

Um noch einmal das Gesagte kurz zusammenzufassen, so scheint mir die erste Aufgabe des theoretischen Anfangsunterrichtes zu sein, den Jünger der Wissenschaft das chemische Denken zu lehren, sein chemisches Gefühl zu stärken und zu klären und weiter ihn durch ausgiebige Verwerthung der Resultate physikalisch-chemischer Forschung davor zu bewahren, dass ihn sein chemisches Gefühl nicht in die Irre führe, dass er hierdurch vorbereitet werde, im weiteren Verlauf des Studiums in die Tiefen der Wissenschaft nach allen Seiten einzudringen.

Es möge mir gestattet sein, meinen Vortrag durch Mittheilungen einiger auf das Gesagte bezüglichen persönlichen Erinnerungen und Erlebnisse zu beschliessen.

Es war im September 1873 in Wiesbaden, als August Kekulé einmal im Gespräche mit einer Anzahl jüngerer Fachgenossen, befragt nach seiner Ansicht, in welcher Richtung wohl die Chemie sich nunmehr weiter entwickeln werde, die Anlehnung an die Physik und die Verwerthung mathematischer Betrachtungsweise empfahl. Neue Impulse erwartete er für die Chemie von Seiten der Thermodynamik.

Dies sagte Kekulé zu einer Zeit, wo das durch seine grosse Theorie der aromatischen Verbindungen erschlossene Gebiet mit ungeheimem Eifer bearbeitet wurde. Die grosse Mehrzahl aller Chemiker heftete ihr Interesse an Aufgaben der organischen Chemie, unter denen gerade damals die sog. Ortbestimmungen in der aromatischen Reihe einen hervorragenden Platz einnahmen. Die Theilnehmer der Wiesbadener Naturforscherversammlung werden sich noch des Eifers erinnern, mit dem man sich damals darum stritt, ob V. Meyer, der dem Hydrochinon die Stellung 1:3 zuerkannte, oder Th. Petersen, der es als Paraverbindung bezeichnete, Recht habe.

Dreizehn Jahre später, nachdem Helmholtz und nach ihm W. Gibbs mit ihren thermodynamischen Studien hervorgetreten waren, nachdem die sog. Phasenregel, die wir heute als ein hervorragend wichtiges Classificationsprincip auch in dem Lehrgang des Anfangsunterrichtes aufnehmen müssen, aufgestellt war, nachdem durch F. M. Raoult's Untersuchungen über die Dampfdrucke und Gefrierpunkte der Lösungen ein überreiches physikalisch Beobachtungsmaterial der Chemie zur Verfügung gestellt, nachdem so die Forderung Kekulé's theilweise bereits erfüllt war, wies er wieder im Privatgespräche, zu einem kleinen Kreise von Fachgenossen gewendet — es war gelegentlich der Berliner Naturforscherversammlung 1886 — auf den

Mann hin, von dem er eine neue mächtige Förderung der Wissenschaft erwartete, auf van't Hoff.

Freilich lagen damals die grossen klassischen Arbeiten van't Hoff's über das chemische Gleichgewicht bereits vor. Der schweidischen Akademie der Wissenschaften hatte van't Hoff am 14. October 1885 seine Abhandlungen über: „Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten, gasförmigen und gelösten Zustand“ vorgelegt. Ohne Zweifel kannte sie Kekulé und es ist ein glänzendes Zeugniß für den Seherblick des grossen Mannes, dass er damals schon die eminente Bedeutung dieser Arbeit für die Weiterentwicklung der Chemie erkannt hatte.

Den theoretischen Anfangsunterricht habe ich besprechen wollen. Von dessen Wichtigkeit bin ich durchdrungen. Auf ihm mag sich alles Weitere aufbauen.

Ich schliesse mit den Worten Friedrich Theodor Vischer's:

„Das Höhere versteht sich ja immer von selbst! Für die Basis, die Vorbedingung muss gesorgt sein.“

### Zur Theorie des Bessemerverfahrens.<sup>1)</sup>

Von **Ferd. Fischer**.

Die äussere Veranlassung zu folgenden Betrachtungen ist eine Abhandlung von Ponthière<sup>2)</sup>, welche dann von Hartley<sup>3)</sup> kritiklos ebenfalls veröffentlicht wurde. Ponthière geht von einem weissen Roheisen folgender Zusammensetzung aus:

Silicium	1,00	Proc.
Mangan	1,50	-
Kohlenstoff	3,50	-
Phosphor	1,40	-
Schwefel	0,01	-
Eisen	92,59	-

und gruppirt diese Stoffe in folgender Weise:

Mangancarbid, $MnC$	1,40	Proc.
Mangansilicid, $Mn_2Si$	0,64	-
Manganphosphid	Spur	
Mangansulfid	Spur	
Eisenkarbid, $Fe_3C$	46,50	-
Eisensilicid, $FeSi$	2,58	-
Eisenphosphid, $Fe_3P$	8,98	-
Eisensulfid	Spur	
Eisen, frei	39,9	-

<sup>1)</sup> Der Herr Verfasser war leider durch Krankheit verhindert, den Vortrag auf der Hauptversammlung zu halten; eingesandt auf Wunsch des Herrn Geschäftsführers. D. R.

<sup>2)</sup> Journ. of the Iron and Steel Institute 1897; gef. eingesandt. Sonderabdr.

<sup>3)</sup> Journ. of Arts 1898, 705 u. 733; vgl. Fischer's Jahresber. 1898, 155.

Diese Verbindungen verwendet er nun bei seinen thermochemischen Berechnungen, wobei jedoch die Bildungswärmen von Eisen-silicid und Eisencarbid vernachlässigt, die für Eisenphosphid und die Manganverbindungen aber berechnet werden.

Nach Troost und Hautefeuille<sup>4)</sup> bildet sich Eisencarbid unter Wärmeabsorption, Mangancarbid und Eisensilicid unter Wärmeentwicklung. Alle diese Wärmetönungen gelten aber nur für das feste Eisen, nicht für das geschmolzene, wie es für den Bessemerprocess allein in Frage kommt. Die thermochemischen Berechnungen von Ponthière sind daher für den Bessemerprocess nicht zutreffend.

J. G. v. Ehrenwerth<sup>5)</sup> hat das Verdienst, die Entphosphorung des Eisens zuerst rechnerisch verfolgt zu haben; die thermochemischen Berechnungen treffen aber theilweise nicht mehr zu und sind wenig übersichtlich, da sie einmal auf 1 kg Sauerstoff, dann auf 1 kg Metall oder Oxyd bezogen werden.

Nach Versuchen von Kupelwieser<sup>6)</sup>, Snelus<sup>7)</sup>, Kessler<sup>8)</sup>, Bell<sup>9)</sup> und Gautier<sup>10)</sup> verbrennt erst das Silicium, dann der Kohlenstoff, nach Howe<sup>11)</sup> verbrennt bei niedrigem Siliciumgehalt Kohlenstoff von Anfang an. Nach F. Müller<sup>12)</sup> liegt die Entzündungstemperatur des Kohlenstoffs bedeutend über dem Schmelzpunkt des Gusseisens, etwa bei 1400°. Beginnt das Blasen bei 1200°, so muss die Temperatur des Metalles erst durch Verbrennung von Silicium auf 1400° gebracht werden, damit Kohlenstoff verbrennen kann. Bei hoher Anfangstemperatur und hohem Siliciumgehalt verbrennt Kohlenstoff mit Silicium von Anfang an. Der Bessemerprocess ist nach Müller eine indirekte Verbrennung, die directe Verbrennung ist unmerkbar; nur das Eisen verbrennt constant, das gebildete und im Bade aufgelöste Oxyd überträgt seinen Sauerstoff auf die beige-mengten Bestandtheile.

Dieser Hypothese kann sich Verfasser nicht anschliessen.

Beim basischen Verfahren in Hörde verbrennt nach Massenez<sup>13)</sup> das Silicium sehr

<sup>4)</sup> Compt. rend. 80, 946; 81, 1263; Ann. chim. phys. 7, 155; 9, 56; Chem. Centr. 1873, 142; 1875, 402; 1876, 292.

<sup>5)</sup> Sonderabdruck a. d. Österr. Zsch. f. Berg- u. Hüttenwesen 1879; Selbstverlag.

<sup>6)</sup> Dingl: 185, 30.

<sup>7)</sup> Dingl: 200, 25.

<sup>8)</sup> Dingl: 205, 437.

<sup>9)</sup> Dingl: 225, 264.

<sup>10)</sup> Fischer's Jahresber. 1890, 325.

<sup>11)</sup> Fischer's Jahresber. 1890, 305.

<sup>12)</sup> Zsch. Ver. deutsch. Ing. 1878, 384.

<sup>13)</sup> Fischer's Jahresber. 1881, 41.

rasch, Phosphor nimmt Anfangs, entsprechend dem Abbrand des Eisens, zu; Kohlenstoff verbrennt Anfangs träge, erst nach Entfernung des Siliciums rasch und nach der Entkohlung verbrennt auch der Phosphor sehr rasch. Finkener<sup>14)</sup> bestätigt dieses auch für die Rheinischen Stahlwerke. Dagegen beginnen nach gef. Mittheilung des Herrn Geldmacher in Peine Phosphor und Mangan sofort gleichmässig zu verbrennen, nach 2 Minuten auch der Kohlenstoff, nach 8 Minuten ist die Entkohlung beendigt und dann verbrennt in 4 Minuten der Rest (1,8 Proc.) des Phosphors. Das verwendete Roheisen enthält nur 0,08 Proc. Silicium, so dass dieses für den Process nicht in Betracht kommt.

Snelus<sup>15)</sup> untersuchte die durch ein Eisenrohr angesaugten Gasproben einer Bessemerbirne. Die erste Probe enthielt neben Stickstoff nur Kohlensäure und etwas freien Sauerstoff; dann traten steigende Mengen von Kohlenoxyd auf. Er bestreitet die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, welche Williams<sup>16)</sup> annimmt.

Weitere Analysen wurden von Akermann<sup>17)</sup> und Tamm<sup>18)</sup> ausgeführt. Letzterer untersuchte auch den Rauch, welcher wesentlich aus Manganoxydul bestand. Die durch ein 45 mm weites Eisenrohr entnommenen Gasproben enthielten stets überschüssigen Sauerstoff, Anfangs nur Kohlensäure, dann aber Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Alle durch ein Eisenrohr genommenen Gasproben sind unzuverlässig; gewöhnlich ist dasselbe verrostet, so dass Kohlenoxyd und Wasserstoff oxydirt werden, während blankes Eisen Sauerstoff aufnimmt. Da in Folge der 15 bez. 16 mm weiten Düsen und des nur 0,3 m hohen Metallbades viel freier Sauerstoff entwich, der nun in der Birne über dem Eisen und im heissen Ende des Eisenrohrs mehr oder weniger Kohlenoxyd und Wasserstoff verbrannte, so sind diese Gasanalysen nicht geeignet, ein zuverlässiges Bild über die Vorgänge im Bade zu geben.

Im Sommer 1880 entnahm Verf. eine Reihe von Gasproben an der Mündung einer Bessemerbirne in Hörde durch ein Porzellanrohr<sup>19)</sup>, welche dann über Quecksilber untersucht wurden. Die Analysen ergaben

<sup>14)</sup> Mitth. technischer Versuchsanstalten 1883, 29; Fischer's Jahresber. 1881, 41; 1883, 137.

<sup>15)</sup> Engineer 1871, 167.

<sup>16)</sup> Chem. N. 24, 174; Dingl. 202, 263.

<sup>17)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1872, 430; 1874, 76, 81 u. 420.

<sup>18)</sup> Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1875, 437; Wagner's Jahresber. 1876, 112; 1879, 132.

<sup>19)</sup> F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 222.

von Anfang an fast nur Kohlenoxyd, freien Sauerstoff nur am Schluss. Leider sind damals die betr. Aufzeichnungen durch einen Unfall verloren gegangen, so dass die Analysen nicht veröffentlicht werden konnten.

Die Berechnung der Wärmeverhältnisse des Bessemerprocesses wird anschaulich, wenn man sie auf das Atom- bez. Molekulargewicht in Kilogramm bezieht<sup>20)</sup>, wie folgende Tabelle zeigt:

	Auf 1 At. Sauer- stoff hw	Ab Sauer- stoff- wärme hw	Ab Luft- wärme hw
$Fe + O = FeO + 750 \text{ hw}$	750	702	520
$3 Fe + 4 O =$			
$Fe_3O_4 + 2647 \text{ hw}$	662	614	432
$Mn + O = MnO + 950 \text{ hw}$	950	902	720
$Si + 2 O = SiO_2 + 2208 \text{ hw}$	1104	1056	874
$S + 2 O = SO_2 + 690 \text{ hw}$	345	297	115
$2 P + 5 O = P_2O_5 + 3700 \text{ hw}$	740	692	510
$C + O = CO + 294 \text{ hw}$	294	256	64
$C + 2 O = CO_2 + 976 \text{ hw}$	488	440	258
$3 CaO + P_2O_5 =$			
$Ca_3(PO_4)_2 + 1430 \text{ hw}$	—	—	—
$FeO + SiO_2 =$			
$FeSiO_3 + 350 \text{ hw}$	—	—	—
$Fe + Si + 3 O =$			
$FeSiO_3 + 3360 \text{ hw}$	1137	1089	907

Der Werth für  $FeO$  wurde von Favre und Silbermann bestimmt, der für  $Fe_3O_4$  von Berthelot, der für  $MnO$  geschätzt nach Thomsen, der für  $SiO_2$  von Troost und Hautefeuille (C. r. 70, 252) für amorphes Silicium bestimmt, für  $P_2O_5$ ,  $SO_2$  und Phosphat von Berthelot. Für die Bildung von Eisensilicat nahm Tholander die für Eisenacetat gefundenen 310 w an; grösser ist die Ähnlichkeit mit Carbonat und daher 350 hw wahrscheinlicher.

Die Brennwerthe sind so bestimmt, dass Ausgangsstoffe und Producte gewöhnliche Temperatur hatten. Es müsste daher streng genommen die Wärme bestimmt werden, welche durch die Rohstoffe (geschmolzenes Eisen, Pressluft, Kalk) eingeführt, und diejenige, welche durch Gase, Eisen und Schlacke abgeführt wird. Die Schmelzwärme des Eisens, der Schlacken<sup>21)</sup> und der Gase schwankt aber sehr, so dass diese umständliche Berechnung doch nicht genau wird. Es soll daher hier angenommen werden, dass Eisen und Schlacke<sup>22)</sup> im Durchschnitt  $1400^{\circ}$  warm sind und die zugeführte Luft und die entweichenden Gase dieselbe Temperatur haben.

<sup>20)</sup> 1 technische Wärmeeinheit bez. auf 1 k Wasser = w; 1 Hektowärmeeinheit = 1 hw (= 100 w).

<sup>21)</sup> Fischer's Jahresber. 1886, 61; 1898, 143.

<sup>22)</sup> Für den Entphosphorungskalk wurde diese Berechnung nicht durchgeführt.

Um 1 Kilogr.-Atom Sauerstoff = 11,1 cbm auf  $1400^{\circ}$  zu erwärmen, sind 48 hw erforderlich<sup>23)</sup>. Der Sauerstoff ist mit 41,8 cbm Stickstoff gemischt, dessen Erwärmung 180 hw erfordert, somit rd. 53 cbm Luft 230 hw<sup>24)</sup>. Die 2. Spalte der Tabelle zeigt, wieviel Wärme die Stoffe bei der Verbindung mit 1 Atom (16 kg = 11,1 cbm) Sauerstoff, die 3. Spalte dieselbe Wärme nach Abzug der 48 hw für die Erwärmung des Sauerstoffs, die letzte die Wärmemenge, welche beim Blasen mit atmosphärischer Luft nutzbar bleibt. Darnach liefert Silicium bez. die Bildung von Silicat die meiste Wärme, dann folgt Mangan, dessen Wirkung aber durch theilweise Verflüchtigung beeinträchtigt wird. Beim Phosphor wird die Verbindungswärme von Kalk mit Phosphorsäure wohl durch die Erhitzung des Kalks und das Schmelzen des Phosphats aufgewogen, so dass kaum mehr als 510 hw zu rechnen sind. Die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd ist für die Erwärmung des Eisens unwesentlich, meist auch die Bildung von Kohlensäure, da wegen der mit der Temperatur stark steigenden spec. Wärme viel mehr Wärme entführt wird, als durch die gleichen Mengen anderer Gase, so dass von den 258 hw kaum 200 hw nutzbar bleiben; übrigens ist die Bildung von Kohlensäure meist verhältnissmässig gering.

Würde die eingeblasene Luft auf etwa  $700^{\circ}$  vorgewärmt, so würden die Wärmewerthe der letzten Spalte um etwa 115 hw erhöht werden; die praktische Durchführung dieses Verfahrens durch Heyrowsky<sup>25)</sup> hat aber keinen Beifall gefunden. Auch das Trocknen der eingeblasenen Luft, um die Störung durch den Feuchtigkeitsgehalt derselben zu vermeiden, dürfte selten lohnen.

Wesentlich günstiger würde die Einführung von Sauerstoff statt Luft sein. Es würde dann nur  $\frac{1}{5}$  der Gasmenge erforderlich sein, somit auch nur  $\frac{1}{5}$  der Gebläsearbeit, Anlage der Maschinen u. s. w. Dazu kommt der viel grössere Wärmewerth (3. Spalte), so dass man in der Auswahl des Roheisens viel weniger beschränkt wäre, als jetzt. Besonders für die Kleinbessemerrei für Stahlguss u. s. w. kann dieses von solcher Bedeutung sein, dass die Kosten des Sauerstoffes (z. B. nach Linde) reichlich aufgewogen würden.

<sup>23)</sup> Vgl. F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 47.

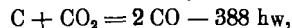
<sup>24)</sup> Die durch Zusammepressen der Luft erzeugte Wärme ist, weil sehr schwankend, nicht berücksichtigt.

<sup>25)</sup> Vgl. Dingl. pol. Journ. 216, 88.

Die Behauptung, der Bessemerprocess beruhe lediglich auf indirekter Verbrennung, wie der Puddelprocess, ist nicht richtig. Beim Puddelprocess werden, wie Analysen des Verf. bestätigen<sup>26)</sup>, die nur wenige Procente freien Sauerstoff enthaltenden Verbrennungsgase über das noch meist mit Schlacke bedeckte Eisen geführt, beim Bessemerprocess dagegen an Sauerstoff viel reichere Luft hindurch gepresst. Die Angabe, die Entzündungstemperatur des Kohlenstoffs liege bei 1400°, widerspricht aller Erfahrung<sup>27)</sup>, ist daher ebenfalls zurückzuweisen.

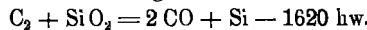
Wird beim Bessemerprocess atmosphärische Luft durch das flüssige Roheisen geblasen, so verbrennen alle Stoffe, welche mit Sauerstoff in Berührung kommen, so dass zunächst nur von directer Verbrennung die Rede sein kann. Die so gebildeten Oxyde treten aber sofort mit den übrigen Bestandtheilen des Metallbades in Wechselwirkung.

Allgemein verbreitet<sup>28)</sup> ist die Reaction:

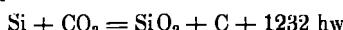


so dass also 12 k Kohlenstoff sich mit 44 k Kohlensäure unter Bindung von 388 hw verbinden; diese Wirkung des Kohlenstoffes bedingt also eine wesentliche Abkühlung des Metallbades.

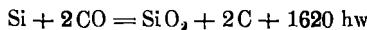
Nach Troost und Hautefeuille (a. a. O.) giebt Roheisen mit Kieselsäure oder Silicaten geschmolzen Kohlenoxyd und Silicium, welches von Eisen aufgenommen wird:



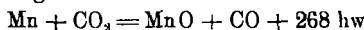
Diese Reaction erfordert aber einen Wärmeverbrauch von 1620 hw, wird also wohl nur bei sehr hoher Temperatur stattfinden können. Dagegen erfolgen die Reactionen



und



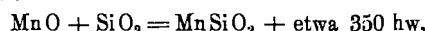
unter sehr grosser Wärmeentwicklung und darnach besonders lebhaft. Ähnlich verhält sich Mangan:



und



dazu:



so dass also die Verbrennung des Mangans in Kohlensäure und die Verschlackung unter erheblicher Wärmeentwicklung stattfindet<sup>29)</sup>.

<sup>26)</sup> Fischer's Jahresber. 1881, 35.

<sup>27)</sup> F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 2, S. 199.

<sup>28)</sup> Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 4. Aufl., S. 4.

<sup>29)</sup> Nach W. C. Heraus (Zsch. Elektrochem. 1902, 485) zerlegt Mangan die Kohlensäure schon

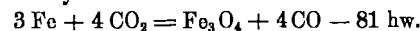
Auch die Reaction:



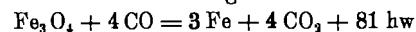
wird sehr leicht vorkommen.

Silicium und Mangan schützen also nicht etwa den Kohlenstoff vor Verbrennung, sondern sie reduciren die Verbrennungsproducte des Kohlenstoffs und veranlassen so die Zurückführung derselben in das Eisen.

Viel schwächer ist die Wirkung des Eisens. Nach Akermann<sup>30)</sup> beginnt die Reduction von Eisenoxyd durch Kohlenoxyd schon bei 300°. Nach Finkener<sup>31)</sup> giebt Eisen in Kohlensäure bei dunkler Rothgluth Kohlenoxyd:



Andererseits giebt Eisenoxyd in Kohlenoxyd bei dunkler Rothgluth Kohlensäure:



und bei sehr hoher Temperatur

$Fe_3 O_4 + 8 CO = 3 Fe + 2 C + 6 CO_2 - 1071 \text{ hw}$ , also starke Wärmebindung, so dass die letzte Reaction nur in sehr beschränktem Umfange stattfinden wird. Schwach ist ferner die Umsetzung:



Phosphor wird nach Bell<sup>32)</sup> bei niederer Temperatur in die Schlacke übergeführt, bei hoher umgekehrt aus der Schlacke in das Eisen. Finkener (a. a. O.) bestätigte durch Laboratoriumsversuche die Reducirbarkeit der Eisenphosphate. Durch Zusatz von Kalk ist die Entphosphorung bekanntlich sehr gut durchführbar. Die Wärmetönung der möglichen Umsetzungen ist leider noch wenig bekannt.

Wir haben also beim Bessemerprocess neben der directen Verbrennung eine Reihe umkehrbarer Reactionen, welche einem Gleichgewichtszustande zustreben, welcher von der Wärmetönung, der Temperatur und den Mengenverhältnissen abhängig ist; von Einfluss ist ferner die Zeitdauer der Aufeinanderwirkung. Zur Klarstellung dieser Verhältnisse sind noch umfassende Versuche im Laboratorium, ferner an der Birne selbst durch Untersuchung des Metalles, der Schlacke und der Gase (durch Porzellankohlenrohr entnommen) erforderlich.

bei 1000°; bei 1200° verbrennt Mangan im Stickstoff zu Stickstoffmangan.

<sup>30)</sup> Fischer's Jahresber. 1883, 53.

<sup>31)</sup> Fischer's Jahresber. 1883, 139.

<sup>32)</sup> Dingl. pol. Journ. 225, 264; 229, 184.