

Wissenschaftliche Grundlagen des Kalkbrennvorganges¹⁾.

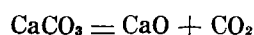
Von Prof. Dr. G. KEPPELER, Hannover.

Vortrag vor dem Verein deutscher Kalkwerke in Berlin *),
11. 12. 1924.

(Eingeg. 17.1. 1925.)

1. Gewichtsverhältnisse.

Das „Brennen“ des Kalksteins ist eine Zersetzung. Der Kalkstein besteht ja in der Hauptsache aus Calciumcarbonat. In der Hitze des Kalkofens zersetzt sich dieser kohlen saure Kalk in Calciumoxyd und in Kohlendioxyd:



100 kg kohlen saurer Kalk liefern 56 kg Ätzkalk und 44 kg Kohlendioxyd.

Da vielfach sehr reine Kalksteine gebrannt werden, kommt das Ausbringen an gebranntem Kalk nahe an diesen theoretischen Wert von 56 % heran. Liegt er höher, so ist der Kalk nicht ausgebrannt. Das Mehr an Ausbeute ist bei reinem Kalkstein nicht ausgetriebenes Kohlendioxyd. Der Anteil an nicht gar gebranntem Kalk läßt sich dann sehr einfach aus der Tatsache entnehmen, daß 44 Gewichtsteile Kohlendioxyd 100 Gewichtsteilen ungebranntem Kalk entsprechen. Erhalten wir also statt 56 % die Ausbeute von A % auf 100 Teile Kalksteinbeschickung, so ist der Anteil an ungarem Kalk:

$$(A - 56) \frac{100}{44} = 2,28 (A - 56)$$

und auf 100 Teile des gezogenen Kalks bezogen ist dann der Anteil an gar gebranntem Kalk:

$$100 - \frac{2,28 (A - 56) \cdot 100}{A}$$

Wir können diesen Ausdruck den „Garungsgrad“ des gezogenen Kalkes nennen. Werden also auf 100 Teile eines reinen Kalksteins 60 Teile aus dem Kalkofen gezogen, so ist der Garungsgrad:

$$100 - \frac{2,28 (60 - 56) \cdot 100}{60} = 100 - 15,2 = 84,8\%$$

Bei der Anwendung dieser Regel auf die Praxis müßte noch der Gehalt des Kalksteins an Verunreinigungen und der Verlust beim Ziehen des Kalkes berücksichtigt werden.

Das Interesse des Abnehmers verlangt, daß dieser Garungsgrad möglichst auf 100 % gebracht wird, denn in den meisten Fällen hat in der Verwendung nur der reine Ätzkalk Gebrauchswert und in allen Fällen bringt der Gehalt an ungebranntem Kalk eine unnötige Frachtbelastung hervor.

¹⁾ Die stöchiometrischen Rechnungen beim Calciumcarbonat vereinfachen sich dadurch, daß das Mol.-Gewicht für CaCO_3 rund 100 ist.

*) Der Hörerkreis dieses Vortrags forderte eine so elementare Darstellung, wie sie für die Leser dieser Zeitschrift nicht angebracht ist. Dem Wunsche der Schriftleitung folgend wird er hier, trotzdem nur z. T. gekürzt veröffentlicht, in der Annahme, daß er vor allem den in der Lehrtätigkeit stehenden Fachgenossen Anregungen für die formale Behandlung des Stoffs geben könnte. Die Abbildungen sind auch als Lichtbilder für Projektion vervielfältigt und durch die Technisch-Wissenschaftliche Lehrmittelzentrale Berlin NW 87, Sickingenstr. 24, zu beziehen.

2. Volumenverhältnisse.

Diese Gewichtsverhältnisse sind wohl allgemein bekannt. Weniger macht man sich von den Volumenverhältnissen eine richtige Vorstellung. Der feste Ätzkalk, das Calciumoxyd, hat ein höheres spezifisches Gewicht (3,08) als der kohlen saure Kalk (2,72). Als dichter Kalkspatkristall betrachtet nimmt 1 kg Calciumcarbonat den Raum von 368 ccm ein. Die 560 g Calciumoxyd, die aus 1 kg Calciumcarbonat entstehen, würden dicht gelagert mit 182 ccm nur etwa die Hälfte des ursprünglich vom Calciumcarbonat eingenommenen Raumes erfüllen. Aber der aus dem Carbonat entstehende Kalk ist nicht dicht, sondern sehr porös. Die aus den spezifischen Gewichten sich ergebende Schrumpfung auf die Hälfte tritt infolgedessen nicht ein. Wie jedem Kalkbrenner bekannt, erfährt der Kalkstein beim Brennen keine so weitgehende Schwindung, sondern nur 10—12 %. Der gebrannte Kalk ist also wesentlich poröser als der Kalkstein.

Das Calciumoxyd verändert aber mit steigender Temperatur seine Dichte. Bei mäßiger Temperatur gebrannt ist die Dichte, wie oben gesagt, 3,08. Mit steigender Temperatur wird sie größer und nähert sich mehr und mehr dem Wert 3,4. Die amerikanischen Forscher Sosmann, Hochstetter und Merwin²⁾ nehmen an, daß das Calciumoxyd in zwei Modifikationen vorkommt, einer weniger dichten, vermutlich amorphen (1) und der kubisch kristallisierenden Modifikation (2) mit dem spezifischen Gewicht 3,4 und dem Brechungsindex 1,83. Die erstere ist bei niedrigen Temperaturen beständig, die zweite bei höheren. Der Umwandlungspunkt soll bei 400—430° liegen. Beim Kalkbrennen tritt wohl zunächst die amorphe Modifikation auf und die Umwandlung in die kubische Form vollzieht sich sehr langsam. Immerhin tritt die Umwandlung auch im Kalkofen deutlich auf. Es ist eine alte Erfahrung, daß mit der Höhe der Brenntemperatur die Dichte des gebrannten Kalkes zunimmt. Die Zunahme der Dichte macht sich namentlich in der Verringerung der Ablöschgeschwindigkeit des Kalkes geltend.

Besondere Beachtung verdient das Volumen der entwickelten Gase. Das aus 1 kg entwickelte Kohlendioxyd (10 g-Moleküle) nimmt bei 0° und 760 mm einen Raum von 224 l ein. Dieses Volumen erfährt aber eine wesentliche Vergrößerung dadurch, daß der Vorgang des Kalkbrennens sich bei recht hohen Temperaturen abspielt. Nehmen wir die niedrigste Temperatur lebhafter Kohlendioxydentwicklung, 900°, so erhalten wir einen Raum von 963 l für das aus 1 kg Calciumcarbonat entwickelte Kohlendioxyd. Entsprechend dem Gasgewicht wird für rund 1200°, der in der Praxis meist vorhandenen Höchsttemperatur des Kalkofens, das Kohlendioxydvolumen noch um 250 l größer, für 600°, mit welcher Temperatur die Gase oft aus dem Schachtofen abziehen, um 250 l kleiner. Man macht sich von diesem Volumen oft keine richtige Vorstellung. Ich habe deshalb in Fig. 1 auch den Raum der Kohlendioxydmenge, die aus 1 kg Calciumcarbonat entwickelt wird, im Vergleich mit 1 kg Calciumcarbonat = 367 ccm für 0° und für 900° veranschaulicht. Das Bild zeigt auch deutlich die Tatsache, wie „dicht gepackt“ die Moleküle im festen Kristall liegen,

²⁾ J. of the Washington Acad. of Science 5, 563 [1915].

und ebenso deutlich, wie außerordentlich große Gas-
mengen wir durch den Kalkofen schicken.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß ja die Brennstoffe,
welche die für das Kalkbrennen notwendige Wärme liefern,
bei ihrer Verbrennung ganz erhebliche Gasmengen ent-
wickeln. Um auch diese Volumenverhältnisse über-
blicken zu können, müssen wir etwas weiter ausholen.

Der Sauerstoff der Luft vollführt die Verbrennung,
und zwar so, daß, wenn ein Raumteil Sauerstoff Kohlenstoff
unter Kohlensäurebildung verbrennt, an die Stelle von
einem Raumteil Sauerstoff ein Raumteil Kohlensäure tritt.
Würde also die Luft bei der Verbrennung von Kohlen-
stoff vollkommen verbraucht, so erhalten wir ein Rauch-
gas mit 21 Vol.-% Kohlendioxyd und 79 Vol.-% Stickstoff.

mit dem bei der Verbrennung entstehenden Verbren-
nungsgas verbunden. Jeder Kubikmeter Verbrennungs-
gas entsteht ja aus einer bestimmten Menge Kohle, und
diese liefert eine feststehende Wärmemenge, die wieder
eine feststehende Menge Kalkkohlsäure liefern kann.
Wir müssen zur Vereinfachung der Berechnung zunächst
annehmen, daß die bei der Verbrennung auftretende
Wärme ausschließlich und vollkommen für die Zersetzung
von kohlensaurem Kalk verbraucht wird.

Es ergibt sich dann, daß bei der Verbrennung der
oben angenommenen Kohle zu 100 l Rauchgas mit 18,6 %
Kohlendioxyd sich noch 60,3 l Kohlendioxyd des zer-
setzenden Kalkes beimengen. Wir erhalten also ein Gas
mit dem Gehalt von

$$\frac{(18,6 + 60,3) \cdot 100}{160,3} = 49,3\% \text{ Gesamtkohlensäure, wobei}$$

$$\frac{60,3}{160,3} \cdot 100 = 37,7\% \text{ CO}_2 \text{ aus dem Kalk und}$$

$$\frac{18,6}{160,3} \cdot 100 = 11,6\% \text{ CO}_2 \text{ aus der Verbrennung stammen.}$$

Wird nun die Verbrennung mit überschüssiger Luft
geführt, so treten die Verhältnisse ein, die auftreten wür-

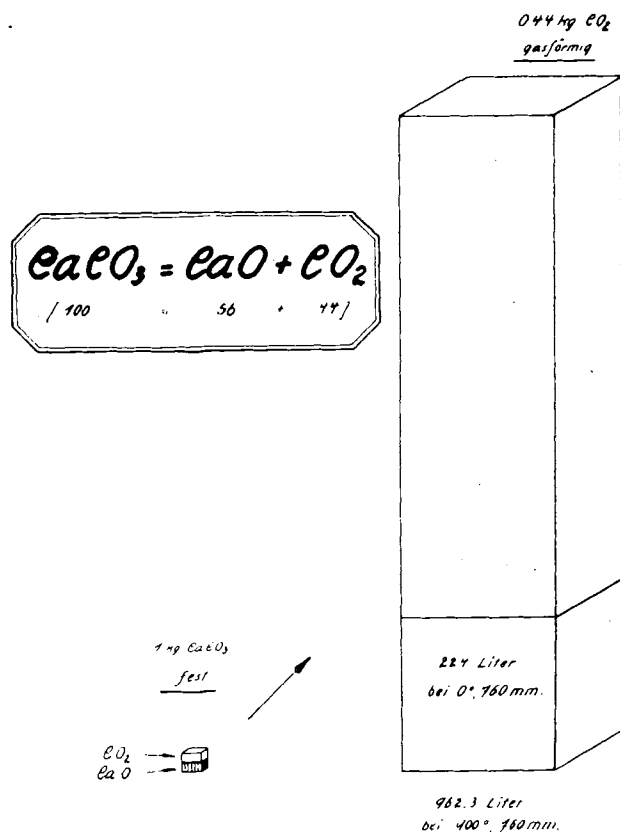


Fig. 1.

Alle Abgase, die mit überschüssiger Luft entstanden,
können als Gemische des Gases mit 21 % Kohlendioxyd
und reiner Luft aufgefaßt werden. Hat man es nicht mit
reinem Kohlenstoff, sondern mit irgendeinem in der
Praxis verwandten Brennstoff zu tun, so vermindert der
Wasserstoffgehalt desselben durch Wasserbildung den
maximal erreichbaren Kohlendioxydgehalt der Abgase.
Für eine mittlere Steinkohle erhalten wir 18,6 % Kohlen-
dioxyd + 81,4 % Stickstoff. Die möglichen Rauchgase
sind also Gemische der verschiedensten Mengen eines
Gases mit 18,6 % Kohlendioxyd + 81,4 % Stickstoff und
eines Gases mit 21 % Sauerstoff + 79 % Stickstoff. In
zeichnerischer Darstellung lägen die Kohlendioxyd-
gehalte auf einer Geraden, die den Punkt 18,6 über
Sauerstoff-Null mit dem Nullpunkt über 21 Sauerstoff für
reine Luft verbindet.

Nun haben wir es beim Kalkofen nicht nur mit dem
Kohlendioxyd, das aus der Verbrennung der kohlenstoff-
reichen Brennstoffe stammt, zu tun, sondern auch mit der
Kohlensäure, die aus dem Kalkstein, dem kohlensauren
Kalk beim Brennen austritt. Aber auch die Menge
Kohlendioxyd, die aus dem Kalk austritt, ist gesetzmäßig

Kalkofengase mit wachsendem Luftüberschuß:

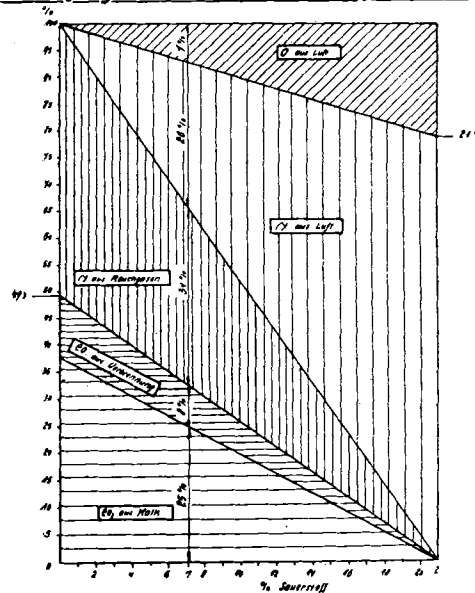


Fig. 2.

den, wenn die Verbrennung zunächst vollkommen und
ohne Luftüberschuß geschehen und nachträglich der ent-
sprechende Luftüberschuß zugegeben würde. Ein Kalk-
ofengas setzt sich also immer aus drei
Teilen bekannter Einzelzusammenset-
zung zusammen:

- a) dem Verbrennungsgas vollkommener Verbrennung
ohne Luftüberschuß;
- b) der Kohlensäure aus dem Kalk;
- c) der überschüssigen Luft.

Stellt man wie in Fig. 2 diese Verhältnisse zeichnerisch
dar, so werden sie gleich viel übersichtlicher. Auf der
Grundlinie sind die möglichen Sauerstoffgehalte aufge-
tragen, links im Nullpunkt das luft- und damit sauerstoff-
freie Gas, rechts beim Punkt 21 die reine Luft. Über
dem Nullpunkt ist die Zusammensetzung des Kalkofen-
gases aufgetragen, das bei vollkommener Verbrennung,
vollkommener Wärmeausnutzung und ohne Luftüber-
schuß entsteht, also die eben berechnete Zusammen-
setzung von 49,3 % Gesamtkohlendioxyd und 50,7 % Stick-
stoff. Über Punkt 21 finden wir die reine Luft mit 79 %

Stickstoff und 21 % Sauerstoff. Hier kann natürlich weder Verbrennungs- noch Kalkkohlsäure vorhanden sein. Da alle Kalkofengase Gemische dieser beiden Grenzzusammensetzungen sind, müssen die dazwischenliegenden Gehalte an den verschiedenen Gasbestandteilen auf geraden Linien liegen, die die Punkte der Grenzzusammensetzungen verbinden. Wir erhalten so fünf Dreiecksfelder für:

1. Kalkkohlendioxyd,
2. Verbrennungskohlendioxyd,
3. Stickstoff des Verbrennungsgases,
4. Stickstoff der Überschußluft,
5. Sauerstoff der Überschußluft.

1. ist die aus dem Kalkstein ausgetriebene Kohlsäure (oben a bezeichnet),

2. und 3. das ideale Verbrennungsgas (oben b bezeichnet),

4. und 5. die überschüssige Luft (oben c bezeichnet).

Wir können nun für jeden Sauerstoffgehalt eines Kalkofengases, das unter den oben festgelegten Bedingungen entstanden ist, die Zusammensetzung aus der Tafel ablesen; z. B. für ein Gas mit 7 % Sauerstoff finden wir: 25 % Kohlendioxyd aus Kalk und 8 % Verbrennungskohlendioxyd, also 33 % Gesamtkohlendioxyd, ferner 34 % Stickstoff des Verbrennungsgases und 26 % Stickstoff aus Luftüberschuß, also 60 % Gesamtstickstoff, schließlich 7 % Sauerstoff. So sind die gleichen chemischen Bestandteile zusammengezogen. Wir können aber auch so zusammenstellen, wie die Bestandteile ihrer Herkunft nach im Kalkofen zusammentreten:

- 25 % Kohlendioxyd aus der Kalkzersetzung,
- 42 % Verbrennungsgas,
- 33 % Luft.

Diese Zeichnung macht uns klar, daß einfache Beziehungen die einzelnen Größen gesetzmäßig verbinden. Die Gasanalyse gibt uns nur Gesamtkohlendioxyd, Gesamtstickstoff und Sauerstoff. Die Zeichnung zeigt, daß mehrfache Proportionalitäten zwischen den Größen vorliegen, daß wir deshalb in der Lage sind, den Gesamtstickstoff und Kohlendioxydgehalt auf Luft, Verbrennungsgas und Kalkgas zu verteilen und damit Einblick in den Ofengang zu gewinnen.

Beispiel: Gefunden 33 % CO₂, 7 % O₂, 60 % N₂. Zu 7 % O₂ gehören in Luft: $7 \cdot \frac{79}{21} = 26,3$ % N₂. Da 60 % Gesamtstickstoff vorhanden sind, stammen $60 - 26,3 = 33,7$ aus dem Verbrennungsgas. Da im idealen Verbrennungsgas der angewandten Steinkohle 18,6 % CO₂ und 81,4 % N₂ sind, gehören zu 33,7 % N₂: $33,7 \cdot \frac{18,6}{81,4} = 7,8$ % CO₂. Es bleiben also $33 - 7,8 = 25,2$ % CO₂ aus Kalk.

Bei dieser Betrachtung ist die Annahme gemacht, daß die bei der Verbrennung auftretende Wärme ausschließlich und vollkommen auf den zu zersetzenden Kalkstein übertragen werde. Diese Annahme ist ideal, in der Praxis ist sie nicht voll zutreffend. Eben die verschiedenen oben erwähnten Verlustquellen verhindern dies. Die Folge hiervon wird sein, daß die bei der Entstehung von beispielsweise 100 l Verbrennungsgas auftretende Wärme nicht die gesetzmäßige Kalkmenge zersetzt; es wird also weniger Kohlendioxyd aus Kalk entwickelt werden. Nehmen wir an, es gehen 10 % der Wärme verloren, so werden sich zu jenen 100 l Verbrennungsgas nicht, wie oben angenommen, 60,3, sondern $60,3 \cdot \frac{90}{100} = 54,3$ l Kohlendioxyd gesellen, das Kalkofengas wird also dann nur

$$\frac{18,6 + 54,3}{154,3} \cdot 100 = 45 \text{ % Kohlendioxyd}$$

enthalten. In gleicher Weise sinkt bei 20 % Wärmeverlust der Gehalt an Gesamtkohlsäure auf

$$\frac{18,6 + 0,8 \cdot 60,3}{148,24} = 40 \text{ % Kohlendioxyd usf.}$$

Es muß nun noch weiter berücksichtigt werden, daß auch Luftüberschuß bei der Verbrennung eintreten kann. Setzt man in roher Annäherung die spezifischen Wärmen der in Frage kommenden Gase einander gleich, so kann man sagen, daß bei der Mischung von 90 % idealem Verbrennungsgas und 10 % Luft ein Wärmeverlust von 10 % eintritt. Da der Luftgehalt sich im Sauerstoffgehalt des Endgases äußert, steht also auch der entsprechende Wärmeverlust in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Sauerstoffgehalt. Bei 10 % Luftgehalt haben wir 2,1 % Sauerstoffgehalt. Gleichzeitig sinkt aber auch der Kohlsäuregehalt um $\frac{1}{10}$ des Höchstbetrages.

Um nun beide Einflüsse zu vereinen, geht man am besten wieder zeichnerisch vor (Fig. 3). Wir tragen wieder auf der Grundlinie die wachsenden Sauerstoffgehalte von 0—21 auf. Über dem Nullpunkt sind also die CO₂-Gehalte aller Kalkofengase, die ohne Luftüberschuß entstanden sind, über 21 ist die reine Luft aufgetragen. Wir

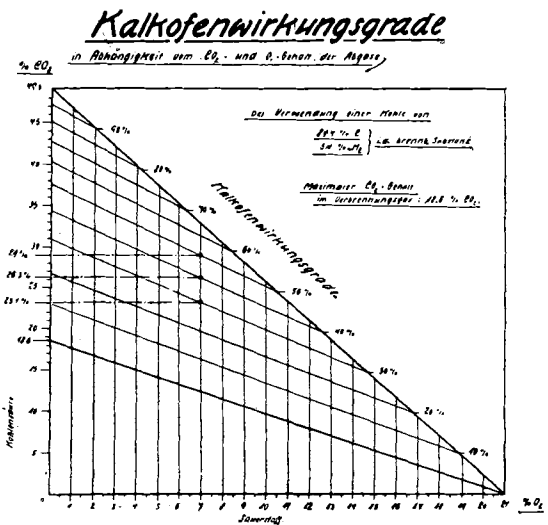


Fig. 3.

tragen in der Senkrechten über dem Nullpunkt besonders ein die CO₂-Gehalte der Kalkofengase, die ohne Luftüberschuß, aber mit sinkender Wärmeübertragung in Stufen von je 10 %, also für einen Wirkungsgrad von 100, 90, 80 usw. Prozent entstehen, also mit 49,3, 45, 40 usf. Prozent CO₂. Verbinden wir den Punkt 49,3 CO₂ über 0 mit 21 Sauerstoff in der Grundlinie, so liegen auf dieser Linie alle Gase, die bei zwar vollkommener Wärmeübertragung, aber mit wachsendem Luftüberschuß bei der Verbrennung entstehen. Wollen wir den Einfluß von je 10 % Luftgehalt erfahren, brauchen wir nur, wie dies in der Zeichnung geschehen ist, diese Gerade in zehn gleiche Teile zu teilen.

So haben wir die beiden Einflüsse auf den Wirkungsgrad getrennt betrachtet. Verbinden wir nun die Punkte gleichen Wirkungsgrades durch gerade Linien, so liegen die Kalkgase gleichen Wirkungsgrades auf diesen Linien. Greifen wir z. B. Gase mit 7 % Sauerstoff heraus, so finden wir bei diesem Sauerstoffgehalt:

bei 23 % CO ₂	einen Wirkungsgrad von 30 %
„ 26,3 % „	„ „ 40 %
„ 29 % „	„ „ 50 %

Wir finden also in dieser Tabelle vereint die Auswirkung der Feuerführung und des Grades der Wärmeübertragung

ren Temperatur wohl zu hoch sind. (Nähere Angaben über diese Arbeiten und ihre Ergebnisse siehe Tabelle 1.)

Für die Besprechung der praktischen Verhältnisse ist besonders wichtig die Temperatur, bei der die Zersetzungsspannung des Calciumcarbonats den Wert von 1 Atm. erreicht. Aus den Johnston'schen Werten ergibt sich, daß der Druck bei 898°, also rund bei 900°, 1 Atm.

15 und 35 % Kohlendioxyd enthalten. Unsere Tafel (Fig. 5) und Tabelle 2 gestatten nun auch, die Kohlendioxydkonzentration im Gas zu entnehmen, die bei verschiedenen Temperaturen mit dem kohlensauren Kalk im Gleichgewicht ist. Wir finden, daß bei 775 oder 830° die mit kohlensaurem Kalk im Gleichgewicht befindlichen Gase 15 bzw. 35 % enthalten. Das ist also das Temperatur-

Zersetzungsspannungen des Kalziumkarbonats.

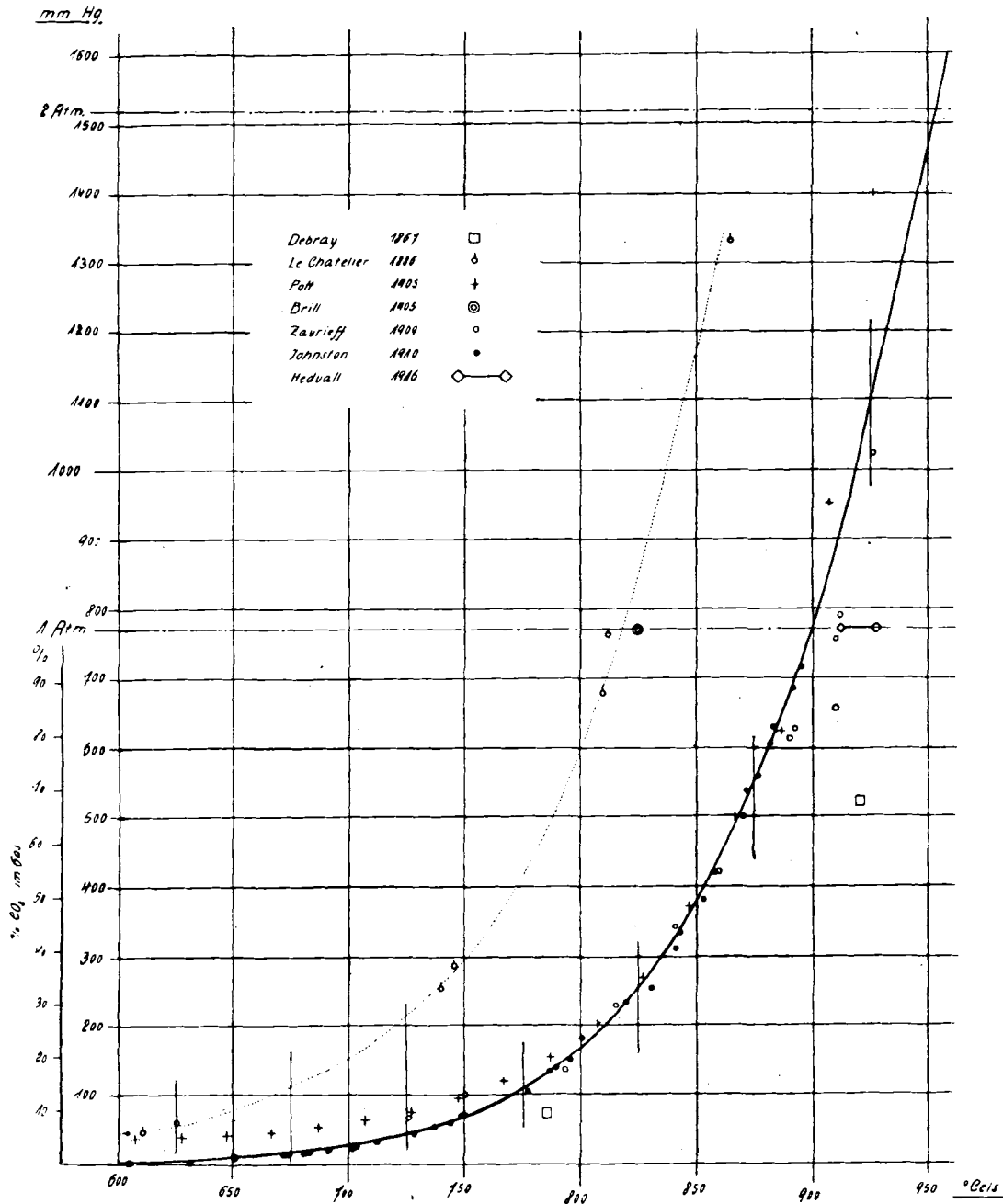


Fig. 5.

erreicht. Der kohlensaure Kalk zeigt also bei 900° eine Art Siedepunkt. Es ist bei dieser Temperatur nicht mehr notwendig, die entwickelte Kohlensäure durch Diffusion oder bewegte Luft hinwegzutragen, sondern bei dieser Temperatur ist die Spannung, die die Kohlensäure aus dem Kalk herausdrückt, so groß, daß die Luft von der Kohlensäure, gewissermaßen vor sich hergeschoben wird.

Nun ist es weiter die Frage, wie im bewegten Gasstrom des Kalkofens die Kohlensäure sich entbinden kann. Wir haben gesehen, daß die Kalkofengase zwischen

gebiet, in dem der kohlensaure Kalk in die genannten Kalkofengase noch weitere Kohlensäure hineinschicken, also sich zersetzen kann. Und damit liegt der Beginn der Zersetzung des Kalksteins in den Kalköfen, die ja alle im Gegenstrom arbeiten, zwischen 775 und 830°.

Wichtig wäre noch, bei welcher Temperatur durch strömende Luft eine Nachzersetzung des sich abkühlenden, nicht ganz gar gebrannten Kalkes stattfinden und so überhaupt noch ein gewisser Transport an Kohlensäure stattfinden kann. Nimmt man an, daß dazu immerhin 3 %

Tabelle 1. Messungen der Zersetzungsspannung von Calciumcarbonat

1867 Debray, Comptes rendus 64, 603 [1867]		1886 Le Chatelier, Comptes rendus 102, 1243 [1885]		1905 Pott, Dissertation Frei- burg i. Br. S. 42 (Aus Kurve gemittelte Werte)		1909 Zavrieff, Journal Chim. phys. 7, 37 [1909]		1910 Johnston J. Am. Chem. Soc. 32, 941 [1910]		
Temp. ° C	CO ₂ -Druck mm Hg	Temp. ° C	CO ₂ -Druck mm Hg	Temp. ° C	CO ₂ -Druck mm Hg	Temp. ° C	CO ₂ -Druck mm Hg	Temp. ° C	CO ₂ -Druck mm Hg	
360	keine Zersetzung Spuren					360	1,0			Außerdem: Bestimmungen der Temp. für CO ₂ -Druck = 760 mm 1905: Brill, Z. anorg. Ch. 45, 275 [1905] 825° C 1910: C. H. Cohn, Diss. Freiburg i. Br. 910° C 1916: Arvid Hedval, Z. anorg. Ch. 98, 47 [1916] 911—926° C
450		547	27	547	30	445	8,5	587	1,0	
				587	34	525	18	605	2,3	
		610	46	607	36			631	4,0	
		625	56	627	38			671	13,5	
				647	42			673	14,5	
				667	48			680	15,8	
				687	55			682	16,7	
								691	19,0	
								701	23,0	
				707	65			703	25,5	910: C. H. Cohn, Diss. Freiburg i. Br. 910° C 1916: Arvid Hedval, Z. anorg. Ch. 98, 47 [1916] 911—926° C
				727	75	725	71	711	32,7	
								727	44	
		740	255					736	54	
		745	289	747	95			743	60	
						750	100	748	70	
								749	72	
				767	120			777	105	
				787	155			786	134	
								788	138	
						793	170	795	150	910: C. H. Cohn, Diss. Freiburg i. Br. 910° C 1916: Arvid Hedval, Z. anorg. Ch. 98, 47 [1916] 911—926° C
		810	678	807	205			800	183	
		812	763			815	230	819	235	
				827	270			830	255	
						840	342	840	311	
				847	375			842	335	
								852	381	
		865	1333			860	420	857	420	
						870	500	871	537	
								876	557	
				887	625			881	603	910: C. H. Cohn, Diss. Freiburg i. Br. 910° C 1916: Arvid Hedval, Z. anorg. Ch. 98, 47 [1916] 911—926° C
						890	610	883	629	
						892	626	891	684	
				907	950	910	755	894	716	
						912	791,5			
						926	1022			
				947	1850					
				967	2300					
920	520									

Kohlendioxyd nötig sind, so ergibt sich diese untere Grenze bei 700°.

Zur Erläuterung des Vorganges bei 900° ist eine neuere Untersuchung von Hedvall⁴⁾ recht wertvoll. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt, und zwar ist dort durch eine Kurve der Temperaturanstieg gezeigt, der in kleinen Mengen Kalk bei gleichmäßiger Anheizung

eines elektrischen Ofens sich vollzieht. Da sehen wir, daß in stetiger Weise die Temperatur ansteigt, bis wir etwas über 900° gekommen sind. Auch dann würde die Temperatur, wenn keine Veränderung im System sich vollzöge, in gleicher Weise weiter steigen, aber nun stellt sich hier die siedartige Zersetzung des kohlensauren Kalkes ein, die erhebliche Mengen von Wärme verbraucht. Die Temperatur kann nicht weiter steigen, bis aller Kalk zersetzt ist. Ist dies geschehen, dann steigt die Temperatur weiter und die Kurve des Temperaturanstieges mündet in die Kurve ein, die man erhalten hätte, wenn der Ofen ohne Kalkzersetzung angeheizt worden wäre.

Was ergibt sich aus diesen wissenschaftlichen Feststellungen für die Betrachtung des Kalkbrennvorganges in der Praxis? Im Kalkofen irgendwelcher Art befindet sich die Beschickung zunächst auf niedriger Temperatur und wird durch die abströmenden, aus den heißeren Schichten abziehenden Gase allmählich vorgewärmt. Unsere frühere Betrachtung zeigt uns, daß bei 780—830° die Kohlendioxydteile aus dem Kalk herausdringen können, aber diese Mengen sind verhältnismäßig gering. Bei weiterer Temperatursteigerung kommen wir mit 900° in das Gebiet, wo die Kohlensäureabgabe nicht mehr von dem Umstande abhängig ist, wie das

Tabelle 2. CO ₂ -Konzentrationen im Gleichgewicht mit CaCO ₃ nach den Werten von Johnston.		
Temperatur ° C	CO ₂ -Druck mm Hg	CO ₂ -Konzentration Vol.-Proz.
500	0,11	0,01
550	0,57	0,08
600	2,35	0,3
650	8,2	1,1
700	25,3	3,3
750	68	9,0
800	168	22,1
850	373	49
900	773	100
950	1490	(1,97 Atm.)
1000	2710	(3,57 ")

⁴⁾ Z. anorg. u. allg. Ch. 98, 64 [1916].

Kohlendioxyd von der Oberfläche des Kalkstückes weggeführt wird, sondern nun besitzt das Kohlendioxyd selbst die Kraft, die Luft vor sich herzuschieben und aus dem Kalk zu entweichen. Aber das letzte Bild zeigt uns, daß diese Entwicklung abhängig ist von dem Wärmezufuß. Die äußeren Schichten eines Kalkstückes werden, sobald sie auf 900° gebracht sind, gemäß der Wärmezufuhr aus der Flamme oder dem Verbrennungsgas ihre Kohlensäure recht schnell abgeben. Für die tiefer liegenden Schichten aber ist der Zufluß der Wärme abhängig von der Leitfähigkeit des Materials. Nur in dem Maße, wie durch die äußeren Schichten die Wärme zum Kern wandert, wird auch dort die Zersetzung eintreten. Es ist dieser Gesichtspunkt von Block⁵⁾ in seinem Buche besonders betont worden. Der Wärmezufuß wird um so stärker, je höher die Temperatur in der Umgebung des zu brennenden Kalkstückes ist. Sie hängt weiter ab von der Leitfähigkeit der Ätzkalkrinde. Aber gerade über diese wissen wir nichts Genaues und es wird auch zu den schwierigsten experimentellen Arbeiten gehören, diese Größe festzustellen. Es genügt aber vielleicht, hier zu sagen, daß in jedem Kalkstück in Zonen von außen nach innen fortschreitend überall dort, wo die Temperatur 900° erreicht, entsprechend dem Wärmezufuß an dieser Stelle die gewünschte Zersetzung des Kalkes eintritt.

Der Wärmezufuß wird, wie gesagt, um so stärker sein, je höher die Temperatur an der Oberfläche des Kalkes ist. Steht diese über Gebühr hoch, so wird dadurch von selbst der Abfluß nach innen stärker und es findet so von selbst eine Art Kühlung statt. So kommt es, daß meist die Maximaltemperatur, die der Kalk im Ofen hat, zwischen 1200° und 1300° liegen dürfte. Aus Gründen, die wir noch weiter unten erwähnen müssen, wird ja auch eine Überhitzung des Kalkes zu vermeiden sein.

Auch für die Größe der Kalkstücke ergibt sich aus dieser Betrachtung der Hinweis, daß, je größer die Stücke sind, um so höher das Temperaturgefälle zwischen außen und innen sein muß, um eine rasche Zersetzung des Kalkes herbeizuführen, mit andern Worten, um so höher muß sich die Temperatur der Oberfläche des Kalkes über 900° erheben.

Wir leiten weiter aus der Kenntnis der Zersetzungsspannungen ab, daß auch in der Abkühlzone, wenn das Kalkstück nicht mehr in der Brennzzone liegt, durch die ankommende Luft Reste von ungarem Kalk noch weiter zersetzt werden. Die oben angestellte Betrachtung zeigt, daß dieser Vorgang bis auf etwa 700° herab praktisch in Frage kommt. Es muß allerdings gesagt werden, daß dieses Nachbrennen aus der eigenen Wärme des Kalkstückes heraus und mit Hilfe der ankommenden Luft nur auf eine geringe Entfernung von der Brennzzone möglich ist, da die Abkühlung verhältnismäßig schnell vonstatten geht.

So hätten wir im wesentlichen die normalen Einflüsse beim Kalkofengang besprochen. Es wäre noch Rücksicht zu nehmen auf gelegentliche Einwirkungen, die den Kalkofengang beeinflussen. Da ist in erster Linie die Frage, wie wirken reduzierende Einflüsse. Diese Frage ist dahin zu beantworten, daß die Zersetzung des Kalkes eine wesentliche Förderung erfährt durch die Anwesenheit von reduzierenden Substanzen. Wenn der kohlen-saure Kalk mit Kohle in Berührung ist, so wird auch das Kohlendioxyd, das auftritt, bei Temperaturen

über 800° zu Kohlenoxyd reduziert. Dadurch verschwindet das Kohlendioxyd aus dem Gleichgewicht und macht Platz für neu auftretende Kohlensäure. So kann bei relativ niedriger Temperatur der Kalk weitgehend zersetzt werden. In gleicher Weise wirkt der Wasserstoff, der das Kohlendioxyd ebenfalls reduziert. Diese Einflüsse machen sich um so stärker geltend, je inniger gemischt die organischen Substanzen mit dem kohlen-sauren Kalk sind. Daher kommt es auch, daß z. B. die Ölkreide von Heide nach dem Abschwelen, wobei doch Temperaturen über 600° möglichst vermieden werden, einen gewissen Gehalt an Ätzkalk zeigt. Eine sehr viel größere Rolle spielt diese unmittelbare Wirkung von Kohle beim Brennen von Bariumcarbonat, dessen Zersetzungsspannungen kleiner als die des Calciumcarbonats sind, und das infolgedessen für sich viel höhere Brenntemperatur erfordern würde. Die Beimischung der Kohle gestattet nun bei Tempera-

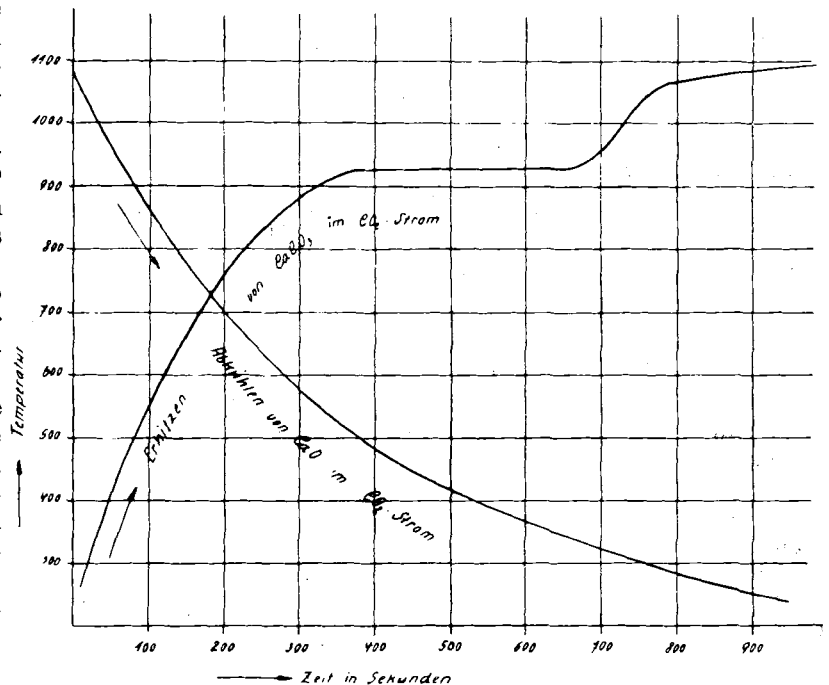
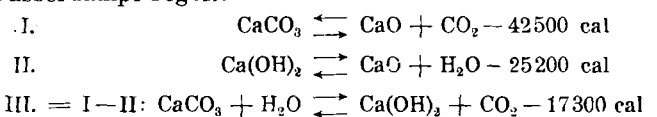


Fig. 6.

turen, bei denen das Gleichgewicht $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ ganz auf der Seite des CO liegt, das Bariumcarbonat aber noch sehr kleine Zersetzungsspannungen zeigt, das $BaCO_3$ rasch und vollkommen zu zersetzen.

Ein weiterer Einfluß, dessen Wirkung in den Kreisen der Praxis immer besondere Beachtung geschenkt wurde, ist der Einfluß des Wasserdampfes. Diese Frage ist aber wenig geklärt. Außerordentlich mühevoll und für ihre Zeit mit großem experimentellen Aufwand durchgeführte Versuche von Herzfeld deuten auf eine begünstigende Wirkung des Wasserdampfes hin, jedoch ist die Ursache dieser Wirkung nicht klar. Jedenfalls ist die Annahme Blocks⁶⁾, daß der Wasserdampf lediglich als indifferentes, den Teildruck des Kohlendioxyds herabsetzendes Mittel wirke, nicht zutreffend.

Wir haben es bei der Einwirkung von Wasserdampf mit zwei Gleichgewichten (I. und II.) zu tun, die unter sich zum dritten (III.) verknüpft sind, das einfach die unmittelbare Zersetzung des Calciumcarbonats durch Wasserdampf regelt:



⁵⁾ Brennen des Kalks, Leipzig (Spamer), II. Aufl., 1924.

⁶⁾ l. c.

Bei einer bestimmten Temperatur ist das Gleichgewicht I. gekennzeichnet durch einen bestimmten CO_2 -Druck $= p_1$, der aus den oben angeführten Arbeiten bekannt ist, das Gleichgewicht II. durch einen bestimmten Wasserdampfdruck p_2 , den Johnston⁷⁾ bestimmt hat. Für das Gleichgewicht III. kann bei bestimmter Temperatur noch der Gesamtdruck von $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verschieden gewählt werden. Es liegt dann gesetzmäßig fest das Verhältnis K von CO_2 zu H_2O , die über $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ im Gleichgewicht sein können. Dieses Verhältnis K ist aber gegeben durch die aus den Teilgleichgewichten I. und II. bekannten Zersetzungsspannungen p_1 und p_2 , und zwar muß sein $K = \frac{p_1}{p_2}$.

Ist also der Gesamtdruck P gegeben, also beispielsweise bei der Arbeit im strömenden Dampf $P = 1 \text{ Atm.}$, so lassen sich die für eine bekannte Temperatur über CaCO_3 sich einstellenden Teildrucke p_{CO_2} für CO_2 und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ für H_2O errechnen, denn

$$p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = K$$

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = P,$$

daraus ergibt sich:

$$p_{\text{CO}_2} = P \cdot \frac{K + 1}{K} = P \cdot \frac{p_1}{p_1 + p_2}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = P \cdot \frac{1}{K + 1} = P \cdot \frac{p_2}{p_1 + p_2}$$

Rechnet man so den Teildruck CO_2 , der sich bei strömendem Wasserdampf über Calciumcarbonat einstellt, so findet man ihn niedriger, als die Zersetzungsspannung (p_1) des Calciumcarbonats. Danach würde bei gegebener Temperatur eine bestimmte Menge Kalkstein bei gleichen Strömungsgeschwindigkeiten im Luftstrom rascher zersetzt als im Wasserdampfstrom. Die Herzfeldschen Versuche ergaben aber gerade das entgegengesetzte Ergebnis.

Es ist nicht leicht, diesen Widerspruch aufzuklären. Vielleicht sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Reaktionen verschieden. Für viele technische Prozesse ist die Lage des Gleichgewichts weniger wichtig als die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht unter den vorliegenden Bedingungen einstellt. Nun ist die Wirkung des Wasserdampfes als Beschleuniger bei Gasreaktionen und bei solchen im heterogenen System allgemein bekannt. Im besondern ist in einer größeren Anzahl von Untersuchungen⁸⁾ nachgewiesen, daß trockenes Kohlendioxyd mit Calciumoxyd nicht reagiert. Ist Feuchtigkeit vorhanden, so geht diese Reaktion vor sich, wie sie nach Lage des Gleichgewichts zu erwarten ist. Es erscheint also nicht ausgeschlossen, daß die Zersetzung des Calciumcarbonats durch Wasser eine größere Reaktionsgeschwindigkeit unter den gleichen Bedingungen zeigt als die thermische Dissoziation.

Weiter besteht die Möglichkeit, daß der Unterschied der Wärmetönung der beiden Reaktionen von Einfluß ist. Die Zersetzung durch Wasserdampf verbraucht um die Löschwärme (25 200 cal) weniger Wärme als die thermische Zersetzung. Sie erfordert je Mol nur 17 300 cal. Werden also gleiche Volumina einerseits von Luft, anderseits von Wasserdampf bei gleicher Temperatur über Calciumcarbonat geleitet, so kann mit dem zunächst gleich angenommenen Wärmeinhalt der Wasserdampf einen wesentlich größeren Umsatz herbeiführen als die Luft. Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß die Wärmekapazität des Wasserdampfes größer ist als die der Luft,

wodurch ebenfalls eine Steigerung des Umsatzes möglich wird.

Aber all diese Einflüsse sind nicht genügend studiert, als daß man die darauf fußenden Erklärungen für stichhaltig nehmen dürfte.

4. Unterschiede der natürlichen Kalksteine.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich alle auf chemisch-reines Calciumcarbonat, ohne Rücksicht auf seine Formart. Der natürliche Kalkstein zeigt sowohl bezüglich seiner Reinheit wie des Gefüges große Unterschiede. Für die Zersetzung ist im technischen Betriebe das Gefüge nicht ohne Einfluß. Beobachtet ist, daß dichte, krystalline Kalksteine sich langsamer brennen wie weniger dichte, amorphe. Dieser Unterschied ist so stark, daß man bei dichtem Kalkstein, der in groben Stücken gebrannt wird, Schwierigkeiten hat, den Kern ganz gar zu brennen, und gezwungen ist, die Ofentemperatur über die oben erwähnten häufigsten Brenntemperaturen (1200°) hinaus, auf 1300 und 1400° zu steigern. Zum Teil ist dieses Verhalten allein schon durch die Größe der Stücke im Sinne der oben gegebenen Darlegungen bedingt, zum Teil wohl durch den größeren Widerstand, den die gebrannte Schicht dem aus dem Kern diffundierenden Kohlendioxyd entgegensetzt.

Man hat geglaubt, das geschilderte Verhalten mit der Bildung von basischen Carbonaten oder mit der Entstehung fester Lösungen von Calciumcarbonat in Calciumoxyd erklären zu können. Auch die Unstimmigkeit einiger Laboratoriumsversuche hat man in diesem Sinne zu deuten versucht⁹⁾. Die Annahmen sind aber nicht zutreffend. Das Calciumcarbonat gibt bei einer bestimmten Temperatur eine eindeutige und während der ganzen Zersetzung gleichbleibende Zersetzungsspannung, die ganz unabhängig von dem Verhältnis, in dem sich Calciumoxyd und Calciumcarbonat zueinander im festen Rückstand befindet, ist. Deshalb ist das Auftreten fester Lösungen, wie die Bildung basischer Carbonate, ausgeschlossen¹⁰⁾.

Schließlich ist noch die Wirkung der Verunreinigungen des Kalksteins zu besprechen. Sofern diese in Carbonatform vorliegen (Magnesia, Eisen, Mangan), wird durch sie die Zersetzung des Kalksteins nicht erschwert, denn diese Carbonate haben bei gleicher Temperatur größere CO_2 -Spannungen als CaCO_3 . Durch Ton und Quarz werden die Verhältnisse der Kalksteinzersetzung solange nicht verschoben, als keine chemische Wirkung eintritt. Aber die Verunreinigungen setzen den Sinterungspunkt des Kalksteins ganz wesentlich herab. Einen gewissen Anhalt für diese Wirkung geben die Untersuchungen von Cobb¹¹⁾ und Hedval¹²⁾. Schon bei 1100° findet durch die Verunreinigung bei längerer Zeitdauer eine merkliche und bei höherer Temperatur eine beachtenswerte Umsetzung und Verdichtung des Kalkes statt. Fein verteilte Kieselsäure wirkt sehr viel rascher als grob beigemischter Quarz. Infolge der Sinterung ist die Geschwindigkeit, mit der sich der Kalk löst, verringert, ja, der Kalk kann auf diese Weise „totgebrannt“ werden. Es wurde zu Beginn dieser Darlegungen gesagt, daß der Ätzkalk bei höherer Temperatur dichter wird. Durch diese Verdichtung tritt aber für reinen Kalk eine wesentliche Beeinträchtigung seines

⁹⁾ Raoult, C. r. 92, 189 [1881]. de Forcrand, Ann. de phys. et chim. 45, 275 [1903].

¹⁰⁾ Cohn, Diss., Freiburg i. B., 1910.

¹¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1915.

¹²⁾ Z. anorg. u. allg. Ch. 98, 57 [1916].

⁷⁾ Z. physikal. Ch. 62, 330 [1907].

⁸⁾ Birnbaum u. Mahn, B. 12, 1547 [1897].

Gebrauchswertes nicht ein. Anders liegt die Sache aber, wenn Verunreinigungen, wie Kieselsäure, Ton, Eisen, im Kalkstein in feiner Verteilung enthalten sind. Dann kommt ein Sintern des Kalkes und die Bildung von neuen Verbindungen in Frage, wodurch der Kalk totgebrannt wird, d. h. nicht mehr löslich ist. Dies hat auch für die maximal mögliche Ofentemperatur eine wesentliche Bedeutung. Für die Beschleunigung des Kalkbrennens ergibt sich ja aus den obigen Auffassungen das Bestreben einer möglichst hohen Brenntemperatur als günstig. Diesem Ziel können wir beim reinen Kalkstein, der weniger zum Sintern neigt, näherkommen als bei weniger reinem, der sich leicht totbrennt. Weiter ergeben die obigen Betrachtungen, daß bei einem Kalkstein von einem bestimmten Gehalt an Verunreinigungen das Brennen grober Stücke, infolge der Notwendigkeit, höhere Temperaturen anzuwenden, leichter zum Totbrennen führt, wie das kleineren Stücke, oder, mit unmittelbarer Berücksichtigung der Ofenarten, die aus einem Gaskammerofen stammende Ware wird eher gesintert sein als die des Schachtofens.

5. Ofenfutter.

Ein weiterer Punkt, der anregt, eine Reihe wissenschaftlich zu behandelnder Fragen aufzuwerfen, ist die Wahl des Ofenfutters für Kalköfen. Man hat früher als maßgebende Regel für die Wahl der Steine, mit denen die Innenwandung von Öfen mit hoher Temperatur ausgemauert werden, aufgestellt, daß Öfen mit saurem Brenngut „saurer Futter“, solche mit basischem Brenngut „basisches Futter“, also Kalköfen basische Futtersteine erhalten sollten. Dabei verstand man unter basischem Material Tonsteine, sogenannte Schamottesteine, die günstigsten Falles im gebrannten Zustande 46 % Tonerde und 54 % Kieselsäure enthalten, also nicht eigentlich basisch sind. Die neueren Erfahrungen führen aber in sehr vielen Industrien dazu, unabhängig von der Natur des Brenngutes, mehr und mehr saures, kieselsäurereiches Material als Ofenfutter zu verwenden, mit einem SiO_2 -Gehalt von über 95% SiO_2 (Silicastein). Auch in der Kalkindustrie scheint sich in dieser Richtung die Wandlung der Ansichten vorzubereiten. In der Tat spricht die höhere Erweichungstemperatur, die der SiO_2 zukommt, für deren Verwendung, ferner deren geringere Schmelzgeschwindigkeit. Auch die bei der Einwirkung des Kalkes entstehenden Silicate und Eutektika haben einen höheren Schmelzpunkt als die Eutektika des ternären Systems $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, wie der folgende Vergleich der Schmelzpunkte¹³⁾ zeigt:

Eutektikum $\text{SiO}_2 - \text{CaSiO}_3$	145
CaSiO_3	151
Eutektikum $\text{CaSiO}_3 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	1430
Ca_2SiO_4	2080

Ternäre Eutektika zwischen:

$\text{SiO}_2 - \text{CaSiO}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	1165
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$	1345
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{CaSiO}_3 - 2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1285
$3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{CaSiO}_3 - 2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1310
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 - 2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1380

Selbst der sonst gegen basische Flußmittel so widerstandsfähige Korundstein (Dynamidon) ist von diesem Gesichtspunkt aus gesehen weniger haltbar als Kalkofenfutter, als der Silicastein, denn der Schmelzpunkt der Verbindung $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{CaO}$ liegt bei 1455°, und für dessen Eutektika mit den Verbindungen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO}$ noch etwas tiefer (1390°).

Wenn so, von der Lage der Schmelzpunkte ausgehend, die hochkieselsäurehaltigen Steine für die Ausmauerung der Kalköfen zu bevorzugen wären, so muß doch gesagt werden, daß ein anderer Gesichtspunkt ihrer allgemeinen Verwendung im Wege steht. Der Quarz selbst, wie die Modifikationen¹⁴⁾, in die er sich bei höherer Temperatur umwandelt (Tridymit, Cristobalit), zeigen weitere Umwandlungen, die sich rasch vollziehen und mit starken Volumenveränderungen verknüpft sind. Wird beim Anheizen oder Abkühlen die entsprechende Umwandlungstemperatur durchschritten, so wird der Stein infolge der plötzlichen Ausdehnung oder Zusammenziehung der Wärme, namentlich bei häufiger Wiederholung, brüchig. Deshalb kommt wohl in Öfen mit unterbrochenem Betrieb, wie auch in Ringöfen, bei denen die Einzelkammer bald angeheizt, bald abgekühlt wird, der Kieselsäurestein kaum in Frage, während er im Schachtofen, Tunnelofen und auch im Drehrohrofen, wo an einer gegebenen Zone während langer Betriebsperioden immer ziemlich gleichmäßige Temperatur herrscht, die oben begründeten günstigen Eigenschaften ohne Nachteil entwickeln kann.

Der vorstehende Überblick zeigt, wie sehr ein so einfach scheinender Prozeß, wie das Kalkbrennen, eine große Anzahl von Einzelfragen enthält, die der wissenschaftlichen Behandlung zugänglich sind, die zwar zum Teil ziemlich weitgehend geklärt wurden, zum Teil aber auch noch sehr der Bearbeitung bedürfen. Im Interesse der Kalkindustrie ist zu wünschen, daß dieser Teil der Fragen recht bald befriedigende Aufklärung findet.

[A. 7.]

Zur Frage der Beschaffung von Sauerstoff für die Industrie.

Von Prof. Dr. GEORG KASSNER, Münster i. W.

(Eingeg. 19./I. 1925.)

Auf der Tagung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute zu Düsseldorf war am 29. 11. 1924 von Direktor Brünninghaus, Dortmund, ein Vortrag*) gehalten worden, welcher die Gewinnung und Verwendung von sauerstoffangereicherter Luft im Hüttenbetrieb behandelt. Dieser Vortrag fand durch sein tiefes Eingehen auf die verschiedensten Zweige der Metallherstellung und Metallbearbeitung, durch die klare Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten für Sauerstoff im Hüttenbetriebe, durch die zahlenmäßigen Belege und die instruktiven Kurventafeln und Schaubilder größte Aufmerksamkeit und den lebhaftesten Beifall der Versammlung. Der Redner erwähnte auch kurz den Bericht von F. W. Davis¹⁾ über ein von amerikanischer Seite unternommenes Studium der Verwendung von Sauerstoff für metallurgische Zwecke, sowie den Ergänzungsbericht von T. Campbell Finlayson über eine im Frühjahr 1921 begonnene Arbeit „Über die Möglichkeit der Erzeugung billigen Sauerstoffs“. Über letztere war bereits in Nr. 44, Jahrg. 1924 von „Stahl und Eisen“ kurz berichtet worden.

Das große Interesse, welches, angeregt durch das Vorgehen der Amerikaner, anscheinend auch in den industriellen Kreisen Deutschlands für die Frage der Beschaffung und Verwendung von Sauerstoff erwacht ist, gibt mir Veranlassung, meine in der Diskussion zum Vortrage von A. Brünninghaus bereits kurz geäußerten Gedanken heute in erweiterter Form zu entwickeln und die dahingehörigen Tatsachen darzulegen.

¹³⁾ Wietzel, Z. anorg. u. allg. Ch. 116, 71 [1921]; dort auch die ältere Literatur, insbesondere Fennner.

^{*)} Z. ang. Ch. 38, 37 [1925].

¹⁾ Ch. Met. Engl. 29, 264 [1923].

¹⁴⁾ Day, Allen, Shephard, White u. Wright, Kalkkieselsäurereihe, Tschermaks Mineralog. u. Petrograph. Mitt. 26, 169 [1907]. Rankin, Ternäres System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, Z. anorg. u. allg. Ch. 92, 213 [1915].