und die Drucke bestimmt, welche durch die Reductionsreaction hervorgerufen werden können. Diese Methode ist von allen Fehlern frei, welche bei der ersten zu Irrthümern Veranlassung geben können.

Der mit der Eisenoxydul-Kohlenstoff-Mischung beschickte Apparat wird evacuirt, auf die gewünschte constante Temperatur erhitzt und der erzeugte Gasdruck am Manometer abgelesen. Das Verfahren ist ein sehr einfaches:

Eine innige Mischung der beiden festen Stoffe haben wir erhalten, indem wir innerhalb unseres Apparates, der auf eine Temperatur zwischen 400° und 500° erhitzt wurde, Kohlenmonoxyd längere Zeit auf Eisenbimsstein einwirken liessen. Das nicht absorbirte Monoxyd haben wir dann mit der Luftpumpe entfernt und weiter, mit den tieferen Temperaturen beginnend, die Drucke für eine Reihe von Temperaturen mit der gleichen Beschickung ermittelt.

Die Beobachtungsergebnisse sind die folgenden:

¹⁾ Bull. Soc. chim. 7, 275, 278.

Eisenpräparat	Amalgameisen		Bimssteineisen		Bimssteineisen durch CO oxydirt (C und FeO)	
Bestimmungsmethode	I.		I.		II.	
	Temp.	Gleichgewichtsdruck	Temp.	Gleichgewichtsdruck	Temp.	Gleichgewichtsdruck
	—	—	469 ⁰	10.9 mm	468 ⁰	10.3 mm
	500 ⁰	41.8 mm	—	—	—	—
	560 ⁰	133.2 »	—	—	540 ⁰	30.0 »
	600 ⁰	201.0 »	600 ⁰	65.0 »	—	—
	655 ⁰	482.1 »	—	—	620 ⁰	81.5 »
	673 ⁰	612.5 »	—	—	669 ⁰	169.2 »
	700 ⁰	660.5 »	703 ⁰	308 »	—	—
		zu hoch	719 ⁰	395.8 »	728 ⁰	438.4 »
					778 ⁰	750.0 »
					780 ⁰	780.0 »

Aus der Tabelle geht hervor, dass beide Methoden zu den gleichen Resultaten führen. Das wird besonders deutlich, wenn man sich der graphischen Darstellung bedient. Die für Bimssteineisen ermittelten Gleichgewichtsdrucke fallen in denselben Curvenzug.

In der folgenden Abhandlung wird gezeigt werden, dass die Gleichgewichtsdrucke von der Art des zur Reduction verwendeten Kohlenstoffs stark abhängig sind, dass amorphe Kohle z. B. erheblich höhere Druckwerthe liefert als Graphit.

Auch über das Verhalten des metallischen Mangans gegenüber Kohlenoxyd haben wir Untersuchungen angestellt, da zur Erzeugung von weissem Roheisen im Hochofen stets manganhaltige Erze Verwendung finden. Man kann es voraussagen, nach welcher Richtung die Gleichgewichte bei manganhaltigem Eisen sich verschieben werden. Das Mangan ist sehr viel leichter zu oxydiren als das Eisen. In Folge dessen werden schon Mischungen von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, welche relativ wenig des zweiten Gases enthalten, eine Ueberführung des Metalles in Oxydul bewirken können. Die Gleichgewichts-

$$\eta = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$$

constante des Mangans wird also, gleiche Temperatur vorausgesetzt, höhere Werthe besitzen als die des Eisens. Die Gleichung

$$P = \zeta \cdot \frac{1 + \eta}{\eta^2}$$

ergiebt sofort, dass der Druck des totalen Gleichgewichtes beim Mangan sehr viel kleiner ausfallen muss, als beim reinen Eisen.

Dieser Schluss ist durch die Versuche vollauf bestätigt worden. Metallisches, nach dem Goldschmidt'schen Verfahren hergestelltes Mangan wurde in dem oben beschriebenen Apparat, gepulvert, nach Methode I mit Kohlenoxyd behandelt. Die Reaction ist sehr heftig und verläuft fast momentan. Bei den Temperaturen, bei denen die Gleichgewichtsdrucke des Eisens bequem messbar sind, erfolgt vollständige Absorption des Kohlenoxydes, erst bei ungefähr 1200° wird es möglich, Drucke zu messen. Wir fanden folgende Werthe:

Temperatur	P
1200°	10 mm
1229°	15.3 »

Leider ist es uns nicht möglich gewesen, die Messungen auf noch höhere Temperaturen auszudehnen; das Quarzglas wird erstens durch das metallische Mangan bei der hohen Temperatur reducirt und zweitens entglast es, wenn es längere Zeit auf der Temperatur von 1250° gehalten wird. In Folge dieser Umstände trat Bruch des Quarzrohres ein.

Wir können also jetzt die Bedingungen angeben, unter denen sich das Eisenoxydul durch Kohlenstoff bei einer gegebenen Temperatur vollständig reduciren lässt.

Erhitzen wir Eisenoxydul mit Kohlenstoff in Abwesenheit indifferenten Gase, so ist vollständige Reduction nur dann möglich, wenn der Reductionsdruck, d. h. der Druck des totalen Gleichgewichtes, grösser ist als der Atmosphärendruck. Der Reductionsdruck erreicht die Grösse des Atmosphärendruckes bei der Verwendung der durch Spaltung von Kohlenoxyd erhaltenen Kohle bei ungefähr 775°, bei Verwendung von amorpher Kohle (vergl. die folgende Abhandlung) schon bei 650°.

Will man bei tieferen Temperaturen die Reduction durchführen, so muss man die gasförmigen Oxyde des Kohlenstoffes, welche sich bei der Reaction bilden, entweder durch ein indifferentes Gas verdünnen oder durch Evacuiren des Entwicklungsgefässes entfernen.

Diese Betrachtungen lassen sich natürlich auch auf andere Metalle, bei denen es zur Ausbildung von Gleichgewichten kommt, sinngemäss übertragen.

Es dürften aber kaum bei einem anderen Metalle die Gleichgewichtsdrucke in so bequem messbaren Gebieten liegen, als dies beim Eisen der Fall ist. Das Verhalten dieses Metalles ist ausserordentlich instructiv, es giebt kein besseres Beispiel, um die Theorie der Metallreduction durch Kohle, dieser wichtigsten der metallurgischen Reactionen, zu erläutern.

Bei der Gewinnung des Eisens im Grossen, im Hochofen, spielen nun die totalen Gleichgewichte ebenfalls eine Rolle. Durch die Ver-

wendung atmosphärischer Luft zur Erzeugung des Kohlenoxydes im Hochofen kann wegen der Anwesenheit des Stickstoffes die Summe der Partialdrucke von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nicht über ein Drittel Atmosphäre, 250 mm, hinausgehen. Die Reduction des Eisenoxyduls erfolgt daher bei allen Temperaturen, bei denen der Gleichgewichtsdruck grösser als 250 mm ist, also bei allen Temperaturen, welche über 695° liegen.

Es kommt nun zuweilen vor, dass an den Stellen, an denen vorher Reductionstemperaturen geherrscht haben und metallisches Eisen gebildet ist, die Temperatur sinkt, z. B. durch veränderten Gang der Gebläsemaschinen oder ähnliche Umstände. Dann geht auch der Gleichgewichtsdruck an den betreffenden Stellen herunter, er wird kleiner als die Summe der Partialdrucke von Kohlenmonoxyd und Dioxyd, und es tritt Reoxydation des Eisens und Abscheidung von Kohlenstoff ein.

In Gegenwart von manganhaltigem Eisen liegt die Reducionsgrenze noch höher als bei 695°.

Ueber die weiteren Schlüsse, welche man aus den mitgetheilten Versuchen ziehen kann, soll an anderer Stelle berichtet werden. Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, dass auch von Baur und Glaessner¹⁾ auf die Existenz einer Reducionsgrenze hingewiesen worden ist. Ihre Resultate sind auf anderem Wege gewonnen, stimmen aber mit dem unseren befriedigend überein.

372. Rudolf Schenck und W. Heller:

Ueber die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoffmodificationen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 25. April 1905; mitgeth. i. d. Sitz. v. Hrn. A. Stähler.)

Ueber die gegenwärtigen Beziehungen der verschiedenen Kohlenstoffmodificationen weiss man bisher sehr wenig. Es ist nur bekannt, dass bei hohen Temperaturen sowohl der amorphe Kohlenstoff als auch der Diamant in Graphit übergehen. Man hat also wohl den Graphit als die stabilste der Kohlenstoffformen aufzufassen.

Quantitative Messungen über die gegenseitigen Beziehungen hat man bis jetzt nicht anzustellen vermocht, da es nicht geling, den Kohlen-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 354 [1903].