

zellulose in kurzer Zeit und auf einfache Weise zu bestimmen.

2. Der Beständigkeitsgrad wird ermittelt durch Messen der nach zweistündigem Erhitzen bei 132° abgespaltenen Stickoxyde. Eine gute Schießwolle soll nicht mehr als 2,5 ccm Stickoxyd pro Gramm abspalten. Für Kollodiumwollen kann diese Grenze auf etwa 2 ccm herabgesetzt werden.

3. Mit Hilfe der Methode ist es möglich, bei der Fabrikation von Nitrozellulose das Fortschreiten der Stabilität während des Herstellungsprozesses zu verfolgen und auf Grund dieser Untersuchungsergebnisse das Fabrikationsverfahren zweckentsprechend zu gestalten.

4. Zusätze, wie Wasser, Natriumkarbonat, kohlensaurer Kalk u. dgl. beeinflussen die Ergebnisse der Stickoxydabspaltungsmethode insofern, als sie einen mehr oder weniger zersetzungsbeschleunigenden oder zersetzungsverzögernden Einfluß ausüben.

5. Behandlung der Nitrozellulose mit Alkohol (Extraktion) ist ein ausgezeichnetes Mittel für ihre Reinigung.

6. Bei längerem Erhitzen von Schießwollen auf 132° nimmt deren Löslichkeit in Äther-Alkohol erheblich zu. —

Den Herren Professor Dr. Lenze und Dr. Tietze, welche uns bei Ausführung der Arbeiten behilflich waren, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

## Über den Hochofenprozeß.

Von RUDOLF SCHENCK.

Vortrag, gehalten auf der Wanderversammlung des Rheinischen Bezirksvereins Deutscher Chemiker zu Ruhrort am 26. März 1904.

(Eingeg. d. 16./4. 1904.)

Es hieße Eulen nach Athen tragen, wollte ich Sie auf die wirtschaftliche Bedeutung der Eisenindustrie aufmerksam machen. Selbst der Reisende, welcher von Osten kommend flüchtig dieses gesegnete Land durchheilt, wird sich gegen den Eindruck nicht verschließen können, daß hier Eisen und Stahl das Scepter führen. Aber nicht nur hier, ihre Herrschaft reicht weiter, sie umfaßt den ganzen Erdkreis.

Wer zuerst Eisenerz und glühende Kohlen zusammenbrachte, wer zuerst das erschmolzene Metall zum Schmuck und zum häuslichen Werkzeug, zur Pflugschar und zum Schwerte formte, wir wissen es nicht. In grauer Vorzeit liegen die Anfänge der von den Alten als Geschenk der Götter betrachteten Kunst, und ehrwürdig fast ist uns Chemikern die Reaktion, welche bereits vor Jahrtausenden der Mensch kannte und nutzte, der Bildungsvorgang des Eisens, die Reduktion des Eisenoxyds durch Kohle.

Sie soll uns heute beschäftigen. Was kann es einfacheres geben als einen Reduktionsvorgang, so höre ich Sie fragen, lohnt es denn, eine solche Reaktion zum Gegenstand eines längeren Vortrages zu machen? Fragen Sie den Eisenhüttenmann, und er wird Ihnen erzählen von der großen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, von der großen Zahl von Rätseln, welche ihm der Hochofenprozeß aufgibt.

Trotzdem man seit Jahrhunderten die Reaktion kennt, so ist doch erst jetzt die chemische Wissenschaft befähigt und in den Stand gesetzt, der Lösung dieses Problems näher zu treten. Daß dem so ist, liegt an dem eigentümlichen Entwicklungsgange, welchen die wissenschaftliche Chemie genommen hat. Er zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem der Biologie. Der Periode des Sammelns und Systematisierens der von der Natur gebotenen Objekte folgte dort eine andere, in der man den inneren Bau der Lebewesen einerseits, die in ihnen sich abspielenden Vorgänge andererseits zum Gegenstande der Forschung macht. Der systematischen folgt eine anatomische und eine physiologische Periode. Eine ganz ähnliche Entwicklung hat die Chemie durchgemacht. Nachdem eine große Zahl von chemischen Stoffen bekannt geworden war, suchte man ihren Bau zu erforschen, suchte die Art und die Zahl, die gegenseitige Stellung und Verknüpfung der Atome im Molekül zu ergründen. Bei den Verbindungen des Kohlenstoffs vor allen, den organischen Verbindungen, waren die Bemühungen der Chemiker vom glänzendsten Erfolge gekrönt. Die Kenntnis der Konstitution der Stoffe ermöglichte in vielen Fällen ihren Aufbau aus einfacheren und billigeren. Entdeckung reihte sich an Entdeckung, eine wichtige Synthese folgte der anderen, und eine neue chemische Industrie erblühte. Die schnelle und kraftvolle Entwicklung des organisch-synthetischen Zweiges der wissenschaftlichen Chemie, welcher seine Erfolge der Erkenntnis des Baues — der Anatomie der chemischen Verbindungen — verdankte, war die Ursache, daß das Interesse für die anderen Probleme in den Hintergrund gedrängt wurde.

Erst im Laufe der beiden letzten Jahrzehnte hat man sich ihnen wieder zugewendet, die Gesetze, welche den Verlauf chemischer Vorgänge und die Ausbildung von Gleichgewichten beherrschen, sind aufgedeckt worden, und man hat es gelernt, die Kräfte der chemischen Verwandtschaft zu messen. Neben der chemischen Mechanik haben sich Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie entwickelt, alle diese Gebiete faßt man zusammen

unter dem Namen der physikalischen Chemie. Sie stellt uns die Physiologie der chemischen Stoffe dar.

Sie ist nicht ein Zwischending zwischen Physik und Chemie; wenn sie sich auch physikalischer und mathematischer Hilfsmittel bedient, so bleibt sie doch ein Zweig der Chemie. Und ein sehr wichtiger dazu; denn nur vereint vermögen uns analytisch-synthetische und physikalische Chemie ein vollständiges Bild von dem Wesen der Materie zu liefern. Genau so wie in der Biologie anatomische und physiologische Methode nur zusammen uns die Möglichkeit geben, die Natur der Lebewesen zu verstehen.

Wir haben es heute zu tun mit einem Problem der physikalischen Chemie. Die Lehre von den chemischen Gleichgewichten bietet uns den Schlüssel zum Verständnis der Erscheinungen, welche den Reduktionsvorgang im Hochofen begleiten.

Es wird Ihnen nicht unbekannt sein, daß die Erzeugung von kohlenstoffhaltigem Roheisen im Hochofen relativ jungen Datums ist, daß man in früheren Zeiten aus Eisenerz und glühender Holzkohle ein kohlenstoffarmes, zähes, schmiedbares Eisen direkt darstellte. Es geschah das in kleinen Öfen von ungefähr 1 m Höhe. Der wachsende Bedarf an dem wertvollen Metalle zwang zur Vergrößerung der Öfen und zur Einführung von Gebläsen, da der natürliche Luftzug und einfache Blasebälge nicht mehr ausreichten, um die Glut im Ofen zu unterhalten.

Die ersten Hochofen mit kontinuierlichem Betriebe entstanden im 13. Jahrhundert, sie lieferten ein leicht schmelzendes Roheisen von hohem Kohlenstoffgehalt, welches an und für sich nicht verschmiedet werden kann, sondern zu seiner Verarbeitung auf Schmiedeeisen und Stahl durch besondere Verfahren entkohlt werden muß.

Die alte Form der Holzkohlenhochofen sehen Sie in der Abbildung<sup>1)</sup> vor sich. Wir sehen die verschiedenen Teile, den konischen Schacht, in welchem durch die Gicht abwechselnd die Beschickung mit Kohle, Erz und schlackenbildenden Materiale erfolgt; unter dem Schacht in der Form eines Trichters die Rast, welche sich auf das Gestell mit den Windzuführungen, den Formen, aufsetzt und schließlich den Herd. Wir verfolgen das Erz, welches aus Oxyden besteht, auf seiner Wanderung durch den Ofen. In der obersten Zone dicht unter der

Gicht bewirken die heißen Ofengase eine Trocknung der Materialien. Beim Herabsinken gelangen sie in Gebiete immer höherer Temperatur. Es erfolgt die Reduktion der Oxyde zu Metall durch das Kohlenmonoxyd, welches in den tieferen Zonen bei der Einwirkung des Windes auf den hoch erhitzten Kohlenstoff entsteht, gleichzeitig nimmt das Metall Kohlenstoff auf, schließlich erfolgt in den heißesten Zonen im Gestell Schmelzung des gekohlten Metalls und der Schlacken. Die geschmolzenen Massen sammeln sich auf dem Herd an und bilden ihrem verschiedenen spezifischen Gewichte gemäß zwei Schichten. Die Schlacke fließt kontinuierlich ab, das Metall wird von Zeit zu Zeit abgestochen.

Im Laufe des 18. Jahrhunderts hat man den erfolgreichen Versuch gemacht, die teuren Holzkohlen durch Steinkohlen, bzw. Koks zu ersetzen. Von da an macht sich, veranlaßt durch die große Steigerung im Bedarf an Eisen, welche die Einführung der Dampfmaschinen und später der Eisenbahnen mit sich brachte, das Bedürfnis nach Verbilligung des Metalls und damit eng zusammenhängend nach einem rationellen Betriebe der Hochofen energisch geltend.

Dieses Bedürfnis veranlaßte im Jahre 1836 die Kurfürstlich Hessische Bergdirektion zu Kassel, an den Professor der Chemie an der Universität Marburg, Robert Bunsen, die Aufforderung zu richten, die Hochofenprozesse der Eisenhütte bei Veckerhagen und der Friedrichshütte bei Rothenburg a. d. Fulda einer Untersuchung zu unterwerfen.

Sie sehen an dieser alten Zeichnung wie die Flammen aus der Gicht herausschlagen, als ein Zeichen dafür, daß hier brennbare Gase entweichen. Diese Tatsache nahm Bunsen zum Ausgangspunkt seiner Untersuchungen. Er studierte die Zusammensetzung der Gase in den verschiedenen Zonen des Hochofens und legte die Ergebnisse seiner Arbeit in einer Abhandlung, die im Jahre 1839 in Poggendorffs Annalen erschien, nieder. Sie trägt den Titel: „Über die gasförmigen Produkte des Hochofens und ihre Benutzung als Brennmaterial“. Die Aufgabe, welche ihm die Technik stellte, gab ihm Veranlassung zur Ausarbeitung seiner gasanalytischen Methoden. Mit ihrer Hilfe konnte er feststellen, daß die Gichtgase sehr große Mengen von Kohlenoxyd mit sich führen, und daß unter Umständen bis zu drei Viertel der aufgewendeten Kohle verloren gehen, wenn man die Gase ungenutzt in die Atmosphäre entweichen läßt.

Um Ihnen zu zeigen, wie groß der Prozentsatz an brennbaren Stoffen in den Gicht-

<sup>1)</sup> Auf die Wiedergabe der Abbildung von Hochofen, die sich in jedem Lehrbuch der chemischen Technologie finden, ist hier verzichtet worden.

gasen der Hochöfen ist, gebe ich eine kleine Tabelle mit deren mittlerer Zusammensetzung:

N <sub>2</sub> . . . . .	54—66 %
CO <sub>2</sub> . . . . .	7—19 „
CO . . . . .	21—31 „
H <sub>2</sub> . . . . .	1—6 „
Kohlenwasserstoffe	0—6 „

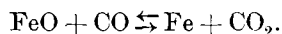
Diese Tatsachen haben der Technik die Anregung gegeben, die Gichtgase abzufangen und deren große Wärmewerte auszunützen. Die zweite Abbildung zeigt Ihnen, in welcher Weise man bei modernen Hochöfen die Gase ableitet. Einen Teil derselben verwendet man zur Vorwärmung des Windes in den sogen. Cowper-Apparaten, der größere Teil wurde zum Heizen von Dampfkesseln usw. gebraucht. Neuere Erfahrungen haben gelehrt, daß eine direkte Verpuffung eines Gemisches von Luft und gereinigtem Gichtgas in Gaskraftmaschinen einen weit größeren Nutzeffekt liefert, als der Umweg über Dampfkessel und Dampfmaschine. Man hat gelernt, die Hochofengasmotoren in den allergrößten Dimensionen auszuführen, sie liefern die mechanische Energie für den Betrieb von Stahl- und Walzwerken, sie treiben Dynamomaschinen und liefern so Licht und Kraft für weite Gebiete unserer Industriebezirke.

Auf diese Weise ist eine rationelle Ausnutzung der Nebenprodukte erreicht worden, die von der allergrößten wirtschaftlichen Bedeutung für die Eisenindustrie ist.

Es drängt sich uns nun die Frage auf, ob es nicht möglich sein sollte, die Gase, welche so reich an dem kräftig reduzierenden Kohlenoxyd sind, für die Reduktion weiterer Erzmengen zu verwenden. Und in der Tat hat diese Frage einst in England eine Rolle gespielt. Man hat gemeint, daß es möglich sein müßte, einen beträchtlichen Teil des Kohlenoxyds in Kohlensäure überzuführen, wenn man die Schicht des heißen Oxyds, welche die Gase zu passieren haben, verlängert. Man hat zu diesem Zwecke die Öfen immer höher gebaut, Türme bis zu 30 m Höhe sind so entstanden, aber es ist trotz der hohen aufgewendeten Kosten nicht möglich gewesen, den Kohlenoxydgehalt der Gichtgase in nennenswerter Weise zu erniedrigen. Rätselhaft erschien diese Tatsache, aber man mußte sich mit ihr abfinden.

Der berühmte französische Chemiker Le Chatelier<sup>2)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und den Oxyden des Eisens zu den umkehrbaren gehört. Wenn Sie einen Kohlensäurestrom über erhitztes metallisches Eisen leiten, so

beobachten Sie, daß das Eisen sich oxydiert und ein beträchtlicher Teil der Kohlensäure zu Kohlenmonoxyd reduziert wird. Aus diesem Grunde ist es gar nicht möglich, Kohlenmonoxyd durch Eisenoxyde völlig zu Kohlendioxyd zu oxydieren. Die Oxydierbarkeit des Monoxyds ist unter diesen Umständen eine begrenzte, ebenso wie die Reduzierbarkeit des Dioxyds durch metallisches Eisen. Die Umkehrbarkeit des Vorganges bringen wir zum Ausdruck durch die Gleichung



Es interessiert uns, die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen die Reduktion und Oxydation erfolgt.

In neuester Zeit sind von Baur<sup>3)</sup> und Glaeßner Untersuchungen über diesen Punkt angestellt worden. Sie haben einmal Eisenoxydul mit Kohlenmonoxyd, andererseits metallisches Eisen mit Kohlensäure eingeschlossen und längere Zeit auf konstante Temperatur erhitzt. Die Analyse des resultierenden Gases ergab, daß die Zusammensetzung, mochten sie von der einen oder der anderen Seite ausgehen, innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche war, daß in beiden Fällen dasselbe Verhältnis von Kohlenmonoxyd zu -dioxyd sich ausgebildet hatte. Der Grenzzustand war erreicht, in dem weder Reduktion, noch Oxydation stattfinden kann.

In diesem Grenzzustande halten sich Reduktion und Oxydation das Gleichgewicht. Das im Gleichgewicht befindliche System setzt sich zusammen aus festen Stoffen, Metall und Oxydul und dem Gasgemisch. Wir haben es mit einem sogen. heterogenen System zu tun, bei welchem keine homogene Verteilung der reagierenden Stoffe besteht. Für das Gleichgewicht solcher heterogener Systeme ist es nun gleichgültig, ob die festen Stoffe in kleiner oder großer Menge vorhanden sind, auch ihr Mengenverhältnis ist ohne Einfluß. Maßgebend dafür ist einzig und allein die Beschaffenheit der Gasphase, deren Konzentration und bei Gasgemischen das gegenseitige Verhältnis der Komponenten. Äußere Kräfte, z. B. Druck und Temperaturänderung, vermögen unter Umständen auf das Gleichgewicht einzuwirken. Für diese äußeren Einwirkungen gilt stets der Satz des kleinsten Zwanges, welchen wir in folgende Form kleiden können:

„Jeder äußere Einfluß weckt in einem im chemischen Gleichgewicht befindlichen System Gegenkräfte, welche es nach Aufhören des äußeren Zwanges in seinen ursprünglichen Zustand zurückzuführen streben.“

<sup>2)</sup> Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, Paris 1888, S. 11.

<sup>3)</sup> Z. physikal. Chem. 43, 354.

Wärmezuführung begünstigt Reaktionen, welche unter Wärmeabsorption verlaufen, z. B. die Dissoziation des Chlorammoniums. Hören wir mit der Erwärmung auf, so treten die Dissoziationsprodukte unter Wärmeerzeugung wieder zusammen.

Druck begünstigt Reaktionen, welche unter Volumenverminderung verlaufen, und nach Aufhören des äußeren Druckes spielt sich der entgegengesetzte unter Volumenvermehrung verlaufende Prozeß ab. Die Zahl der praktischen Beispiele, welche sich hier anführen ließen, ist eine sehr große.

Andererseits werden chemische Systeme, welche bei einer Reaktion im einen oder anderen Sinne keine Volumenveränderung erfahren, vom äußeren Druck unabhängige Gleichgewichte besitzen.

Zu diesen Systemen gehört auch das aus Eisen, Eisenoxydul, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bestehende, wir ziehen daraus den wichtigen Schluß, daß es für das Gleichgewicht zwischen den aufgeführten Stoffen gleichgültig ist, ob die Gase über den festen Komponenten unter einem Druck von vielen Atmosphären oder nur wenigen Millimetern stehen.

Bei konstanter Temperatur ist lediglich das Volumenverhältnis der beiden Gase von Bedeutung. Für jede Temperatur existiert ein ganz bestimmtes Verhältnis zwischen Monoxyd und Dioxyd, welches mit den festen Stoffen im Gleichgewicht steht. Jede Verschiebung desselben bewirkt Reaktion, Vermehrung des Monoxyds Reduktion, jede Vergrößerung der Dioxydkonzentration Oxydation des Metalls.

Die Kenntnis dieser Gleichgewichtsverhältnisse

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

ist natürlich von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis der Vorgänge im Hochofen. Die folgende Tabelle enthält die von Baur

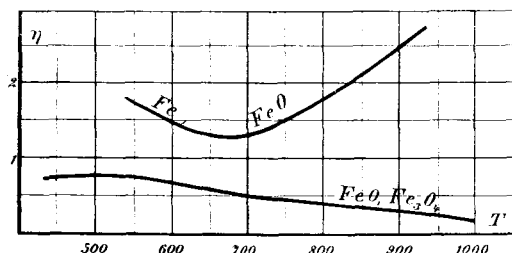


Fig. 1.

und Glaeßner ermittelten Werte; außerdem zeigt Fig. 1 die graphische Darstellung derselben.

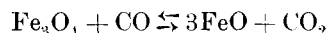
Temperatur	Prozentische Zusammensetzung des Gases		$\eta$
	CO	CO <sub>2</sub>	
550°	64	36	1,78
680°	59	41	1,44
750°	61	39	1,56
850°	68	32	2,12
900°	71,5	28,5	2,51

Die Abhängigkeit der  $\eta$ -Werte von der Temperatur ist eine ziemlich beträchtliche. Bei den niedrigen Temperaturen verkleinern sie sich mit steigender Temperatur, erreichen bei 680° ein Minimum, um von da an wieder zu steigen.

Wir ersehen daraus sofort, daß es unmöglich ist, kohlenoxydarme Gichtgase zu erhalten. Das in der Praxis beobachtete Verhältnis CO:CO<sub>2</sub> bewegt sich zwischen den Werten 2,44 und 1,04. Namentlich der letzte Wert weicht erheblich von denen des Oxydulmetallgleichgewichtes ab.

Die Erze, welche zur Verwendung gelangen, bestehen ja aber auch der Hauptsache nach aus den Oxyden Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, und es ist a priori zu erwarten, daß diese höheren Oxyde zur Ausbildung ganz anderer Gleichgewichtsverhältnisse führen. Es ist bekannt, daß sich Eisenoxyd durch ein Gemenge gleicher Volumenteile von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zu Eisenoxydul reduzieren läßt, und es ist klar, daß auch dieser Prozeß eine Rolle im Hochofen spielen kann.

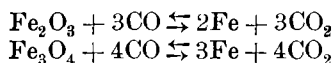
Für die Reaktion



gelten nun ganz ähnliche Gesetze, wie wir sie oben entwickelt haben. Auch für das System Oxydul, Magnetisenerz, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd gibt es ein Gasgemenge, welches weder Oxydation, noch Reduktion zuläßt. Die Werte sind ebenfalls von Baur und Glaeßner ermittelt worden, die graphische Darstellung findet sich in Fig 1.

Temperatur	Prozentische Zusammensetzung der Gasphase im Gleichgewicht		$\eta$
	CO	CO <sub>2</sub>	
450°	46	54	0,852
490°	47	53	0,887 Maximum
550°	44	56	0,786
650°	37	63	0,587
750°	30,5	69,5	0,439
850°	26	74	0,351
900°	24	76	0,316
950°	23	77	0,299

Es ist aber nicht notwendig, daß die Reduktion der höheren Oxyde stufenweise erfolgt, es ist an und für sich auch eine direkte Reduktion zu Metall denkbar. Über die Gleichgewichte der Systeme



liegen analog systematische Messungen nicht vor. Aber für die erste der Reaktionen hat Le Chatelier aus den allgemeinen Prinzipien eine Eigenschaft des Gleichgewichts ableiten können. Die Wärmetönung dieses Prozesses ist eine außerordentlich kleine, daher kann auch das Gleichgewicht durch Temperaturveränderungen nur in unbedeutlicher Weise verschoben werden, es bleibt für alle Temperaturen merklich konstant.

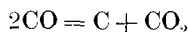
Bei der Erzeugung von Spiegeleisen und Ferromanganen gelangen stark manganhaltige Erze in den Hochofen. Das Mangan ist ein weniger edles Metall als das Eisen. Die Gleichgewichtsgemische der Gase werden also mehr Kohlenoxyd enthalten müssen, als die für Eisen. Die Gichtgase sind infolgedessen in diesem Falle besonders reich an Kohlenoxyd.

Wir sehen also, welche große Mannigfaltigkeit von Vorgängen sich im Hochofen zeigen kann, daß die Zusammensetzung der Gichtgase einmal von der Natur der verarbeiteten Erze, ein andermal von der im Hochofen herrschenden Temperatur wesentlich abhängig ist. Diese Betrachtungen erklären uns auch, warum das Verhältnis  $\text{CO}:\text{CO}_2$  unter den verschiedenen Umständen so großen Schwankungen unterworfen ist.

Die einfache Reduktion der Oxyde durch das Kohlenoxyd ist nicht der einzige Vorgang, welcher sich im Hochofen abspielen kann. Das Kohlenoxyd ist ein eigenartiger Stoff, welcher zu allerhand Komplikationen Veranlassung gibt.

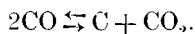
Man beobachtet ab und zu im Hochofen die Abscheidung großer Mengen feinst verteilten Kohlenstoffs, der zu Betriebsstörungen führte. Es wird dadurch ein „Hängen“ der Öfen verursacht.

Der Kohlenstoff verdankt seine Entstehung einer interessanten Spaltung des Kohlenoxyds, welche nach der Gleichung:



erfolgt. Sie ist schon seit langer Zeit bekannt und namentlich von französischen Forschern mit einer gewissen Vorliebe studiert worden. Ihre Entdeckung verdanken wir St. Claire-Deville. In neuerer Zeit hat sich Boudouard<sup>4)</sup> mit ihr beschäftigt.

Die Reaktion ist ebenfalls eine umkehrbare, denn bekanntermaßen läßt sich durch Überleiten von Kohlensäure über glühende Kohlen Kohlenoxyd erzeugen. Wir schreiben daher



Wie alle umkehrbaren Reaktionen muß auch die Spaltung des Kohlenoxyds zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den beteiligten Stoffen, also nur Kohlenstoff und den beiden gasförmigen Oxyden führen. Dieses Gleichgewicht unterscheidet sich aber von den oben besprochenen. Die Spaltung des Kohlenoxyds erfolgt unter Verminderung, die Bildung unter Vermehrung des Volumens. Daher wird nach den früher entwickelten Prinzipien das Gas, welches sich — Gleichheit der Temperatur vorausgesetzt — unter hohem Druck im Gleichgewicht mit festem Kohlenstoff befindet, relativ mehr Kohlendioxyd enthalten, als ein solches unter niedrigerem Druck.

Das Massenwirkungsgesetz bietet uns die Möglichkeit, die Gleichgewichtsbedingung mathematisch zu formulieren. Da zwei Moleküle Kohlenoxyd und nur ein Molekül Kohlensäure an der Reaktion beteiligt sind, so ist Gleichgewicht vorhanden, wenn

$$\frac{\text{C}_{\text{CO}}^2}{\text{C}_{\text{CO}_2}} = \zeta,$$

wobei  $\zeta$  eine konstante Größe ist.

Es interessiert uns weiter zu erfahren, in welcher Weise sich das Gleichgewicht mit der Temperatur verschiebt. Die Spaltung des Kohlenoxyds geht unter ganz beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich, da nun, wie wir gesehen haben, steigende Temperaturen wärmeabsorbierende Vorgänge begünstigen, so wird bei hohen Temperaturen die Bildung des Monoxyds gefördert, das Gleichgewicht zugunsten dieses Gases verschoben. Infolgedessen wächst  $\zeta$  mit steigender Temperatur.

Boudouards Studien ergaben bei Atmosphärendruck folgendes:

Temp.	CO%	CO <sub>2</sub> %
450°	2	98
500°	5	95
550°	11	89
600°	23	77
650°	39	61
700°	68	42
750°	76	24
800°	90	10
850°	94	6
900°	96,5	3,5
925°	97	3
950°	98,5	1,5
1000°	99,3	0,7
1050°	99,6	0,4

Die Untersuchung dieses praktisch so wichtigen Gleichgewichts, welches bei der Erzeugung von Generatorgas von so großer Bedeutung ist, hat also ergeben, daß bei einer Temperatur von 1100° das Gleich-

<sup>4)</sup> Ann. Chim. 24, 5—85.

gewichtsgemisch aus mehr als 99% Kohlenmonoxyd besteht, während zwischen 300 und 400° das mit Kohlenstoff im Gleichgewicht stehende Gas nur Spuren davon enthält.

Die Spaltung des Kohlenoxyds in seine Komponenten wird vorzugsweise, das läßt sich aus der Tabelle ohne weiteres entnehmen, bei tieferen Temperaturen vor sich gehen. Sie erfolgt aber nicht von selbst, sondern bedarf der Anwesenheit von Substanzen, welche den Vorgang auslösen, der Gegenwart von Katalysatoren. Im Laufe der Zeit hat sich nun herausgestellt, daß vor allen die Metalle der Eisengruppe, Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen die Spaltung hervorrufen können.

In Gemeinschaft mit Herrn Zimmermann<sup>5)</sup> habe ich nun in Marburg den Spaltungsvorgang in Gegenwart der verschiedenen

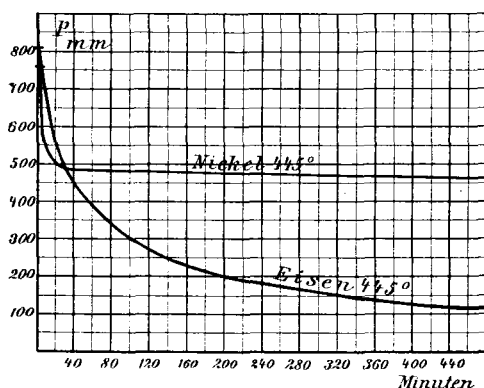


Fig. 2.

Metalle studiert. Man kann ihn bequem verfolgen, wenn man ein mit dem Katalysator und reinem Kohlenoxyd gefülltes Luftthermometer in einem geeigneten Heizbade auf konstante Temperatur erhitzt. Die Spaltung erfolgt unter Volumenverminderung oder, wenn man nun das Volumen konstant hält, unter Druckverminderung. Beobachten wir nun die zeitliche Änderung des Druckes in dem Apparat, so können wir ohne weiteres das Gesetz, dem die Geschwindigkeit des Vorganges folgt, angeben.

Wir wollen hierauf nicht näher eingehen, sondern die graphische Darstellung (Fig. 2) betrachten, welche die Ergebnisse dieser Beobachtungen wiedergibt. Nickel und Kobalt verhalten sich im wesentlichen gleich. Die Reaktion kommt zum Stillstand, wenn das Gas einen Druck, etwas größer als die Hälfte des ursprünglichen, zeigt. Der Gleichgewichtszustand zwischen ausgeschiedenem Kohlenstoff und der Gasatmosphäre ist alsdann erreicht.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 36, 1231.

Da das Nickel ohne Einfluß auf das Gleichgewicht ist, mußten wir diesen Verlauf erwarten.

Ein ganz anderes Bild erhalten wir, wenn wir Eisen als Katalysator verwenden. Da geht der Druck weit unter die Hälfte des ursprünglichen herab. Sie sehen, daß wir schließlich nur noch wenige Millimeter Druck in unserem Apparate gehabt haben.

Dieses merkwürdige Verhalten ist nur so zu erklären, daß das Eisen an der Reaktion selbst mit teilnimmt, daß es selbst im Verlaufe des ganzen Prozesses oxydiert wird. Reines Kohlenoxyd ist nun, wie wir oben gesehen haben, keineswegs imstande, Eisen in Oxydul überzuführen. Wir haben uns vielmehr den Vorgang so vorzustellen, daß im ersten Stadium das Eisen genau so rein katalytisch wirkt, wie das Nickel. Die Spaltungsreaktion nun liefert Kohlendioxyd, welches sich allmählich anreichert, bis schließlich die Gleichgewichtskonzentration erreicht ist. Bis zu diesem Punkte haben wir reine Katalyse.

Wird aber die Kohlendioxydmenge durch das Fortschreiten der Spaltungsreaktion um eine Kleinigkeit vergrößert, so sind die Bedingungen zur Oxydation gegeben. Dieser neue Prozeß liefert wieder Kohlenmonoxyd, welches katalytisch wieder gespalten werden kann.

Bildung des Kohlendioxyds durch den Spaltungsvorgang, Reduktion desselben durch Eisen, Spaltung des Monoxyds wiederholen sich stets von neuem. Das Spiel dauert fort, solange noch eine größere Gasmenge vorhanden ist. Es besteht aber in jedem Moment Gleichgewicht der Gase mit Eisen und Oxydul. Das prozentische Verhältnis der beiden Gase aber bleibt von dem Momente ab, wo das Gleichgewicht erreicht ist, stets dasselbe.

Es drängt sich uns nun die Frage auf, ob das verschiedene Verhalten der Metalle in einer Wesensverschiedenheit derselben beruht. Aber schon die von uns gemachte Beobachtung, daß bei 360° Nickel und Eisen ähnliche Diagramme liefern, zeigt uns, daß von einer Wesensverschiedenheit nicht die Rede sein kann. Wie wir sehen werden, können bei jedem Metall die beiden Formen des Vorganges hervorgerufen werden. Maßgebend dafür ist — konstante Temperatur vorausgesetzt — die Anfangskonzentration, oder der Anfangsdruck des Kohlenoxydgases.

Eine sehr einfache, durch eine graphische Darstellung unterstützte Betrachtung aus dem Gebiete der analytischen Geometrie wird uns sofort in den Stand setzen, die Verhältnisse

klar zu übersehen. Man könnte es direkt als ein Schulbeispiel verwenden.

Wir erinnern uns der Gleichgewichtsbeziehungen der beiden Systeme Eisen, Eisenoxydul, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd einerseits und Kohle, Monoxyd, Dioxyd andererseits.

$$\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} = \eta \quad \text{und} \quad \frac{C_{CO}^2}{C_{CO_2}} = \zeta.$$

Wir denken ferner daran, daß die Konzentration eines Gases stets seinem Partialdrucke proportional ist. Daraus ergeben sich die beiden neuen Gleichungen:

$$\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = \eta \quad \text{und} \quad \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \zeta.$$

Nennen wir die Summe der beiden Partialdrucke P, den Gesamtdruck, so gehen unsere beiden Gleichungen über in:

$$1. \quad \frac{p}{P-p} = \eta, \quad 2. \quad \frac{p^2}{P-p} = \zeta.$$

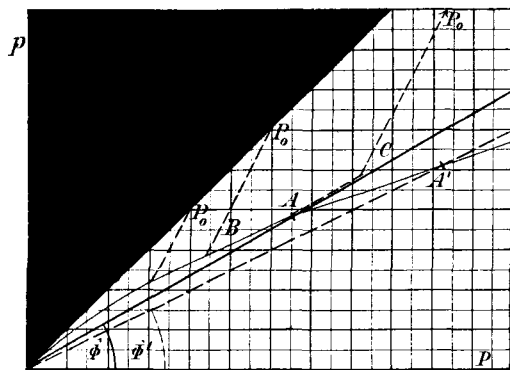


Fig. 3.

p sei jetzt der Partialdruck des Kohlenmonoxyds.

Diese Gleichungen haben eine geometrische Bedeutung. Denken wir uns ein Koordinatensystem (Fig. 3) mit p als Ordinaten, P als Abszissen, so stellt uns das Feld die Gesamtheit der möglichen Mischungen von Kohlenmonoxyd und -dioxyd unter den verschiedensten Drucken dar. Da aber unter allen Umständen  $P > p$  sein muß — der Partialdruck ist ja unmöglich größer als der Gesamtdruck —, so hat nur die eine Hälfte des Feldes eine reelle Bedeutung. Die obere Hälfte, die ungültige, ist geschwärzt. Die Grenze zwischen beiden Gebieten bildet die Winkelhalbierende des rechten Winkels. Sie bildet den geometrischen Ort aller Punkte, in denen  $p = P$  ist, sie stellt uns die Systeme aus reinem Kohlenoxyd dar. Unsere Gleichungen nun haben folgende geometrische Bedeutung:

Die Gleichung 1.  $\frac{p}{P-p} = \eta$  ist die Gleichung

einer geraden Linie, welche durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems geht. Sie ist der geometrische Ort für alle Gassysteme, welche mit Eisen und Eisenoxydul im Gleichgewicht stehen.

Auch für andere Metalle, z. B. Nickel würde eine ganz analoge Beziehung gelten. Da aber Nickel viel edler ist als Eisen, so ist sein Gasgleichgewicht viel ärmer an Kohlenoxyd, sein Wert für  $\eta$  ist viel kleiner als der des Eisens.  $\eta$  ist direkt ein Maß dafür, wie edel ein Metall ist. Auch das kommt geometrisch zum Ausdruck in dem Winkel  $\varphi$ , welchen die Gerade mit der Abzissenachse bildet. Es ist:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{p}{P}.$$

Eine Umformung der Gleichung 1 liefert uns:

$$\frac{p}{P} = \frac{\eta}{\eta + 1} = \operatorname{tg} \varphi.$$

$\operatorname{tg} \varphi$  und  $\varphi$  wachsen mit steigendem  $\eta$ . Also gibt uns auch der Winkel  $\varphi$  ein Maß für den Grad der Oxydierbarkeit an. Edle Metalle, deren Oxyde schon durch sehr kleine Monoxydkonzentrationen reduziert werden, haben ein kleineres  $\varphi$  als weniger edle.

$$2. \quad \frac{p^2}{P-p} = \zeta \quad \text{ist die Gleichung einer}$$

Parabel. Der geometrische Ort aller Gassysteme, welche mit Kohlenstoff im Gleichgewicht sind, ist also eine Parabel, welche ebenfalls durch den Anfangspunkt läuft.

Die graphische Darstellung zeigt nun sofort, daß die Gerade und die Parabel sich schneiden müssen. Der Schnittpunkt A hat ein ganz besonderes Interesse für uns, er gibt uns die Zusammensetzung des Gases an, welches zu gleicher Zeit mit Eisen und Oxydul, sowie mit Kohle im Gleichgewicht ist. Die Koordinaten dieses totalen Gleichgewichts lassen sich auch durch Rechnung aus den beiden Gleichungen finden. In dem Schnittpunkt gelten ja beide Gleichungen.

Durch Division von 2. durch 1. folgt:

$$p = \frac{\zeta}{\eta} = \zeta \cdot \frac{1 - \operatorname{Ag} \varphi}{\operatorname{Ag} \varphi}.$$

Andererseits ergibt

$$P = p \cdot \frac{\eta + 1}{\eta} = \frac{\zeta \cdot (\eta + 1)}{\eta^2} = \zeta \cdot \frac{1 - \operatorname{Ag} \varphi}{\operatorname{Ag}^2 \varphi}.$$

Die Koordinaten des Gleichgewichtspunktes sind demnach durch die Konstanten  $\eta$  und  $\zeta$  vollständig definiert. Es folgt der wichtige Schluß, daß vollständiges Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Metall, Metalloxyd, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd bei konstanter Temperatur nur bei einem einzigen Gesamtdruck und bei einem einzigen Partialdruck des Kohlenoxyds bestehen kann.

Was wir beim Eisen gesehen haben, ist auch gültig für andere Metalle. Die Zeichnung sagt uns sofort, daß der Druck  $P$  um so größer ist, je edler das Metall ist, denn eine Gerade, welche einen kleineren Winkel mit der Abszissenachse bildet, wird erst in viel größerer Entfernung die Parabel treffen. Bei weniger edlen Metallen wie Mangan ist er also kleiner als beim Eisen.

Die Betrachtungen behalten auch ihre Gültigkeit bei den höheren Oxyden des Eisens, welche sich zu Oxydul reduzieren lassen. Das vollständige Gleichgewicht zwischen Kohle, Eisenoxyduloxyd, Eisenoxydul und den Gasen liegt wegen der geringeren Größe des  $\eta$ -Wertes bei einem höheren Druck als das Gleichgewicht zwischen Metall, Oxydul, Kohle und Gasen (vgl. A').

Bei Veränderung der Temperatur wächst  $\zeta$ , die Parabel erweitert sich beträchtlich. Wenn die  $\eta$ -Werte sich nicht änderten, so würde  $P$  mit steigender Temperatur steigen. Nun variieren aber diese Werte und wechseln sogar das Vorzeichen ihres Temperaturkoeffizienten, und es hängt ganz von dem Verhältnis der Temperaturkoeffizienten von  $\zeta$  und  $\eta$  ab, ob eine Steigerung des Druckes bewirkt wird. Die später zu besprechenden Messungen der totalen Gleichgewichtsdrucke oberhalb 500° zeigen nun, daß ein Ansteigen von  $P'$  mit steigender Temperatur statthat. Das Verhalten des Eisens bei 360°, wo es dem Nickel ähnelt, deutet darauf hin, daß bei dieser tiefen Temperatur wieder höhere Werte für diese Drucke bestehen, so daß irgend ein Minimum existieren muß.

Es war unsere Aufgabe, festzustellen, unter welchen Bedingungen Kohlenoxyd so zersetzt wird, wie es in Gegenwart von Nickel geschieht, und unter welchen Umständen gleichzeitig Oxydation eintritt, wie wir es beim Eisen gesehen haben.

Wir gehen von reinem Kohlenoxyd aus und lassen es sich rein katalytisch zersetzen. Wenn wir den Anfangsdruck des Gases  $P_0 = p$  kennen, und wir beobachten nach einer gewissen Zeit den neu eingestellten Druck  $P$ , so können wir angeben, wie groß der noch vorhandene Partialdruck  $p$  ist. Die Differenz  $P_0 - P$  gibt uns die Hälfte von dem Partialdruck des bereits in Reaktion getretenen Monoxyds an (an Stelle von zwei Volumenteilen CO ist ja ein Volumenanteil CO<sub>2</sub> getreten), also ist:

$$p = P_0 - 2(P_0 - P) = 2P - P_0.$$

Auch diese Gleichung hat eine geometrische Bedeutung, sie stellt uns den Ort aller der Punkte dar, welche das reagierende Gasmisch der Reihe nach durchläuft, sie

ist die Gleichung der Reaktionsbahn. Wir haben es mit einer geraden Linie zu tun, deren Richtung durch den Umstand, daß für  $p = 0$ ,  $P = \frac{1}{2}P_0$  wird, vollständig festgelegt ist. Ihre Lage innerhalb des Zeichnungsfeldes hängt von dem Anfangswert  $P_0$  ab. Betrachten wir  $P_0$  als einen veränderlichen Parameter, so stellt uns die Gleichung eine Schar von parallelen Geraden dar.

Diese Parallelen werden nun unsere Gleichgewichtskurven schneiden, und zwar können wir die drei Fälle unterscheiden:

1. Die Parallelen  $P_0$  B schneiden links von A.
2. Die Parallelen  $P_0$  C schneiden rechts von A.
3. Eine Parallele geht durch A selbst.

Fall 1. Die Parallelenschar trifft zuerst die Parabel, in dem Schnittpunkt ist Gleichgewicht zwischen Gasen und Kohle vorhanden; da die Gleichgewichtsgemische weniger Kohlensäure enthalten, als zur Oxydation des Metalles erforderlich wäre, so kann dieses nicht an der Reaktion teilnehmen, und die Folge ist, daß in dem Parabelschnittpunkt B die Spaltung ein Ende erreicht. Der erreichte Endwert ist vom Anfangsdruck abhängig. So liegen die Verhältnisse, wenn Kohlenoxyd in Gegenwart von Nickel gespalten wird. A liegt beim Nickel wegen der Kleinheit von  $\eta$  sehr weit rechts.

Fall 2. Die Parallelen treffen zuerst die Gerade, welche die Gleichgewichtsbedingung für das System Metall, Metalloxyd, Gase zum Ausdruck bringt. Hier erreicht die Reaktion aber noch nicht ihr Ende. Es ist zwar Gleichgewicht mit Metall und Oxyd erreicht, aber das Metall vermag noch die Spaltung des vorhandenen Kohlenoxyds auszulösen. Infolgedessen fallen  $P$  und  $p$ . Da die Kohlendioxydkonzentration bei dem Spaltungsvorgang wächst und größer wird als dem Gleichgewicht mit dem Metall entspricht, so wird dieses oxydiert und neues Kohlenoxyd zurückgebildet. Die Zusammensetzung des Gases bewegt sich jetzt nicht mehr in der ursprünglichen Reaktionsbahn  $P_0C$ . Diese erfährt eine Ablenkung,  $p$  und  $P$  sinken längs der Gleichgewichtsgeraden CA, die Reaktionsbahn fällt mit ihr zusammen. Auf dieser Bahn gelangt das Gassystem schließlich zum Punkte des totalen Gleichgewichtes A.

Dort besteht vollständiges Gleichgewicht, und die Reaktion kommt zur Ruhe. Hier ist der erreichte Enddruck vom Anfangsdruck völlig unabhängig, wie man leicht einsehen kann. Das ist der Fall, welchen wir bei



der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen verifiziert fanden.

Fall 3 erledigt sich von selbst, er wird außerordentlich selten eintreten.

Ob uns bei der Spaltung des Kohlenoxyds in Gegenwart von Metallen, das eine oder das andere Bild entgegentritt, hängt also ganz von der Konzentration des Kohlenoxyds und von der Lage des Punktes A ab.

Aus Fall 2 können wir nun sofort eine Methode ableiten, welche uns eine Messung der Drucke des totalen Gleichgewichts gestattet. Man hat nur nötig, Kohlenoxyd von genügender Anfangskonzentration bei hoher konstanter Temperatur auf fein verteiltes metallisches Eisen so lange einwirken lassen, bis keine Reaktion mehr erfolgt.

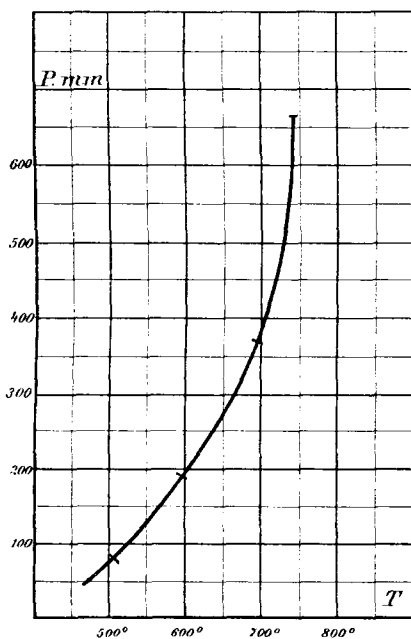


Fig. 4.

Ich habe einige angenäherte Bestimmungen dieses totalen Gleichgewichts bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. An ein Rohr von Quarzglas, welches mit Eisen-Bimsstein beschickt war, wurde mittels eines Schliffes ein Manometer angesetzt. Einige Hähne gestatteten, den Apparat mit der Luftpumpe in Verbindung zu bringen, ihn zu evakuieren und ihn mit reinem Kohlenoxyd zu füllen. Es ist hier nicht der Ort, um auf die Versuchsdetails näher einzugehen. Es sei nur erwähnt, daß die Erhitzung des Quarzrohres, welches dem Gefäß eines Luftthermometers entspricht, in einem Heraeus'schen elektrischen Ofen geschah, welches eine sehr feine Regulierung der Temperatur gestattet. Der Druck im Innern des Apparates nimmt ab, bis das totale Gleichgewicht erreicht ist.

Der Druck, bei welchem die Reaktion zum Stillstand kommt, ist dieser Gleichgewichtsdruck.

Ich beobachtete folgende Werte, welche ich aber nur als orientierende betrachtet sehen möchte:

Temp.	Druck
440°	sehr klein
508°	75 mm Quecksilber
600°	190 „ „
700°	363 „ „
742°	663 „ „

Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse zeigt Fig. 4.

Für die Theorie des Hochofenprozesses ist die Kenntnis dieser Drucke von Wichtigkeit.

Im Hochofen will man ein kohlenstoffhaltiges Eisen durch Reduktion oxydischer Erze mit Hilfe von Kohlenoxyd erzeugen. Durch Einwirkung des Windes, atmosphärischer Luft, auf glühende Kohlen erhält man ein Gemisch von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd. Die Summe der Partialdrucke dieser Gase beträgt, wie man sich leicht ableiten kann, höchstens ein Drittel Atmosphäre, 250 mm.

Es ist nun notwendig, den Betrieb so zu führen, daß stets nur Reduktion der Oxyde erfolgt. Dazu ist in erster Linie eine im Verhältnis zu vorhandenem Kohlendioxyd genügende Kohlenmonoxydkonzentration erforderlich, aber sie reicht allein nicht aus, denn wir haben gesehen, daß metallisches Eisen unter Umständen selbst bei Anwesenheit reinen Kohlenmonoxyds oxydiert werden kann. Das darf um so weniger erfolgen, als mit der Reoxydation des Metalls eine Abscheidung feinen Kohlenstoffs verbunden ist, welche ein Hängenbleiben der Öfen verursachen kann.

Diese Störung wird unmöglich, wenn die Summe der Partialdrucke von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd kleiner ist, als der Druck P des totalen Gleichgewichts. Nun ist dieser Druck von der Temperatur abhängig. Wir suchen jetzt diejenigen Temperaturen auf, bei welcher der Druck den Wert von 250 mm Quecksilbersäule, den höchsten möglichen Gesamtdruck, welchen die Oxyde des Kohlenstoffs im Hochofen überhaupt annehmen können, erreicht. Durch graphische Interpolation ermitteln wir aus unseren Bestimmungen, daß diese Temperatur bei ungefähr 650° liegt. In Gegenwart von Mangan liegt sie aus den oben dargelegten Gründen noch höher.

Bei Temperaturen über 650° ist also das Eintreten einer Reoxydation des Metalls

und seiner Begleiterscheinungen vollständig ausgeschlossen<sup>6)</sup>).

Das störende Hängenbleiben der Hochöfen durch diese Ursachen wird offenbar dadurch hervorgerufen, daß nach normalem Betriebe durch irgend welche Umstände ein starkes Absinken der Ofentemperatur erfolgt. In den Zonen, in welchen bereits Metallbildung eingetreten war, geht die Temperatur und mit ihr der Gleichgewichtsdruck herunter. Der vorhandene hohe Kohlenoxyddruck, welcher höher als der Druck des totalen Gleichgewichtes ist, bewirkt dann die oben ausführlich behandelten Erscheinungen. Die Gefahr ist am größten bei stark manganhaltigem Eisen, bei welchem die Gleichgewichtsdrucke gleicher Temperaturen niedriger liegen, als beim Eisen an und für sich.

Unsere Betrachtungen gestatten uns auch anzugeben, durch welche Faktoren die Zusammensetzung der Gase in den einzelnen Zonen des Hochofens bedingt wird. Bei normalem Gange des Ofens findet vor den Formen, wo die Einwirkung des warmen Windes auf die glühenden Kohlen erfolgt, die Bildung des Kohlenoxyds statt. Die dort herrschende Temperatur ist so hoch, daß Metall und Schlacken schmelzen, sie beträgt also mindestens 1100°. Wir können daraus entnehmen, daß dort fast reines Kohlenoxyd gebildet wird. In den oberen Teilen erfolgt eine allmähliche Abkühlung der Gase, wir bekommen ein Temperaturgefälle im Ofen. Wenn wir uns nun unserer schematischen Darstellung (Fig. 3) erinnern und daran denken, daß wir uns stets unterhalb der Drucke des totalen Gleichgewichts befinden, so erkennen wir sofort, daß das Verhältnis von Kohlenmonoxyd zu -dioxyd lediglich durch das Gleichgewicht der beiden Gase mit dem Kohlenstoff bedingt wird. Das Eisen selbst nimmt an dem Gleichgewicht in den über 650° erhitzten Zonen nicht teil, es sorgt nur dafür, daß sich das der herrschenden Temperatur entsprechende Kohlenstoffgleichgewicht schnell einstellt, es wirkt als Katalysator. Der dabei durch Spaltung des Kohlenoxyds entstehende Kohlenstoff dient zur Kohlhung des Eisens. Allmählich nähert sich die Temperatur dem unter den herrschenden Druckverhältnissen vorhandenen Punkte des totalen Gleichgewichts. Dort tritt nun auch Gleichgewicht mit Eisen ein. Oberhalb dieser Zone kann eine Reduktion von

<sup>6)</sup> Vgl. hierzu die Arbeit von Baur und Glaesner.

Anmerkung: Würde man für den heißen Wind nicht atmosphärische Luft, sondern ein sauerstoffreicheres Gas verwenden, so geht mit steigendem Sauerstoffgehalt diese untere Temperatur in die Höhe.

Oxydul zu Metall nicht mehr erfolgen, diese hat hier ihre Grenze; wohl aber können hier andere Reduktionsprozesse sich abspielen, welche eine geringere Kohlenoxydkonzentration nötig haben als die Reduktion zu Metall. Hierher gehören die Reduktionen der höheren Oxyde des Eisens zu Oxydul. Auch sie hören auf, wenn die Temperatur unter die Temperatur des vollständigen Gleichgewichts dieser Stoffe mit Kohle und den Gasen herabsinkt. Dieses zuletzt erreichte Gleichgewicht ist nun maßgebend für die Zusammensetzung der Gase, welche aus der Gicht entweichen, die, wie wir oben gesehen haben, so wertvollen Nebenprodukte unserer Eisenindustrie.

Ich habe versucht, Ihnen eine Übersicht zu geben über die hauptsächlichsten Vorgänge, welche sich in dem Eisenhochofen abspielen, und Sie haben gesehen, wie die physikalische Chemie, speziell die Lehre von den chemischen Gleichgewichten, uns in den Stand gesetzt hat, Licht in die etwas komplizierten Verhältnisse hineinzubringen und die Rätsel zu lösen. Ich gebe mich der Hoffnung hin, daß Sie den Eindruck gewonnen haben, daß die physikalische Chemie nicht nur Probleme zu lösen vermag, welche am Schreibtisch oder im Laboratoriumersonnen sind, sondern daß sie eine eminente praktische Bedeutung besitzt. Gerade der technische Chemiker, welcher mit den chemischen Vorgängen in die nächste Berührung kommt, wird nur Nutzen davon haben, wenn er sich mit ihren Lehren vertraut macht. Denn wo es sich um Feststellung der besten Ausbeutebedingungen, um Beseitigung von Störungen handelt, da wird fast stets die physikalische Chemie imstande sein, auf die Fragen die beste Antwort zu geben.

## Die Chemie im Dienste der Weinbehandlung u. Weinbeurteilung.

Von DR. MÜSLINGER-Neustadt a./H.<sup>1)</sup>

(Eingeg. d. 31.5. 1904.)

In dem großen, auf alle Zweige menschlicher Tätigkeit sich erstreckenden Wirtschaftskampfe der Gegenwart kann nur derjenige erfolgreich bestehen, der mit dem modernen Rüstzeug der Wissenschaft und der Technik in genügender Weise ausgestattet ist. Hierbei nimmt die angewandte Chemie eine so hervorragende Stellung und einen so breiten Raum ein, ihr Eindringen in alle Gewerbe bewirkt so augenfällige Fortschritte, daß es völlig unverständlich erscheinen müßte, wenn die Industrie der Nahrungs- und Genußmittel allein

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung zu Mannheim am 27./5. 04.