Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. III.

Von Rudolf Schenck und Th. Dingmann.

Mit 12 Figuren im Text.

4. Systematische Untersuchungen über die Reduktions- und Oxydationsbeziehungen zwischen den Eisenoxyden, Eisen, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd.

Mitarbeiter: J. Bökmann, W. Ebert, W. Kesting, G. Lepetit, Joh. Müller, W. Pratje.

Die Umkehrbarkeit der metallurgischen Vorgänge, welche von den Oxyden des Eisens zu dem Metalle führen, ist verhältnismäßig früh erkannt worden. Schon vor fast 40 Jahren (1888) wies LE CHATELIER in seinem bekannten Werkchen "Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques" auf diesen Umstand und seine große Bedeutung für die Technik hin.

Die ersten Messungen über die Lage der Gleichgewichtsverhältnisse der Umsetzungen

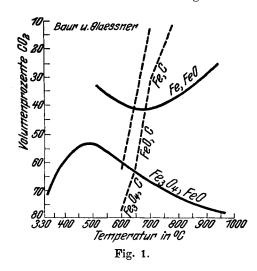
$$\begin{aligned} \mathrm{Fe_3O_4} + \mathrm{CO} &\rightleftharpoons 3\mathrm{FeO} + \mathrm{CO_2} \\ \mathrm{und} & \mathrm{FeO} \ + \mathrm{CO} &\rightleftharpoons \mathrm{Fe} \ + \mathrm{CO_2} \end{aligned}$$

verdanken wir Baur¹) und Glaessner. Ihre Versuchsergebnisse und deren graphische Zusammenfassung (Fig. 1) findet man in allen Werken, die sich mit metallurgischen Fragen und mit chemischen Gleichgewichten befassen, als Schulbeispiele wiedergegeben, trotzdem man heute weiß, daß die Versuche, die mit sehr einfachen Hilfsmitteln durchgeführt worden sind, zum Teil Gleichgewichtseinstellungen ergeben haben, welche anderen heterogenen Systemen zukommen, als den durch die beiden Gleichungen beschriebenen. Im Laufe der Zeit hat sich herausgestellt, daß die Dinge wesentlich verwickelter liegen, als man am Anfang anzunehmen geneigt war.

¹) Z. phys. Chem. 43 (1903), 354.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 166.

Und zwar ist es nicht allein die Abscheidung von Kohle und die Bildung von Carbiden und Carbidlösungen, welche bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf die Oxyde des Eisens und auf das Metall selbst eintreten kann, sondern auch das Vorhandensein von festen Lösungen der Eisenoxyde untereinander und von Sauerstoff im metallischen Eisen, welche dazu zwingt, auf die Bedingungen, unter denen die Versuche angestellt wurden, besonders streng zu



achten, damit die Ergebnisse eindeutig werden.

Bei der großen praktischen und theoretischen Bedeutung, welche Eisengleichgewichte sitzen, ist es selbstverständlich, daß man ihnen den verschiedensten Stellen der Erde Aufmerksamkeit schenkt und an der Lösung der Probleme mitzuarbeiten bestrebt ist. Deutlich geht das aus einem großen Berichte hervor, den sich das U.S.

Bureau of Mines im Jahre 1922 von E. D. Eastman¹) über den Stand der wissenschaftlichen Fragen, welche die metallurgischen Eisenreaktionen betreffen, hat erstatten lassen. Aus ihm und aus der Originalliteratur läßt sich entnehmen, welchen Fragen die Forschung ihr hauptsächliches Interesse zugewendet hat und wo Lücken bestehen und Widersprüche, welche durch neue Untersuchungen beseitigt werden müssen.

Bei der Erörterung dieser Dinge wollen wir zunächst alles außer Acht lassen, was sich auf Zementations- und Dezementationsvorgänge bezieht, deren eingehende Behandlung wir uns für die nächste Mitteilung vorbehalten. Nur auf die Fragen der Oxydationen und der Reduktionen wollen wir uns hier beschränken; allerdings werden wir es nicht unterlassen können, bei der Kritik von Versuchsergebnissen gelegentlich anzugeben, wie man der Gefahr des Hineinspielens von Kohlungsreaktionen entgangen ist.

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 44 (Mai 1922), 975.

In dem gezogenen Rahmen sind es zunächst zwei Fragenkomplexe, welche bearbeitet worden sind: erstens die Weiterverfolgung der Absichten von Baur und Glaessner, die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten der beiden Systeme

und
$$\begin{aligned} \mathrm{Fe_3O_4} + \mathrm{CO} &\rightleftharpoons 3\,\mathrm{FeO} + \mathrm{CO_2} \\ \mathrm{FeO} &+ \mathrm{CO} &\rightleftharpoons \mathrm{Fe} &+ \mathrm{CO_2} \end{aligned}$$

für ein großes Temperaturgebiet unter Ausschluß der Zementierungsmöglichkeiten: - zweitens Untersuchungen über die Natur der an den beobachteten Gleichgewichtseinstellungen beteiligten festen Phasen, welche Klarheit darüber schaffen sollten, ob man es dabei mit reinem Eisenoxydoxydul, reinem Eisenoxydul und unlegiertem Metall zu tun hat, oder mit festen Lösungen. Natürlich ist auch die Frage, wie sich die Grenzzusammensetzung etwaiger fester Lösungen mit der Temperatur ändert, von erheblicher Bedeutung; sie ist mit der nach dem Zustandsdiagramm Eisen-Sauerstoff identisch.

Direkte Bestimmungen der beiden Gleichgewichtskonstanten CO:CO₂ für 3 Temperaturen (863°, 1070° und 1175°) haben MAT-SUBARA 1), für vier des Systems Fe₃O₄-FeO im gleichen Temperaturintervall (818°, 865°, 952° und 1039°) E. D. EASTMAN²) und R. M. Evans ausgeführt. Eine Versuchsreihe zwischen 400° und etwa 1100° teilt Chaudron³) mit. Schon vorher hatten R. Schenck⁴) und seine Mitarbeiter Heller, Semiller, Falcke und Fräulein H. NIPPERE⁵), ferner im Bonner Laboratorium van Royen⁶) gleichzeitig mit den univarianten Gleichgewichten, welche sich bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf metallisches Eisen einstellen, eine ganze Anzahl von Gleichgewichtsdaten für das System FeO-Fe in dem Gebiete zwischen 500° und 700° miterhalten, so daß sich der Verlauf der beiden Gleichgewichtszüge einigermaßen übersehen läßt. Stellt man die beiden Konstanten in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dar, so ergeben sich zwei Kurven, welche konvergieren und sich zum Schnitt bringen lassen. Die Schnitttemperatur liegt nach Eastman bei etwa 560°, nach Chaudron bei 580°. Der letztere lenkte die Aufmerksamkeit darauf, daß die

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 42; Mining and Metallurgy, Februarheft 1921.

²) Journ. Amer. Chem. Soc. 46 (1924), 899.

³) Compt. rend. 172 (1921), 154.

⁴⁾ Ber. 38 (1905), 2132, 2139; 40 (1907), 1704.

⁵⁾ Dissertation Breslau (1913).

⁶⁾ Dissertation Bonn (1911).

Unterschreitung dieses Umwandlungspunktes zu einem neuen Gleichgewichte führt, welches der Umsetzung

$$Fe_3O_4 + 4CO \rightleftharpoons 3Fe + 4CO_2$$

entsprechen würde.

Es existiert noch ein anderer Weg, um zur Kenntnis der gewünschten Konstanten zu gelangen. Die Gleichgewichte

$$\begin{aligned} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} & \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{CO}_2 \\ \text{FeO} & + \text{CO} & \rightleftharpoons \text{Fe} & + \text{CO}_2 \\ \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} & \rightleftharpoons 3\text{Fe} & + 4\text{CO}_2 \end{aligned}$$

stehen in enger Beziehung zu den weiteren

Kombiniert man die einander entsprechenden Gleichungen, z. B.

$$FeO + CO \Rightarrow Fe + CO_2$$

 $FeO + H_2 \Rightarrow Fe + H_2O$,

so ergibt sich das Wassergasgleichgewicht

$$CO + H_2O \Rightarrow H_2 + CO_2$$

Ist letzteres mit genügender Genauigkeit bekannt, so lassen sich die Gleichgewichte der Gruppe I, die uns interessierenden, aus denen der Gruppe II und dem des Wassergasgleichgewichts rechnerisch ableiten. Die Konstante des Wassergasgleichgewichts sei

$$K = \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}} \cdot$$

Bezeichnen wir die Gleichgewichtsverhältnisse zu I $\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}$ mit

$$\eta_1, \, \eta_2, \, \eta_3, \, \text{ die zu II } \frac{C_{H_2}}{C_{H_2O}} \, \, \text{mit } \, \nu_1, \, \nu_2, \, \nu_3, \, \, \text{so folgt}$$

$$K = \frac{\eta_1}{\nu_1} = \frac{\eta_2}{\nu_2} = \frac{\eta_3}{\nu_2} \, \cdot \,$$

Die Kenntnis von v_1 , v_2 , v_3 und K vermittelt die uns von η_1 , η_2 , η_3 . Die so errechneten Werte können selbstverständlich niemals durch Zementationsvorgänge entstellt sein. Ob der eben beschriebene Weg zu zuverlässigen Ergebnissen führt, hängt von der Genauigkeit ab, mit der die v-Werte und K bestimmt sind und zwar über das ganze in Betracht kommende Temperaturgebiet. Damit scheint es nun nicht zum allerbesten zu stehen.

Die Zahl der Arbeiten zwar, welche sich mit dem System Fe-H-O beschäftigen, ist nicht klein, wie die von Eastman zusammengestellte Übersicht 1) zeigt. Da es aber nicht immer ganz sicher zu sein scheint, ob die Messungen wirklich Dreiphasensystemen, bestehend aus zwei Bodenkörpern und der Gasphase, zuzuordnen sind, so haben Eastman 2) und Evans Neubestimmungen von v_1 und v_2 durchgeführt, die phasentheoretisch einwandfrei sind. Die Kurven, in denen sie ihre Versuchsergebnisse zusammenfassen, schneiden sich bei 577°, also einer etwas höheren Temperatur, als die aus den CO/CO₂-Gleichgewichtsverhältnissen verschiedenster Herkunft abgeleiteten. Es wird zu untersuchen sein, ob das gewählte Extrapolationsverfahren hier angewendet werden darf.

Eastman gibt als "beste Werte" für die Gleichgewichtskonstanten, welche allerdings die Reziproken der oben definierten sind, an:

Temperatur	700°	750°	800°	8500	9000	9500	10000
$1/\eta_1$ (Fe ₃ O ₄ —FeO)	1,68	2,02	2,40	2,79	3,24 ⁸	3,67	4,17
$1/\eta_2$ (FeO—Fe)	0,678	0,608	0,552	0,505	0,466	0,432	0,403
$1/v_1$ (Fe ₃ O ₄ —FeO)	1,45	2,11	2,98	4,16	5,50	7,08	9,12
$1/v_2$ (FeO—Fe)	0,584	0,645	0,706	0,765	0,822	0,879	0,937

Es ist nun von Interesse für die einzelnen Temperaturen, die Quotienten des Wassergasgleichgewichts

$$K_1 = \frac{\eta_1}{\nu_1} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{\eta_2}{\nu_2}$$

zu bilden und die beiden K-Reihen, die theoretisch einander gleich sein müßten, miteinander zu vergleichen.

Die Berechnung liefert für K_1 (über den Bodenkörpern Fe $_3$ O $_4$ und FeO) und für K_2 (über den Bodenkörpern FeO und Fe) die folgenden Werte (S. 118 oben).

Die Werte von K_1 und K_2 stimmen zufriedenstellend miteinander überein, aber nicht mit den direkt bestimmten, die ungefähr ein Drittel kleiner und offenbar mit Unsicherheiten behaftet sind.

St. Claire Deville, Compt. rend. 70 (1870), 1105, 1201; 71 (1871), 71, 30.
 Preuner, Z. phys. Chem. 47 (1904), 385.
 Schreiner u. Grimness, Z. anorg. u. allg. Chem. 110 (1920), 311.
 Wöhler u. Prager, Z. Elektrochem. 23 (1917), 199.
 Wöhler u. Balz, Ebenda 27 (1921), 406.
 Wöhler u. Günther, Ebenda 29 (1923), 276.
 van Groningen, Dissertation Delft (1921).

²) Eastman u. Evans, Journ. Amer. Chem. Soc. 46 (1924), 894.

Temperatur	7000	750°	8000	8500	9000	9500	10000
$K_1 \ldots K_2 \ldots$	0,865 0,862	1,04 1,062	1,24 1,280	1,49 1,515	1,70 1,775	1,93 2,035	$2,19 \\ 2,325$
$K \text{ direkt}^1) \text{ ge-} $ $messen \dots$	0,584	0,733	0,892	1,062	1,247	1,442	1,644

Voraussetzung für die Gültigkeit der Forderung $K_1=K_2$ ist, daß die Bodenphasen bei der Reduktion mit Kohlenoxyd die gleichen sind, wie die bei der Reduktion mit Wasserstoff, daß Nebenreaktionen wie Hydridbildung und Kohlung keine Rolle spielen.

Die Ursache für die Nichtübereinstimmung kann entweder in der sekundären Beeinflußbarkeit der Bodenkörper des Systems $[Fe_3O_4\text{-}FeO]$ oder des zweiten [FeO-Fe] durch die Gasatmosphären liegen; darüber kann uns, wie bereits Eastman und Evans entwickelt haben, die thermodynamische Untersuchung des Gleichgewichtskonstantenverlaufes bzw. die Feststellung der Integrationskonstanten der Funktion, welche die Abhängigkeit der $\log K$ von den reziproken absoluten Temperaturen darstellt, Auskunft geben. Es ist also für die kritische Behandlung unserer Frage die Kenntnis der Funktion

$$\log\,K = -\,\frac{q}{4{,}584\cdot T} + J$$

von Bedeutung. Sind q und J über ein größeres Temperaturintervall konstant, so läßt sich die Funktion durch eine gerade Linie wiedergeben.

In der folgenden Tabelle finden sich die zur Darstellung der Funktion benötigten Größen zusammengestellt.

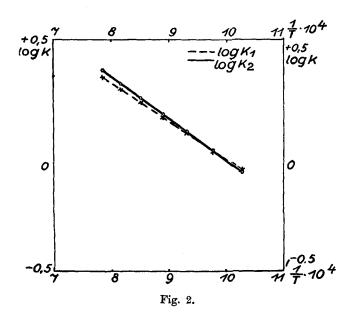
Temp. C ^o .	700	750	800	850	900	950	1000
Temp. abs. T.	973	1023	1073	1123	1173	1223	1273
104	10,28	9,28	9,32	8,90	8,53	8,18	7,86
$\frac{\log K_1 \dots}{\log K_2 \dots}$	$\begin{array}{c} 0,9361-1 \\ 0,9252-1 \end{array}$	$0,0189 \\ 0,0257$	0,0930 0,1069	0,1635 0,1804	0,2299 0,2965	0,2853 0,3085	0,3399-1 0,3664-1
$\overline{J_1. \ldots J_2. \ldots}$	1,32 1,32	1,25 1,29	1,20 1,26	1,21 1,24	1,16 1,24	1,13 1,23	1,11 1,23

Die Funktion ist in Fig. 2 dargestellt. Aus dem Bild ergibt sich Geradlinigkeit für log K_2 und log K_1 . Die beiden Geraden

¹) Nach Lewis u. Randall, vgl. Eastman u. Evans, l. c. Die Werte sind aus den Messungen von Hahn und von Haber und Richardt an den Wassergasgleichgewichten abgeleitet.

schneiden sich bei der Temperatur 750°C, dort ist die Forderung $K_1=K_2$ erfüllt. Bei höheren Temperaturen treten Differenzen zutage, welche mit der Entfernung von dem Schnittpunkte größer werden.

Die Ursache für das Nichtzusammenfallen der beiden Geraden dürfte darin zu suchen sein, daß die Bestimmung des Gleichgewichtsverhältnisses $H_2:H_2O$ nicht mit der gleichen Genauigkeit durchzuführen ist, wie die des Verhältnisses $CO:CO_2$, und daß sich das



insbesondere über den Bodenkörpern Fe₃O₄-FeO geltend macht; Eastman und Evans schätzen den Fehler bei höheren Temperaturen für H_2 : H_2 O auf $10\,^{0}/_{0}$, bei den tieferen auf $3-4\,^{0}/_{0}$.

Die Integrationskonstante der Wassergasfunktionen J_1 über $\mathrm{Fe_3O_4}$ –FeO zeigt einen größeren "Gang" mit der Temperatur als J_2 über FeO-Fe. Aus der nahen Übereinstimmung der J_2 -Werte läßt sich die wichtige Tatsache entnehmen, daß bei der Einstellung der Gleichgewichte unter $\mathrm{H_2}$ – $\mathrm{H_2O}$ und unter $\mathrm{CO-CO_2}$ die gleichen festen Phasen beteiligt sind. Würde die Hydrierung des Metalles, die von der Temperatur abhängig sein würde, oder die Zementierung eine wesentliche Rolle spielen, so müßte sich deren Einfluß in einem sehr starken Abweichen der beiden Geraden in Fig. 2 bemerkbar machen.

Wir kommen also hinsichtlich des Wasserstoffs zu dem gleichen Ergebnis wie bei den Untersuchungen der Zementationsgleichgewichte des Eisens unter Methan-Wasserstoffgemischen, über welche wir in der ersten Abhandlung¹) berichtet haben. Wir können also ohne Bedenken Gleichgewichtssysteme, bei denen metallisches Eisen und Wasserstoff beteiligt sind, als Vergleichssysteme verwenden. Wesentliche sekundäre Einflüsse des Wasserstoffs haben wir nicht zu befürchten.

Auch für den zweiten Fragenkomplex, welcher die Beschaffenheit der an den Gleichgewichten beteiligten Bodenkörperphasen betrifft, liegen einige Messungen vor. Nachdem Hilpert2) und Beyer durch ihre magnetischen Untersuchungen an den Oxydationsprodukten des Eisens darauf geführt worden waren, daß zwischen Eisenoxydul und Eisenoxydoxydul feste Lösungen bestehen müssen, hat der japanische Forscher Matsubara³) beim isothermen vorsichtigen Abbau von Eisenoxyd zum Metall mit Hilfe von Kohlenoxyd, durch Entziehung des Sauerstoffes in kleinen Portionen bei 863°, 1070° und 1175° das Auftreten von Fe₃O₄-FeO-Mischkristallen und weiter die von manchen Seiten gehegte Vermutung bestätigt, daß auch zwischen metallischem Eisen und Eisenoxydul feste Lösungen möglich sind. Schließlich haben Eastman4) und Evans geprüft, ob man auch bei dem Abbau des Eisenoxyds mit Hilfe von Wasserstoff zu denselben Ergebnissen gelangt. Das ist in der Tat der Fall. Sie konnten bei 772° die Grenzen des Sauerstoffgehaltes ermitteln, innerhalb deren Löslichkeit zwischen Eisenoxydul und Eisenoxydoxydul und zwischen Eisenoxydul und metallischem Eisen besteht.

Absichtlich habe ich mit ziemlicher Ausführlichkeit den heutigen Stand unserer Kenntnisse über die Oxydations- und Reduktionsgleichgewichte beim Eisen geschildert. Überall ist im einzelnen wertvolle Aufklärungsarbeit geleistet worden, noch fehlt aber die Zusammenfassung zu einem Gesamtbilde, die ohne neue experimentelle Untersuchungen und präzise Messungen zur Ausfüllung der Lücken in unserem Wissen nicht möglich war. Die früheren Bearbeiter der Probleme haben offenbar nicht alle Möglichkeiten,

¹⁾ Schenck, Z. anorg. u. allg. Chem. 164 (1927), 145, 176.

²) Ber. 44 (1911), 1608.

³⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 42.

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 46 (1924), 892.

welche ihre Versuchsmethode bietet, erkannt und sie jedenfalls nicht ausgeschöpft.

Deshalb haben wir es unternommen, ganz systematisch unter Verwendung von Präzisionsmethoden nicht nur die Lagen der beiden erwähnten Gleichgewichtskurven unter einer CO:CO2-Atmosphäre erneut zu bestimmen, sondern auch die Grenzzusammensetzung der festen Lösungen von Oxydul und Oxydoxydul einerseits, von Oxydul und Metall andererseits zu ermitteln, um die zur Festlegung des Zustandsdiagrammes für das Eisen-Sauerstoffsystem in dem Gebiete zwischen 500° und 1100° notwendigen Daten zu gewinnen.

Bei diesen Untersuchungen sammelten wir Erfahrungen über Einflüsse, welche unter Umständen Gefäßmaterial oder "Zuschläge" auf die Oxydations- und Reduktionsverhältnisse des Eisens haben; durch sie haben wir Einblicke in einige quaternäre Systeme gewinnen können, wie sie uns in der Metallurgie des Eisens ständig entgegentreten.

Die Versuche.

Die Bestimmung der Oxydations- und Reduktionsgleichgewichte unter einer CO-CO₂-Atmosphäre läßt sich mit der der Grenzzusammensetzung der an ihnen beteiligten festen Bodenkörperphasen verbinden. Bei den Messungen von Matsubara und von Eastman und Evans liegen bereits solche Verknüpfungen vor.

Unsere Messungen haben wir in einer unten zu beschreibenden Apparatur in der Weise ausgeführt, daß wir eine gewogene Menge reinen, feingepulverten Eisenoxyds, die auf konstante Temperatur erhitzt wurde, mit kleinen gemessenen Mengen von Kohlenoxyd systematisch nach und nach von Sauerstoff befreiten. Wir ließen die einzelnen Kohlenoxydgaben mit dem Oxyd bis zur Einstellung der Gleichgewichtslagen in Berührung und ermittelten dann den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre, dessen Größe uns den dem Bodenkörper entzogenen Sauerstoff und deren CO-CO2"-Verhältnis uns die Gleichgewichtslagen, welche während der einzelnen Abbaubestimmungen erreicht werden, lieferten. Natürlich muß genau darauf geachtet werden, daß das Kohlenoxyd nicht zur Carbidbildung Veranlassung gibt. Da die Kohlungsreaktionen mit Gasabsorptionen Hand in Hand gehen, läßt sich leicht feststellen, ob die Bedingungen für die reinen Reduktionsreaktionen wirklich innegehalten worden sind. Konstantbleiben des Gasdruckes während der Reaktionsdauer zeigt an, daß die Umsetzungen mit dem Bodenkörper im gewünschten Sinne verlaufen, während auch die geringste Carbidbildung sich durch Druckverminderung bemerkbar macht. Bei Temperaturen oberhalb 680° ist nach unseren früheren Untersuchungen über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen die Gefahr der Carbidbildung nicht groß; bei niederen Temperaturen kann man ihr entgehen, indem man den Druck des reduzierenden Kohlenoxyds unterhalb der Drucke der niedrigsten Lage der univarianten Gleichgewichte hält, welche durch die Arbeiten von Schenck und seinen Mitarbeitern Heller, Semiller und Falcke, sowie den späteren, insbesondere von H. NIPPERT, von FALCKE und von VAN ROYEN bekannt geworden sind. Die Daten unserer Versuchszusammenstellungen zeigen, daß diesem Punkte besondere Sorgfalt zugewendet worden ist. Sobald der Abbau der Oxyde soweit getrieben war, daß freies Metall auftreten konnte, wurde nicht mehr mit Kohlenoxyd unter Atmosphärendruck, sondern mit solchem unter verder Beobachtungstemperatur angepaßtem, mindertem. reduziert. Natürlich konnten den Oxydpräparaten unter solchen Umständen stets nur sehr kleine Sauerstoffmengen entzogen werden, so daß die Dauer eines vollständigen Abbauversuches gelegentlich recht lang wurde. Das hat uns aber nicht abgehalten, die Versuche zu Ende zu führen, denn nur so war es möglich, über das System Eisen-Sauerstoff Eingehendes zu erfahren.

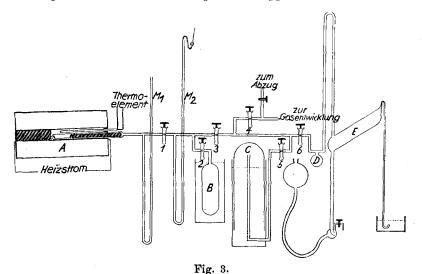
Die Reduktionstemperaturen bewegten sich zwischen den Grenzen 1100° und 600°, so daß ein sehr beträchtlichef, metallurgisch wichtiges Temperaturintervall systematisch durchforscht worden ist. Die Abstände zwischen den einzelnen Abbauversuchen betrugen 50 und 100 Temperaturgrade.

Über das Verfahren, welches uns die genaue Analyse von kleinen Mengen Kohlenmonoxyd-Kohlendioxydgemischen ermöglichte, wird in einem besonderen Kapitel am Schlusse unserer Berichte Mitteilung gemacht werden.

Der Abbau des Eisenoxyds wurde in der in Fig. 3 dargestellten Apparatur vorgenommen. Sie gestattet die genaue Dosierung der Gasmengen, welche man dem Reaktionsrohr zuführt und die Feststellung, ob bei der Reaktion des Kohlenoxyds mit den Präparaten in A eine Druckveränderung durch Absorption auftritt oder nicht. Zu der Apparatur gehören außer dem Reaktionsraum A, der durch den Quecksilberhahn 1 und die Marke des Manometers M_1 begrenzt wird, der zwischen den Quecksilberhähnen 1, 2, 3 und der

Manometermarke M_2 liegende Raum D des Röhrensystems und das genau mit Wasser bis zum Quecksilberhahn 2 bei konstanter Temperatur ausgewogene Gasreservoir B, das in einen Thermostaten versenkt bleibt. Hahn 3 ermittelt die Verbindung mit der Quecksilberluftpumpe und mit dem Quecksilbergasometer, in dem das Reaktionsgas aufbewahrt wird.

Die Eichung des Meßraumes D erfolgt in der Weise, daß man vor Beginn der Versuche die gesamte Apparatur bei geöffneten



Hähnen evakuiert. Dann füllt man nach Schließen von Hahn 1 aus dem Gasometer das ganze System B+D mit Gas; nach Schließen von Hahn 3 wird das Quecksilber in M_2 auf die Marke 1) eingestellt und der Druck p_0 abgelesen. Dann wird Hahn 2 geschlossen, 3 geöffnet und D mit der Luftpumpe gasleer gemacht. Nach dem Evakuieren schließt man 3, öffnet 2 und stellt dadurch die Verbindung zwischen B und D her. Das Quecksilber in M_2 wird wieder auf die Marke eingestellt und der Druck p_1 gemessen.

Ist das Volumen von B, welches durch Auswägen mit luftfreiem Wasser festgestellt war, V_B , daß des Meßraumes V_D , so folgt

$$\frac{V_B + V_D}{V_B} = \frac{p_0}{p_1} \qquad V_D = V_B \cdot \frac{p_0 - p_1}{p_1} \cdot$$

 $^{^{\}rm 1})$ Bei einer Reihe von Versuchen wurde mit einer etwas modifizierten Apparatur gearbeitet, bei der M_2 nicht auf eine Marke eingestellt wurde, so daß Dverschiedene, aber infolge der Eichung des Manometerrohres bekannte Gasmengen aufnehmen konnte.

 V_D läßt sich durch mehrmalige Wiederholung dieser Versuche mit großer Genauigkeit bestimmen. Die Kenntnis des Volumens D gestattet nun, dem Reaktionsrohr A bestimmte Gasmengen unter beliebigen Drucken zuzuführen.

Nach Füllen von B mit dem Reaktionsgas und Schließen des Hahnes 2, werden nach Öffnen von 1 und 3 A und D evakuiert und dann die Hähne 1 und 3 wieder geschlossen. Durch vorsichtiges Öffnen von 2 läßt man eine mehr oder minder große Menge Gas aus B in D eintreten. Der Gasdruck wird nach Einstellung des Quecksilbers auf die Marke in M_2 gemessen. Ist T die absolute Temperatur, bei der die Druckmessung vorgenommen wird, so ist die Anzahl der Gasmole in D

$$n_{D_1} = \frac{R \cdot T}{p_1 V_D}.$$

Beim Öffnen von 1 tritt ein Teil des Gases in den Reaktionsraum A, infolge der Volumvergrößerung sinkt der Druck ab auf p_2 . Dann bleiben im Druck zurück

$$n_{D_2} = \frac{R \cdot T}{p_2 V_D},$$

also sind nach A geströmt

$$n_{D_1} - n_{D_2} = \frac{R \cdot T}{V_D} \left(\frac{1}{p_1} - \frac{1}{p_2} \right)$$

Gasmole. Natürlich schließt man den Hahn 1 zwischen A und D, sobald die gewünschte Menge Gas nach A übergetreten ist. Ganz wie es der Versuch verlangt, kann man eine oder mehrere Gasladungen von beliebigen Drucken nach A überführen und jederzeit deren Menge genau bestimmen. In den folgenden Tabellen sind diese stets in cm³, auf 0° und Atmosphärendruck bezogen, angegeben.

Dieses Meßverfahren macht unabhängig von den in A herrschenden Temperaturen. Nachdem das nach A überführte Gas viele Stunden mit dem Oxydpräparat in Berührung geblieben und die Ruhelage erreicht ist, wird Hahn 3 geöffnet, 2 bleibt geschlossen. Alsdann evakuiert man D und die zur Luftpumpe führenden Rohre vollständig und überführt durch Öffnen von 1 das Gas aus A in die Luftpumpe, aus der es in die Analysenapparaturen gedrückt werden kann.

A und D werden nach der Entnahme der für die Analyse notwendigen Gasmengen völlig leer gepumpt, die Hähne 1 und 3

geschlossen und D durch Öffnen von 2 erneut aus B gefüllt und in der oben beschriebenen Weise A zum weiteren Abbau eine neue Gasladung zugeführt. Neubeschickung von A mit Gas, Reagierenlassen und Entnahme des bis zur Gleichgewichtslage umgesetzten Gases für die Analyse werden wiederholt, bis dem ursprünglichen Oxydpräparat der Sauerstoff völlig entzogen ist.

Trägt man die dem Bodenkörper entzogenen Sauerstoffmengen bzw. die Zusammensetzung des Bodenkörpers als Abszissen, die Zusammensetzung der Gasatmosphäre nach beendigter Reaktion in Prozenten CO_2 als Ordinaten in ein Diagramm ein, so erhält man ein vollständiges Bild des ganzen Reduktionsverlaufes. Solche Abbaudiagramme haben wir bei den verschiedensten Temperaturen in größerer Zahl aufgenommen (vgl. Fig. 4a und b).

Die Oxydations- und Reduktionsgleichgewichte, welche sich bei der Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf die Oxyde des Eisens bzw. bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Eisenmetall einstellen, sind durch ihre Druckunabhängigkeit charakterisiert und lassen sich in der x - p-Ebene, isotherm, als senkrechte Gerade darstellen. Diese Eigenschaft läßt sich verwenden, wenn es sich um eine Entscheidung darüber handelt, ob bei der Umsetzung zwischen Kohlenoxyd mit Eisenoxyden oder Eisenmetall bzw. bei der Reaktion von Kohlendioxyd oder Kohlenmonoxyd-Kohlendioxydgemischen mit Eisen sich einstellende Gleichgewichtslagen reine Oxydations-Reduktionsgleichgewichte (bei denen zwischen Bodenkörpern und Atmosphäre nur Sauerstoff ausgetauscht wurde), sind oder Gleichgewichte, an denen Carbid oder Kohlenstoff beteiligt ist (bei denen Atmosphäre und Bodenkörper entweder Kohlenstoff allein oder Kohlenstoff und Sauerstoff ausgetauscht haben). Da in diesen Fällen die zur Ruhelage führenden Vorgänge mit einer Änderung der Zahl der Gasmoleküle Hand in Hand gehen, z. B. bei den Umsetzungen

$$3 \text{Fe} + 2 \text{CO} \Rightarrow \text{Fe}_3 \text{C} + \text{CO}_2$$

$$3 \text{FeO} + 5 \text{CO} \Rightarrow \text{Fe}_3 \text{C} + 4 \text{CO}_2$$

ist bei ihnen die Zusammensetzung der Gleichgewichtsatmosphäre vom Druck abhängig; ihre Isotherme ist eine gekrümmte Kurve, eine Hyperbel höherer Ordnung in der x-p-Ebene.

Bei der Einwirkung von CO-CO₂-Mischungen im Verhältnis 1:1 auf feinverteiltes Eisen, welches entweder durch Tränken feinkörnigen geglühten Magnesits mit Eisennitratlösung, Glühen und Reduzieren des entstandenen Oxydes im Wasserstoffstrom oder einfach durch Verreiben von Eisenoxyd mit gepulvertem geglühten Magnesit und nachfolgender Reduktion im Wasserstoffstrom dargestellt worden waren, beobachteten wir regelmäßig und beim Arbeiten unter gleichbleibenden Bedingungen stets reproduzierbar neue Gleichgewichtslagen, welche von den früheren Beobachtungen ganz erheblich abwichen. Meist traten drei oder vier durch Druckunabhängigkeit charakterisierte Systeme in die Erscheinung, während beim Weglassen des Magnesiumoxydes nur zwei sich zeigten, welche sich übrigens mit zweien der an Magnesiumoxyd-Eisenpräparaten beobachteten, deckten. Durch besondere Untersuchungen ist es uns gelungen, die Ursache der Erscheinung aufzuklären und zu beweisen, daß bei den abweichenden Gleichgewichten feste Lösungen von Eisenoxydul in Magnesiumoxyd, welche verschieden konzentriert sein können, eine Rolle spielen und daß es sich bei ihnen um Reduktions-Oxydationsgleichgewichte zwischen der Metallphase, festen Oxydullösungen und der Gasatmosphäre handelt. Unsere frühere hypothetische Annahme¹) von niederen Eisenoxyden, Eisensuboxyden haben wir nach Auffindung der Gründe der Abweichungen fallen lassen.

Die Versuchsreihen über die Abhängigkeit der CO-CO₂-Gleichgewichte vom Druck, die Druckmessung der Isothermen, haben wir in Abständen von ungefähr 50 Temperaturgraden durchgeführt und zwar, da hier eine genaue Dosierung der Gasmengen im Rohr A nicht erforderlich war, in einer etwas einfacheren Apparatur. Man kann sich eine Vorstellung von ihr machen, wenn man sich in Fig. 2 die Teile $D,\ B,\ M_2$ und die Hähne 2 und 3 wegdenkt, so daß Hahn 1 die direkte Verbindung von A mit der Luftpumpe und dem Quecksilbergasometer herzustellen gestattet.

Versuchsergebnisse.

Die Versuche wurden durchgeführt bei 600°, 650°, 700°, 800°, 900°, 1000° und 1100°, zum Teil sind sie bei der gleichen Temperatur mehrfach wiederholt worden. Das Eisenoxyd wurde in sog. Aloskaschiffchen eingewogen, welche vor dem Gebrauch mehrfach mit einer

¹⁾ Stahl u. Eisen 20 (1926), 1.

Aluminiumnitratlösung getränkt und geglüht worden waren, um sie im Innern mit einer Schicht reinen Aluminiumoxydes zu überziehen. Diese Maßnahme hatte den Zweck, die bei Temperaturen oberhalb 1000° eintretende Reaktion der Eisenoxyde mit der Kieselsäure der Aloskamasse zu verhindern. Bei unseren Versuchen haben wir die Erfahrung gemacht, daß nur bei der Verwendung von reinem hochgeglühten Aluminiumoxyd als Gefäßmaterial die Gewißheit besteht, die Eisenoxydgleichgewichte in voller Reinheit zu erhalten.

Beachtet man diesen Umstand nicht, so erhält man außer den gesuchten Gleichgewichten noch andere Einstellungen, welche entweder durch Silikatbildung oder durch Bildung fester Lösungen mit dem Gefäßmaterial hervorgerufen sind. Letzteres findet z. B. statt, wenn man die Eisenoxydpräparate in Magnesiumoxydschiffchen mit dem reduzierenden Gase reagieren läßt und zwar merkwürdigerweise schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen. Magnesiumoxyd als Gefäßmaterial ist nach unseren Erfahrungen beim Arbeiten mit Eisenoxyden völlig zu vermeiden, dagegen kann man Geräte aus Aloskamasse, wie sie von den Göttinger physikalischen Werkstätten bezogen werden können, ohne Bedenken bis gegen 9500 benutzen; bei noch höheren sind sie mit Aluminiumoxyd zu überziehen bzw. auszufüttern.

Wie sich das Gefäßmaterial bei unseren Untersuchungen bemerkbar gemacht hat, werden wir an einigen Versuchsreihen, die wir vor Kenntnis dieser Verhältnisse durchgeführt haben, zeigen (vgl. Fig. 5). Natürlich dürfen diese durch sekundäre Einflüsse entstellten Beobachtungen nicht für die Festlegung des Zustandsdiagrammes für das System Sauerstoff-Eisen verwendet werden.

An und für sich sind die Einflüsse solcher "Zuschläge" auf die Gleichgewichtslagen der Oxydations- und Reduktionsvorgänge von der allergrößten Bedeutung; aus diesem Grunde haben wir sie weiter verfolgt und einige Konsequenzen aus den beobachteten Tatsachen gezogen.

Versuchsreihe I gibt die in besonders ausgewählten Gefäßmaterial ausgeführten, sekundär nicht beeinflußten Versuche wieder. Versuchsreihe II die Untersuchungen über die Druckabhängigkeit bzw. Unabhängigkeit bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf mit Magnesiumoxvd gemischtes Eisen.

Versuchsreihe I.
Isothermer Abbau durch Reduktion. (Beobachter J. Bökmann.)

-	Temperatur 600°. Einwage 0,9998 g Fe ₂ O ₃ . Aloskaschiffchen.										
	Einwir-	Ladung			Analy	se des	Ent-	Rest-			
	kungs-	von A	Druck	in A	Ends	gases	zogene	sauer- stoff im			
Nr.					,	•	0	Boden-			
	dauer	mit CO	Anfang	Ende	CO ₂	CO	O_2	körper			
	Stunden	cm³	mm	Hg	0	/ ₀	cm ³	0/0			
1	96	33,28	395,6	394,2	100,00		16,64	28,34			
$\frac{2}{3}$	50	8,35	105,8	105,0	100,00		4,18	27,89			
3	42	8,00	101,7	101,1	59,21	40,79	2,39	27,64			
4	31	35,64	422,8	421,4	55,75	44,25	10,00	26,58			
5	42	37,06	438,5	436,8	54,45	45,55	10,15	25,44			
6	25	31,64	374,7	373,2	53,33	46,67	8,49	24,46			
7	24	11,70	148,2	147,2	52,23	47,77	3,07	24,07			
8	31	12,04	151,8	151,0	49,07	50,93	2,97	23,74			
9	22	25,08	303,8	301,8	47,78	$52,22 \\ 51,53$	6,03	23,01			
10	27	25,58	309,3	307,2	48,47	51,53	6,24	22,27			
11	38	24,17	293,5	291,7	47,41	52,59	5,77	21,51			
12	57	20,51	251,3	249,3	47,46	52,54	4,90	20,92			
13	47	20,22	246,5	244,7	47,31	52,69	4,81	20,26			
14	49	20,41	250,2	248,2	47,85	52,15	4,91	19,65			
15	72	19,01	234,0	232,2	47,22	52,78	4,52	19,03			
16	47	18,07	224,6	223,0	47,58	52,42	4,33	18,46			
17	50	18,52	228,4	226,9	47,54 47,04	$52,\!46$ $52,\!96$	4,43 4,41	17,81			
18 19	40 48	18,63 17,90	$229,7 \\ 220,2$	$229,1 \\ 219,6$	47,04	52,90 $52,92$	4,41	$17,23 \\ 16,64$			
20	32	18,33	223,7	219,0 $222,7$	47,12	52,92 $52,88$	4,35	16,04			
21	477	18,45	225,1	224,4	47,13	52,87	4,38	15,36			
22	49	18,36	225,2	224,0	47,08	52,92	4,36	14,74			
23	100	18,15	224,0	222,4	46,92	53,08	4.29	14.11			
24	38	18,20	223,4	222,2	47,32	52,68	4,33	13,40			
$\tilde{2}\tilde{5}$	29	20,05	241,5	240,0	47,13	52,87	4,75	12,67			
26	50	19,30	231,8	230,5	47,20	52,80	4,58	11,94			
27	45	19,70	239,5	238,5	46,95	53,05	4,65	11.19			
28	49	19,20	234,0	232,4	46.75	53,25	4,52	10,50			
29	50	18,90	232,0	231,0	47,15	52,85	4,48	9,74			
30	46	18,80	230,5	228,7	47,53	52,47	4,50	9,04			
31	114	18,00	218,0	218,0	46,98	53,02	4,26	8,24			
32	80	17,60	214,0	213,0	47,02	52,98	4,17	7,50			
33	46	17,20	203,0	201,8	46,60	53,40	4,04	6,85			
34	52	16,90	204,5	204,0	46,65	53,35	3,95	6,02			
35	72	16,90	204,0	204,0	46,41	53,49	3,93	5,42			
36	48	17,00	205,5	205,5	46,20	53,80	3,93	4,73			
37	48	15,25	185,0	185,0	46,15	53,85	3,52	4,03			
38	59	17,20	179,0	179,0	45,75	54,25	3,94	3,32			
39	108	9,90	121,5	121,5	45,45	54,55	2,25	2,87			
40	110	8,50	105,3	105,5	45,58	54,42	1,95	2,51			
41	131	8,00	101,5	101,5	45,52	54,48	1,82	2,14			
42	71	7,45	93,0	93,0	45,22	54,78	1,68	1,78			
43	119	6,25	83,5	83,5	43,83	56,17	1,37	1,50			
44	94 115	6,00	79,5	78,5 77,0	42,80	57,20 58 50	1,28	1,22			
45	119	6,20	17,0	11,0	41,50	58,50	1,29	1,04			

		·····						
Tem	p. 650°.	Einwage (),5790 g F	e ₂ O ₃ . Alo	skaschiffe	hen. Beo	b.: Тн. D	INGMANN.
	Einwir-	Ladung	_		I	se des	Ent-	Rest-
	1		Druck	c in A				sauer-
Nr.	kungs-	von A			End	gases	zogene	stoff im
	dauer	mit CO	Anfang	Ende	CO ₂	CO	O_2	Boden-
	G, I	,		, TT	,	,		körper
	Stunden	cm ³	mm	Hg	,	/ ₀	cm³	0 /0
1	42	36,6	489,2	489,4	75,55	24,45	14,15	27,59
2	30	44,1	582,8	580,1	60,35	39,65	13,30	25,05
3	42	14,0	198,9	197,7	59,60	40,40	4,20	24,19
4	31	10,9	154,0	154,2	51,60	48,40	2,81	23,60
5	42	11,1	159,6	159,8	44,71	55,29	2,48	23,08
6	48	44,9	583,6	583,8	43,44	56,56	9,75	21,00
7	57	44,0	583,0	582,0	43,37	56,63	9,54	18,84
8 9	$\begin{array}{c} 112 \\ 30 \end{array}$	$\begin{array}{ c c c }\hline 43,9\\37,3\end{array}$	578,8	579,1	43,09	56,91	$9,46 \\ 8,00$	16,57
10	$\frac{30}{24}$	36,4	$499,8 \\ 488,1$	$499,6 \\ 487,1$	$oxed{42,91}{43,33}$	$\begin{array}{c} 57,09 \\ 56,67 \end{array}$	7,89	14,57 $12,49$
11	68	36,6	490,1	489,8	43,28	56,72	7,92	10,24
12	25	36,7	491,3	491,0	42,92	57,08	7,88	8,00
13	27	36,8	492,8	494,0	42,55	57,45	7,82	5,59
14	101	35,1	474,8	473,4	41,68	58,32	7,30	3,23
15	70	13,7	201,7	203,0	41,37	58,63	2,84	2,28
16	48	8,6	127,3	127,0	40,53	$59,\!47$	1,74	1,69
_		eratur 650	O. Einw	age 0.446	$0 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$		rschiffche	
1	43	24,5	334,2	334,2	82,37	17,63	10,30	27,74
$\frac{2}{3}$	31	19,2	262,5	$261,8 \\ 261,4$	61,13	38,87	5,87	26,29
4	40 31	19,0 $13,1$	$262,7 \\ 186,7$	187,4	60,69 5 4,23	$39,31 \\ 45,77$	$egin{array}{ccc} 5,80 \ 3,55 \end{array}$	24,82
5	72	12,0	171,4	171,6	44,07	55,93	2,64	23,17
6	34	46,3	590,8	590,0	43,21	56,79	10,00	20,37
7	58	46,3	592,1	591,3	43,05	56,95	9,97	17,36
8	112	44,4	576,4	577,2	42,73	57,27	9,53	14,28
9	31	37,8	496,2	496,0	42,90	57,10	8,10	11,45
10	24	37,7	493,2	492,1	42,66	57,34	8,04	8,48
11	68	25,6	346,1	344,8	42,78	57,22	5,48	6,32
$\frac{12}{13}$	$\begin{array}{c c} 25 \\ 27 \end{array}$	$\begin{array}{c c} 25,4 \\ 25,8 \end{array}$	$343,1 \\ 345,6$	$342,6 \\ 346,7$	42,72 37,65	$57,\!28 \\ 62,\!35$	5,43 4,86	4,08 1,99
13	200	17,3	240,0	228,6	28,28*	70,72*	2,45*	1,99
15	48	17,0 —	215,4	179,4	24,18*	75,82*	2,50	
Tem		Einwage			loskaschif		enh · J. 1	i Bökmann.
1	30	80,15	672,4	$\begin{array}{c c} 674,0 \end{array}$	64,70	35,30	25,98	27,39
2	30	64,70	557,2	554,7	64,76	35,24	21,10	25,15
3	50	15,85	150,0	149,2	62,75	35,25	5,00	24,62
4	45	21,40	197,0	196,4	45,94	54,06	4,95	24,02
5	49	19,00	175,0	175,0	41,35	58,65	3,96	23,57
6	50	78,80	664,5	663,3	40,20	59,80	15,94	21,63
7 8	46 88	81,00 81,00	679,5 $681,0$	677,5 $681,0$	40,40 40,30	59,60 59,70	$16,46 \\ 16,42$	19,59 17,36
9	57	81,40	681,0	680,5	39,92	60,08	16,35	15,08
10	48	81,40	678,0	677,5	39,70	60,30	16,25	12,67
11	57	82,00	681,0	681,0	39,45	60,55	16,27	10,13
12	52	80,00	670,0	670,0	39,85	60,15	15,95	7,42
13	72	58,65	514,0	514,0	39,40	60,60	11,55	5,42
14	48	53,40	462,0	462,0	39,30	60,70	10,50	3,50
15	48	50,75	439,0	437,5	35,95	64,05	9,12	1,78
16	71	33,80	298,0	298,0	23,57	76,43	3,99	$0,95 \\ 0,86$
17 18	96 110	$11,20 \\ 8,20$	$\begin{array}{c} 107,5 \\ 77,0 \end{array}$	107,5 77,0	$10,66 \\ 7,84$	$89,34 \\ 92,16$	$\begin{array}{c} 0,60 \\ 0,32 \end{array}$	0,80
	anorg. u. :			11,0	1,01	04,10	9	, 0,11
	. auvig. u.	arig. Onemie					σ	

Tem	p. 800°. I	Einwage 0	,9110 g Fe	o ₂ O ₃ . Kur	oferschiffel	nen. Beo	b.: Тн. Di	NGMANN.
	Einwir-	Ladung			Analy		Ent-	Rest-
	kungs-	von A	Druck	c in A	End		zogene	sauer-
Nr.	1	l			,			stoff im Boden-
	dauer	mit CO	Anfang	Ende	CO ₂	co	$\mathbf{O}_{\mathtt{S}}$	körper
	Stunden	cm³	mm	Hg	0,	/ ₀	cm³	o / ₀
1	14	26,1			100		13,06	28,59
2	24	32,2			72,40	27,60	11,65	27,24
3	12	29,3			72,42	$27,\!58$	10,60	25,96
4	12	16,7			73,03	26,97	6,09	25,20
5	12	15,6			73,00	27,00	5,58	24,49
6	12	42,2			38,92	61,08	8,21	23,43
7	12	23,9		l —	35,90	64,10	4,29	22,86
8	12	17,0	,	–	35,45	64,55	3,01	22,45
9	12	42,5		Drick wahred def hearlied koddings	34,69	65,31	7,37	21,44
10	12	41,3			34,82	65,18	7,20	20,44
11	12	41,3		-	34,52	65,48	7,13	19,42
12	12	41,2	:	-	34,95	65,05	7,20	18,35
13	12	40,8		% —	34,70	65,30	7,10	17,28
14	24	41,4	,	eg	34,64	65,36	7,17	16,16
15	12	43,5		2	35,08	64,92	7,62	14,95
16	24	41,8	- ,	=	35,14	64,86	7,34	13,74
17	18	40,6		<u> </u>	34,33	65,67	6,98	12,56
18	40	41,0		<u> </u>	34,31	65,69	7,03	11,33
19	26	39,9	1	-	34,71	65,29	6,92	10,10
20	31	41,2			34,82	65,18	7,18	8,78
21	25	40,6		_	34,66	65,34	7,04	7,44
22	23	40,7	_		35,54	64,46	7,22	6,04
23	26	44,1		_	33,96	66,04	7,48	4,53
24	30	43,5		1 —	33,90	66,10	7,29	3,01
25	50	22,3		! -	33,85	66,15	3,78	2,20
_		eratur 80	0°. Einv	vage 0.824	46 g Fe ₂ O	. Aloska	schiffcher	1.
I	14	21,40		-	100,00		10,70	28,74
2	24	28,6		i —	72,67	27,33	10,37	27,40
3	12	19,5		_	73,16	26,84	7,15	26,47
4	12	19,7	-	-	72,73	27,27	7,17	25,49
5	12	13,6		_	72,36	27,64	4,93	24,80
6	12	10,6)	_	67,90	32,10	3,59	24,29
7	12	31,2	1 -	-	38,26	61,74	5,97	23,43
8	12	28,1	-	5 —	35,35	64,65	4,98	22,71
9	12	15,7		## — — — — — — — — — — — — — — — — — —	35,34	64,66	2,77	22,30
10	12	44,2	_		34,28	65,72	7,58	21,15
11	12	35,5		- -	34,76	65,24	6,18	20,19
12	12	20,2		골	35,61	64,39	3,59	19,62
13	12	43,7		<u> </u>	34,70	65,30	7,59	18,38
14	24	48,4		2 —	34,46	65,54	8,34	16,98
15	12	37,0		GERG	34,83	65,17	6,44	15,86
16	24	38,5	-		34,87	65,13	6,71	14,67
17	18	43,7		Druck während der Reaktion koustast	34,40	65,60	7,52	13,29
18	40 26	41,5	-)rac	34,63	65,37	7,18	11,93
19 20		42,9		<u> </u>	34,71	65,29	7,44	10,47
20 21	31	44,1		_	34,55	65,45	7,62	9,02
21 22	$\begin{array}{c c} 25 \\ 23 \end{array}$	43,6 44.0		-	34,20 34,21	65,80	7,45 7,53	7,46
23	23 26	41,7		_	34,21	65,79		5,85
23 24	30	41,7			33,16	65,98 66,84	7,10 6,85	4,25 2,67
$\frac{24}{25}$	50	18,2			32,97	67,03	3,00	1,96
40	1 00	1 10,2	1	1	ا تارشاب ا	טיי,יט ן	0,00	1,00

	Temp	eratur 900	0°. Einv	vage 0,800	6 g Fe _s O _s	. Aloska	schiffcher	1.
	Einwir-	Ladung				se des	Ent-	Rest-
	kungs-	von A	Druc	k in A		gases	zogene	sauer-
Nr.	dauer	mit CO	Anfang	Ende	CO_2	CO	O ₂	stoff im Boden-
	dauci	inio CO	Amang	Mide		CO	_	körper
	Stunden	$ m cm^3$	mr	n Hg	0,	/ _o	cm³	0/0
1	29	46,1	546,9	546,9	80,33	19,67	18,51	27,66
2	24	6,2	82,1	81,6	79,22	20,78	2,46	27,34
3	20	10,4	138,9	139,7	79,06	20,94	4,11	26,83
4 5	30 22	11,3	141,9	142,1	78,84	21,16	4,45	26,17
6	$\frac{22}{21}$	$\substack{11,6\\11.2}$	$150,9 \\ 143,2$	150,8 143,3	$79,28 \\ 78,18$	$20,72 \\ 21,82$	$4,60 \\ 4,38$	$25,54 \\ 24,91$
7	26	12,9	165,9	165,9	71,63	28,37	4,62	24,24
8	25	12,5	161,5	161,4	54,28	45,72	4,27	23,73
9	24	29,6	364,1	363,9	33,39	66,61	4,94	23,00
10	22	13,4	236,6	236,6	30,83	69,17	2,84	22,57
11	20	65,3	749,1	749,1	30,83	69,17	10,07	20,99
12	25	64,9	748,3	746,4	31,15	68,85	10,11	19,35
13	26	66,1	760,4	761,6	30,76	69,24	10,15	17,61
14	24 17	$66,2 \\ 65,0$	762,2	760,8	30,60	69,40	10,13	15,82
15 16	20	66,8	744,4 $762,0$	743,4 763,9	31,04 30,55	$68,94 \\ 69,45$	10,27 $10,21$	$13,93 \\ 11,95$
17	26	66,2	759,8	756,4	30,40	69,60	10,27	9,91
18	$\frac{20}{24}$	58,2	665,6	669,4	30,80	69,20	8,96	8,02
19	30	45,5	535,3	538,2	31,16	68,84	7,07	6,47
20	24	61,2	702,1	700,8	29,70	70,30	9,09	4,39
21	30	66,8	760,6	761,8	26,40	73,60	8,81	2,28
22	30	60,9	688,5	683,9	15,26*	84,74*	<u> </u>	Carbidbld.
		eratur 90	0°. Einv	wage 0.477	$5 \mathrm{g} \mathrm{Fe_2O_3}$. Aloska	schiffcher	
1	12	25,7		_	86,92	13,08	11,16	23,66
$\frac{2}{3}$	7	34,8			78,16	21,84	13,60	24,52
3 4	$\begin{array}{c c} & 4 \\ 14 \end{array}$	$\begin{array}{c c} 6,2 \\ 7,5 \end{array}$		ag	$\begin{array}{c c} 65,39 \\ 49,43 \end{array}$	$34,61 \\ 50,57$	2,03 1,84	$24,02 \\ 23,56$
5	5	8,5		Druck während der Reaktion konstant	37,26	62,74	1,58	23,15
6	4	10,8		<u> </u>	32,88	67,12	1,77	22,71
7	15	45,0		=	31,22	68,78	7,01	20,88
8	4	44,2		&	31,21	68,79	6,90	18,99
9	4	46,0		ър	30,94	69,06	7,11	16,93
10	5	44,0		Pus -	30,85	69,15	6,78	14,88
11	11	47,4	_		30,83	69,17	7,30	12,58
$\frac{12}{13}$	4 5	45,1 44,8	_	₩	$31,09 \\ 30,63$	68,91	7,00	10,23 7,81
14	19	43,7		Ĕ	30,85	$69,37 \\ 69,15$	6,85 $6,74$	5,27
15	20	46,6)	29,23	70,77	6,80	2,59
16	15	42,8			16,35	83,65	3,50	1,14
	Temp	eratur 90	00. Ein	wage 1,208	88 g Fe ₀ O ₀	. Aloska	schiffcher	ì.
1	24	33,1			100,00		16,55	28,67
2	8	22,3		onstan	100,00		11,15	27,69
3	6	35,8		<u>1</u>	78,51	21,49	14,05	26,43
4	11	18,5		# —	78,05	21,95	7,22	25,77
5	5	24,1		d der Reaktio	79,03	20,97	9,52	24,86
6	5	5,9		der —	78,15	21,85	2,31	24,64
7 8	12	7,4 9,0		PE	75,70 65,33	$24,30 \\ 34,67$	$2,80 \\ 2,94$	24,37 24,10
9	4	36,6		während	39,48	60,52	7,22	23,38
10	4	23,4		≱	32,63	67,37	3,82	22,98
11	5	35,0		Druck während der Reaktion	31,33	68,67	5,48	22,43
							9*	

	Temper	atur 1000	⁰ . Einv	vag	e 1,0166	g Fe ₂ O ₃ .	Aloskas	chiffchen.	
	Einwir-	Ladung	Throng	. I i	:n 1	Analy	se des	Ent-	Rest- sauer-
	kungs-	von A	Drue	CK.	in A	End	gases	zogene	stoff im
Nr.	dauer	mit CO	Anfang	;	Ende	$\mathrm{CO_2}$	CO	02	Boden- körper
	Stunden	$ m cm^3$	mı	m]	$_{ m Hg}$	0	/o	em³	0/0
1	27	30,5		T		100,00		15,25	28,53
$\overset{1}{2}$	19	29,7		Ħ		83,14	16,86	12,35	27,24
$\tilde{3}$	15	29,8		18ta		83,36	16,64	12,42	25,89
4	14	16,4		Kel		83,40	16,60	6.84	25,13
5	40	28,3		Druck während der Reaktion konstant		65,33	34.67	9.24	24.08
6	53	12,8		꾶		50,80	49,20	3,25	23,69
7	14	15,3		2		37,95	62,05	2,90	23,36
8				der		31,03	68,97	$\frac{2,30}{2.27}$	23,07
	9	14,6		μď				$\frac{2,27}{2.15}$	22,82
9	16	14,8		뎚	_	29,06	70,94	$\frac{2,13}{2,21}$	22,52 $22,56$
10	26	15,4		×	-	28,68	71,32		
11	28	20,4		lek		28,49	71,51	2,91	22,22
12	29	30,0				28,02	71,98	4,20	21,69
	Temp	eratur 100				52 g Fe₂O ımoxyd.	3. Alosk	aschiffche	n
1	5	26,0	1			98,78	1,22	12,86	27,62
$\hat{2}$	5	11,0		Druck während der Reskticn konstant		83,30	16,70	4,58	26,71
$\bar{3}$	8	15,7		101		83,25	16,75	6,51	25,37
4	4	17,5		=		71,61	28,39	6,25	24,05
5	10	17,0		薯		41,76	58,24	3,55	23,27
6	9	18,6		B		29,91	70.99	2,77	22,66
7	6	12,0		der		29,89	70,11	1,80	22,25
	5	10,3		덛		28,44	71,56	1,46	21,93
8				Ħ					
9	14	22,8		æ.	-	28,37	71,63	3,23	21,18
10	11	35,9		쒐	**************************************	28,08	71,92	5,03	19,98
11	15	22,4				28,38	71,62	3,18	19,22
_	_	eratur 100)0°. Ei1	n.wa	ge 0.59	34 g Fe ₂ O		aschiffcher	
1	3	31,6	-	1		86,40	13,60	13,65	27,68
$\frac{2}{3}$	11	30,6				82,61	17,39	12,64	25,33
	5	30,5				52,11	47,89	7,95	23,77
4	3	30,3				29,10	70,90	4,41	22,87
5	5	30,3				28,03	71,97	4,25	22,01
6	10	30,7				28,41	71,59	4,36	21,07
7	3	28,8		#	-	28,14	71,86	4,10	20,20
8	3	28,7		25		28,16	71,84	4,04	19,30
9	4	28,9	-	Ko		27,95	72,05	4,04	18,37
10	15	30,7		5		28,12	71,88	4,32	17,37
11	4	29,8		罩		27,88	72,12	4,10	16,40
12	8	31,2		200		27,86	72,14	4,35	15,34
13	9	31,0		ler		27,92	72,08	4,33	14,25
14	6	29,5		jg (27,70	72,30	4,09	13,22
15	4	31.0		PE		28,01	71,99	4,34	12,06
16	3	31,2		Druck während der Reskticn konstant	_	27,94	72,06	4,29	10,91
17	12	31,0		10 k		27,96	72.04	4,33	9,71
18	4	29,7		Dra	_	27,67	72,33	4,11	8,55
19	5	29,2		1		27,54	72,46	4,02	7.38
20	6	20,4		1		27,86	72,14	2,84	6,52
$\frac{20}{21}$	11	29,9				27,63	72,37	4,13	5,24
$\frac{21}{22}$	6	30,3		-	_	26,52	73,48	4,02	3,99
$\frac{22}{23}$	6	30,3			_	26,32 $26,37$	73,63	4,02	2,69
$\frac{23}{24}$	12	29,1		1		16,31	83,69	2,37	
24	1 12	1 48,I		- 1		10,31	60,09	4,51	1,90

Te	emperatur	1100°.	Einwage	0,	2965 g	$\mathrm{Fe_2O_3}$.	Aloskaschi	ffchen mi	t Al ₂ O ₃ .
	Einwir-	Ladung	D	٠.١-	1	Ana	alyse des	Ent-	Rest-
Nr.	kungs-	$\operatorname{von}A$	Dru	CK :	in A	E	ndgases	zogene	sauer- stoff im
MI.	dauer	mit CO	Anfang	3	Ende	CO2	CO	O_2	Boden-
] , ,			٠.	rr		1		körper
	Stunden	cm ³	m	m	Hg 	<u> </u>	⁰ / ₀	cm ³	0/0
1	4	16,8	_	1	_	86,79		7,30	27,51
2	4 3 3	36,0		fail		54,29		9,78	23,79
3	3	35,1	<u> </u>	SE O		26,67		4,68	21,87
4		36,3	-	Druck während der Reaktion konstant		26,45		4,79	19,80
5	4 5 5	35,9		ij		26,13		4,69	17,65
6	5	35,7		Rea		25,81		4,61	15,46
7		34,9		19		25,84		4,51	13,18
8	4	35,2		2		25,50		4,48	10,78
9	4	34,9		hret		25,57		4,46	8,27
10	9	36,5		W		25,66		4,69	5,46
11	7	35,6	_	ick		24,86		4,43	2,65
12	7	18,0		౼		16,17		1,46	1,69
13	20	27,9		1	-	5,81	94,19	0,81	1,14
${ m Te}$	emperatur	1100°.	Einwage	0,	8376 g	$\mathrm{Fe_2O_3}$.	Aloskaschif	fchen mit	Al ₂ O ₃ .
1	5	39,5		Ť		98,71	1,29	19,50	27,65
2	4	33,6	-	ant		85,93	14,07	14,42	25,77
3	4	9,7	-	181		86,50	13,50	4,21	25,19
4.	4	8,8	l —	Ä		84,94	15,06	3,75	24,67
5	5	11,9	_	Ę.		67,80	32,20	4,04	24,11
6	5	13,6		Seal.		49,20	50,80	3,36	23,64
7	4	23,6		er F		29,92	70,08	3,53	23,12
8	6	14,2	_	ē		27,66	72,34	1,96	22,85
9	9	26,7	i	ren Len		26,55	73,45	3,55	22,34
10	7	18,9		Druck während der Reaktion konstant	_	26,48		2,50	21,97
11	8	36,1		4		25,89		4,67	21,27
12	15	35,7	_	Ę		26,01	73,99	4,64	20,55

Besser als an Hand der Tabellen kann man an den Abbaudiagrammen, welche die Beziehungen zwischen dem noch verbliebenen Sauerstoffgehalt der reduzierten Präparate zu dem Gleichgewichtsverhältnis der CO-CO₂-Atmosphäre wiedergeben, die wesentlichen Punkte überblicken. Wir fügen sie schon an dieser Stelle ein, obgleich ihre Auswertung erst später, auf Seite 146 bis 154, erfolgen kann (Fig. 4a und b).

Wir verzichten auf die Mitteilung der Zahlentabellen der Abbauversuche in Magnesiaschiffehen, bei denen Störungen des normalen Reduktionsverlaufs auftreten, und auch auf die, Beeinflussungen durch Kieselsäure zeigenden, Messungsreihen in ungefütterten Aloskaschiffehen bei 1100°. Um diese an sich interessanten Einflüsse nach Art und Größe zu erkennen, genügt die graphische Wiedergabe der Beobachtungsdaten (Fig. 5).

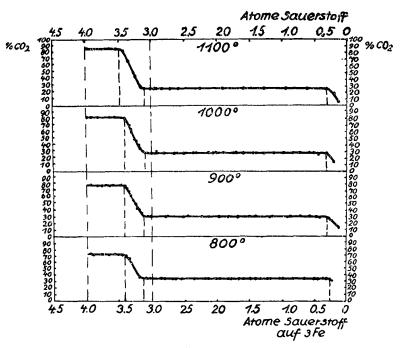


Fig. 4a.

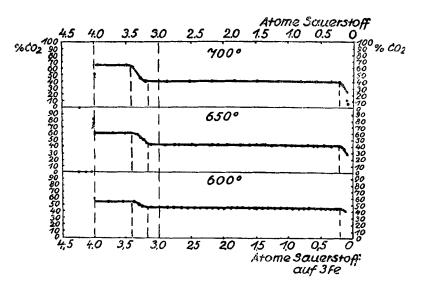
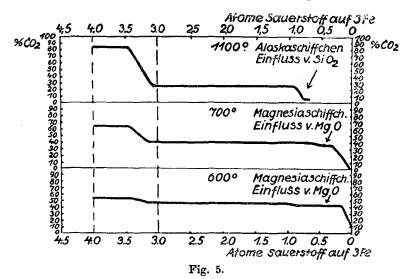


Fig. 4b.

Schon hier sei auf das Auftreten eines dritten Horizontalenstückes bei niedrigeren CO₂-Gehalten der Atmosphäre im letzten



Drittel des Abbaues hingewiesen. Den Grund für diese merkwürdige Tatsache werden wir später (Seite 150) kennen lernen.

Versuchsreihe II.

Untersuchungen auf Druckunabhängigkeit.

Die Oxydoxydulpräparate zu a wurden erhalten durch Einwirkung von Gemischen $75^{\circ}/_{0}$ CO₂, $25^{\circ}/_{0}$ CO auf Schwammeisen, welches mit Magnesiumoxyd gemischt war, um das Sintern zu vermeiden; zu b ebenso durch Einwirkung von Gas $50^{\circ}/_{0}$ CO₂, $50^{\circ}/_{0}$ CO.

		Temperatur:	540°. Beoba	chter: Тн. D	INGMANN.	
	Druck	Analyse i gew	m Gleich- icht	Druck		im Gleich- richt
	mm	CO (0/0)	$CO_2 (0/_0)$	mm	CO (%)	$CO_2 (0/0)$
a)	214 370 621	48,3 48,0 48,3	51,7 52,0 51,7	215 620 757 840	48,3 48,5 48,4 48,1	51,7 51,5 51,6 51,9
b)	128 178 416	54,0 54,4 54,0	46,0 45,6 46,0		eduktion dur	
c)	65 100 201	59,0 58,9 58,9	41,0 41,1 41,1	gemisc	on von Schwaht mit MgO $1.50^{\circ}/_{0}$ CO ₂ ,	durch kleine

-		Cemperatur:	590°. Beoba	chter: Тн. D	INGMANN.	
	Druck	Analyse i gew	m Gleich- icht	Druck	Analyse in gew	m Gleich- richt
	mm	CO (⁰ / ₀)	CO ₂ (°/ ₀)	mm	CO (⁰ / ₀)	$CO_2 (0/0)$
a)	212 382 530	45,3 45,1 45,1	54,7 54,9 54,0	792 835 —	45,7 45,1 —	54,3 54,9 —
b)	135 154 277	55,6 55,8 55,0	44,4 44,2 45,0			
c)	87 95 77 174	63,8 63,7 64,1 63,6	36,2 36,3 35,9 36,4	242 341 — —	63,8 62,0 —	36,2 38,0
	Temperat	ur: 640°. B	eobachter: T	H. DINGMANN	und W.KE	STING.
a)	124 223	61,4 61,3	38,6 38,7	505 792	61,4 61,3	38,6 38,7
b)	158 256 283	56,9 57,1 57,0	43,1 42,9 43,0			
c)	63 90 111	66,4 66,3 65,3	33,6 33,7 34,7	162 345 511	65,3 65,5 66,2	34,7 34,5 33,8
d)	63 104	76,8 76,8	33,2 23,3			
	Temperat	tur: 700°. I	Beobachter: T	'h. Dingmann	und W.Ke	STING.
a)	223 357 406 802	32,9 32,9 33,1 32,6	67,1 67,1 66,9 67,4	431 476 563 810	32,2 32,7 32,9 33,0	67,8 67,3 67,1 67,0
b)	227 148 265	61,6 61,7 61,7	38,4 38,3 38,3			
c)	141 147 447	68,1 68,9 68,2	31,9 31,1 31,8	529 797 —	67,0 66,4	33,0 33,6 —
d)	132 100 140 136	74,7 74,5 74,4 73,1	25,3 25,5 25,6 26,9	293 469 680 840	75,4 73,8 73,9 73,8	24,6 26,2 26,1 26,2

		Temperatur	: 740°. Beo	bachter: W.	Pratje.	
j	Druck		e im Gleich- richt	Druck		im Gleich- icht
	mm	CO (%)	CO_2 $(^0/_0)$	mm	CO (⁰ / ₀)	$CO_2 (^0/_0)$
a)	168	30,9	69,1		_	
	$\begin{array}{c} 458 \\ 797 \end{array}$	30,5 31,1	69,5 68,9			
b)	249	62,9	37,1	818	62,5	37,5
2,	435	62,8	37,2	170	62,7	37,3
d)	107	74,0	26,0			
1	163	73,5	26,5		1 – :	_
		Temperatur	:: 790°. Beo	bachter: W.		
a)	261	28,4	71,6	781	27,9	72,1
	530	27,8	72,2	380	28,7	71,3
b)	155	65,2	34,8			
1	474 747	65,2 65,3	$34,8 \\ 34,7$			
1 15	821	71,6		610	72,6	27,3
d)	$\begin{array}{c} 821 \\ 223 \end{array}$	72,8	$28,4 \\ 27,2$	890	72,3	27,7
j	520	72,7	$\frac{27,2}{27,3}$	97	73,0	27,0
•		,	Temperatur	r: 840°.	•	,
a)	210	24,9	75,1	247	25,7	74,3
,	247	25,3	74,7	543	26,4	73,6
b)	753	67,5	32,5	505	65,6	34,4
_	460	66,0	34,0	244	66,6	33,4
d)	760	72,2	27,8	255	71,0	29,0
	615	71,7	28,3	84	71,9	28,1
ı	430	72,0	28,0	bachter: W.	Dr. imen	
		Temperatur		bachter: w.	I KATJE.	ı
a)	$\begin{array}{c} 746 \\ 527 \end{array}$	$23,2 \\ 22,9$	76,8 $77,1$			
	633	22,5	77,5	_		
b)	497	68,2	31,8	571	68,6	31,4
~,	791	68,1	31,9	245	68,5	31,5
d)	716	76,0	24,0	183	73,7	26,3
	473	75,9	24,1	93	73,5	26,5
	325	74,5	25,5			

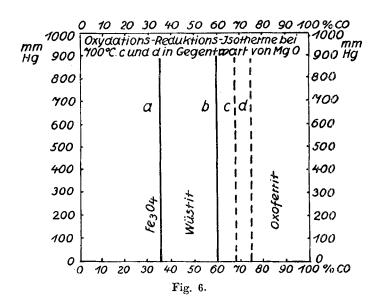
Die mit a und b bezeichneten Gleichgewichte fallen nahe mit den beiden bei den Abbauversuchen beobachteten, den Horizontalen entsprechenden Gleichgewichtsreihen, welche Gleichgewichte zwischen zwei Bodenkörpern und der CO-CO₂-Atmosphäre darstellen, zusammen. Die Werte der c- und d-Reihe liegen nahe bei denen der dritten Horizontalenstücke, welche bei der Verwendung von Magnesiaschiffchen für die Abbauversuche beobachtet werden. Vgl. hierzu Fig. 6, welche die bei 700° beobachteten Daten wiedergibt.

Ehe wir uns mit dem Einfluß des Magnesiumoxydes auf die Oxydations- und Reduktionsgleichgewichte des Eisens näher be-

schäftigen, wollen wir die Gleichgewichtswerte für die beiden Reihen, welche bislang durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} \mathrm{Fe_3O_4} + \mathrm{CO} &\rightleftharpoons 3 \; \mathrm{FeO} + \mathrm{CO_2} \\ \mathrm{und} & \mathrm{FeO} \; + \mathrm{CO} &\rightleftharpoons \; \mathrm{Fe} \; + \mathrm{CO_2} \end{aligned}$$

beschrieben wurden, übersichtlich zusammenstellen. Wir haben durch unsere Beobachtungen ein sehr viel größeres Material zur Verfügung als frühere Bearbeiter. Insbesondere läßt sich aus ihm der Schnittpunkt der beiden Reihen, der interessante Nonvarianz-

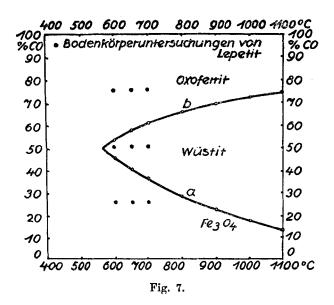


punkt, bei dem Eisenoxydoxydul, Eisenoxydul und die metallische Phase miteinander und mit der Gasphase beständig sind, mit großer Genauigkeit ableiten.

Aus den Versuchsreihen I und II bilden wir die Mittelwerte der Gleichgewichtsverhältnisse ${\rm CO-CO_2}$ für die einzelnen Beobachtungstemperaturen und stellen diese tabellarisch (S. 139 oben) zusammen.

Die graphische Wiedergabe dieser Werte in der x-T-Ebene zeigt Fig. 7. Ohne weiteres erkennen wir die Konvergenz der beiden Linienzüge nach der Seite der tiefen Temperaturen. Der zeichnerisch leicht zu ermittelnde Schnittpunkt liegt bei etwa 560°, wie Eastman ihn fand, während Chaudron ihn zu 580° angibt.

$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3 \text{ FeO} + \text{CO}_2.$								
Temp.	$CO(\theta/0)$	CO_2 $(^0/_0$	Temp.	CO (0/0)	$CO_2 (\theta/_0)$			
900 1100	44,9 39,3 35,3 — 27,5 — 21,4 16,7 13,4	- I 55,10 e0,80 64,70 e4,70 e7,5 - 72,5 - 78,6 83,3 e8,6	540° 590 640 700 740 790 840 900	48,2 45,2 38,7 33,8 30,9 28,1 25,10 22,9	51,8 54,8 61,3 66,2 69,1 71,9 74,90 77,1 			
		${ m FeO} + { m CO}$	$\rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$	•				
600 650 700 — 800 — 900 1000	52,8 57,1 60,1 	47,2 42,9 39,9 34,8 - 30,8 28,0 25,5	540 590 640 700 740 790 840 900	54,1 55,5 57,0 61,7 62,8 65,2 66,5 68,2	45,0 44,5 43,0 38,3 37,2 34,8 33,5 31,8 			



Über die Natur der Phase, welche zwischen den beiden Linienzügen unter der CO-CO₂-Atmosphäre beständig ist, geben die Gleichgewichtsbestimmungen keine Auskunft, wohl aber die Bilder der reduktiven Abbauversuche, die bei allen Temperaturen den gleichen Charakter tragen. Sie zeigen uns, worauf bereits Matsubara und auch Eastman und Evans hingewiesen haben, an welchen Stellen wir es bei den Bodenkörpern mit zwei gegenseitig gesättigten Phasen oder mit nur einer festen Phase variabler Konzentration zu tun haben (vgl. Fig. 4a und b).

Wir unterscheiden in ihnen zwei horizontale Stücke, auf denen trotz der sich stark vermindernden Gesamtsauerstoffmenge des festen Präparates das Verhältnis CO: CO₂ konstant bleibt und drei weitere Kurvenzüge, auf denen der fortschreitende Sauerstoffverlust mit einer stetigen Änderung in der Zusammensetzung der Gleichgewichtsatmosphäre verknüpft ist. Längs der Horizontalen stehen mit der Atmosphäre zwei feste Phasen im Gleichgewicht, deren gegenseitiges Mengenverhältnis ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der Atmosphäre bleibt.

Die Endpunkte der Horizontalen, die Knickpunkte, orientieren uns über die Zusammensetzung der festen Phasen, welche längs der wagerechten Strecken coexistieren. Dabei ergeben sich interessante Tatsachen. In der ersten, bei höheren Kohlendioxydkonzentrationen liegenden Horizontalen konstatieren wir, daß sie ihren Ausgang nimmt von dem Punkte, auf dem das Eisenoxyd Fe₂O₃ eben zu Oxydoxydul reduziert ist. Eine der an diesem heterogenen Gleichgewicht beteiligten Phasen ist also das Oxyd Fe₃O₄. Die Wagerechte erreicht ihr Ende bei einem, einer Mischung von Oxydoxydul Fe₃O₄ und Eisenoxydul FeO entsprechenden Punkte, welche für die verschiedenen Temperaturen verschieden gelagert ist. Die zweite Phase ist sonach eine feste Lösung von Eisenoxydul in Oxydoxydul.

Die zweite bei niedrigeren Kohlendioxydkonzentrationen verlaufende Horizontale beginnt bei ebenfalls von der Temperatur schwach abhängigen Punkten, welche Mischungen von FeO mit kleineren Fe₃O₄-Mengen als oben entsprechen, und findet ihr Ende merkwürdigerweise schon ehe der Sauerstoff völlig entfernt ist, so daß auch in dem Reduktionsprodukt, das man in früheren Zeiten als reines Metall anzusprechen pflegte, nicht unbeträchtliche Sauerstoffmengen gelöst sind, welche erst durch weitergehende Behandlung mit reduzierenden Mitteln entfernt werden können. Die an dem zweiten Gleichgewicht beteiligten Phasen sind also 1. feste Lösungen einer kleinen Fe₃O₄-Menge in FeO und 2. kleine FeO-Mengen in Eisenmetall. Die zweite Phase trägt metallischen Charakter. Wir wollen ihr den Namen "Oxoferrit" geben.

in Anlehnung an den metallographischen Gefügenamen "Ferrit" des reinen Eisenmetalles.

Die mit Oxydoxydul einerseits und mit dem Oxoferrit andererseits im Gleichgewicht befindlichen, natürlich verschieden zusammengesetzten, festen Lösungen von Fe₃O₄ und FeO bilden die Grenzen einer fortlaufenden Reihe von Mischkristallen der beiden Oxyde des Eisens, welche längs des die beiden Horizontalen verbindenden Kurvenzweiges mit der Gasatmosphäre, deren CO: CO₂-Verhältnisse in dem Felde zwischen den Horizontalen liegen, im Gleichgewichte stehen. Dieser Mischkristallphase wollen wir ebenfalls, wie es in der Metallographie und der Mineralogie Brauch ist, einen kurzen Namen geben, welcher Verwechslungen ausschließt. Wir wollen sie nach dem um die wissenschaftliche Entwicklung des deutschen Eisenhüttenwesens hochverdienten Geheimrat F. Wüst, dem früheren Leiter des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Eisenforschung in Düsseldorf, "Wüstit" nennen.

Das Existenzfeld des Wüstits (in Fig. 7) unter einer CO: CO₂-Atmosphäre wird durch die beiden x-T-Gleichgewichtszüge begrenzt. Auf der einen Seite (höhere CO₂) grenzt es an das Fe₃O₄-Feld, auf der anderen an das Oxoferritfeld.

Die festen Lösungen von Eisenoxyd mit Eisenoxydoxydul haben für die Fragen, welche die Bildung des Metalles aus den oxydischen Produkten betreffen, weniger Bedeutung; wir wollen deshalb auf ihre Behandlung verzichten.

Bei der Besprechung des Reduktionsproblems hatte ich darauf hingewiesen, daß bereits Hilpert¹) und Bever auf die gegenseitige Löslichkeit von Fe $_3$ O $_4$ und FeO aufmerksam geworden waren und daß die Matsubara'schen Abbauversuche die Bestätigung der Hilpert'schen Annahme gebracht haben.

Der Vollständigkeit halber sind nun auch im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen einige Versuche ausgeführt worden über die Frage, welche Endprodukte entstehen, wenn man Eisenoxyd eine lange, die vollkommene Umsetzung bis zum möglichen Endzustand verbürgende Zeit, in einem Strome von CO: CO₂-Mischungen verschiedenster Zusammensetzung und bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Diese Frage wurde von G. Lepetit studiert. Die Reduktion führte er bei konstanten Temperaturen durch und wählte die Gasgemische so, daß die Reaktionen zum Teil im Oxoferritfelde,

¹) Ber. 44 (1911), 1608.

zum Teil im Wüstitfelde und drittens im Oxydoxydulfelde verliefen. Nach langdauerndem Erhitzen wurde das Reaktionsgas durch reinen Stickstoff verdrängt, das Präparat abgekühlt und analysiert, wobei Sauerstoff- und Kohlenstoffbestimmungen ausgeführt wurden. Die Sauerstoffbestimmung bestand in einer Reduktion des Endpräparates durch Wasserstoff und Wägen des gebildeten Wassers. Die Kohlenstoffbestimmung wurde auf nassem Wege durch Verbrennen mit Chrom-Schwefelsäure im Wüstkolben durchgeführt; sie diente im wesentlichen zur Kontrolle darüber, ob neben der Reduktion eine Zementation eingetreten war. Bei den Temperaturen, bei denen die Gefahr der Carbidbildung groß ist, wurden die Reduktionsgemische durch Stickstoff verdünnt, bis die Partialdrucksumme von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd unter den Seite 122 erwähnten univarianten Gleichgewichtsdrucken lagen.

Die gewählten Versuchspunkte und die Versuchsergebnisse lassen sich aus der folgenden Übersicht entnehmen. Die Punkte sind in Fig. 7 eingetragen und durch größere Kreise gekennzeichnet.

Reduktion von $\operatorname{Fe_2O_3}$ mit strömenden $\operatorname{CO}: \operatorname{CO_2}$ -Mischungen. Beobachter: G. Lepetit.									
	Gasm	ischung	Temp.	$\begin{array}{c c} \operatorname{Druck} \\ \operatorname{Atm.} \\ \operatorname{CO+CO_2} \end{array}$	Bodenkörper				
	co	$\mathrm{CO_2}$			${\operatorname{Fe_3O_4}\atop{0/0}}$	$_{0/_{0}}^{\mathrm{FeO}}$	Fe °/ ₀		
1.	25	75	650	1	95,35	4,65			
	25	75	700	1	100				
	25	75	720	1	100	_	Marrow		
2.	50	50	650	1	5,4	94,60			
	50	50	700	1	2,6	97,4			
	50	50	720	1	3,4	96,6			
3.	75	25	700	0,33		8,04	91,87		
	75	25	720	0,33		8,07	91,23		

Nur in der Reihe 3 wurde Kohlenstoff gefunden und zwar 0,07 bis $0,108^{\circ}/_{\circ}$; dort hat also eine geringe Zementation stattgefunden.

Diese Ergebnisse stehen also mit den aus den — genaueren — Abbauversuchen abgeleiteten allerdings nur qualitativ im Einklange. Mit CO-armem Gas entsteht bei 700 und 720° in der Tat Oxydoxydul; in dem Gebiet zwischen den Gleichgewichtslinien eine feste Lösung von Fe₃O₄ mit FeO; mit CO-reichem Gas sauerstoffhaltiges Metall. Auch bei anderen Versuchen, Eisenoxyde in größerem Maßstabe durch Kohlenoxyd in Metall überzuführen, haben wir niemals sauerstoffreie Präparate erhalten können.

Das Zustanddiagramm des Systems Eisen-Sauerstoff.

Von erheblichem Interesse ist nun die Frage nach der quantitativen Zusammensetzung der längs der Gleichgewichtslinien mit einander im Gleichgewicht befindlichen festen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur. Sie läßt sich mit Hilfe unserer Abbaudiagramme Fig. 4a und 4b beantworten. Wir stellen die durch die Knickpunkte charakterisierten Grenzzusammensetzungen des Wüstites und des Oxoferrites, welche wir den eben erwähnten Zeichnungen entnehmen, mit den zugehörigen Temperaturen zunächst zu einer Tabelle zusammen.

	Phasengrenzz	obachter: T	oachter: Th. Dingmann.			
Temp.	a)	stit 	·)	Oxoferrit		
• 0	Fe (0/0)	O (0/0)	${\rm Fe} \ ({}^0/_0)$	O (0/0)	$\mathrm{Fe}^{-(0/_0)}$	O $(^{0}/_{0})$
600	75,76	24,24	76,59	23,41	98,31	1,69
650	75,71	24,29	76,83	23,17	98,04	1,96
700	75,65	24,35	76,94	23,06	97,95	2,05
800	75,65	24,35	77,05	22,95	97,40	2,60
900	75,49	24,51	77,16	22,84	97,31	2,69
1000 1100	$75,38 \\ 75,22$	$24,62 \\ 24,78$	$77,21 \\ 77,33$	$22,79 \\ 22,67$	$\begin{array}{c c} 97,22 \\ 97,22 \end{array}$	$2,78 \\ 2,78$

Die graphische Darstellung dieser Daten (Fig. 8) bedeutet nichts anderes als das Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Sauerstoff, welches in unserem Falle nicht durch thermische Analyse, aus Erstarrungs- und Entmischungsdaten, sondern durch Bestimmung chemischer Gleichgewichte gewonnen worden ist, letzten Endes durch Verfolgung der relativen Sauerstofftensionen der Bodenkörper während des isothermen Sauerstoffabbaues bei mehreren Temperaturen. Es stehen ja die CO₂—CO-Gleichgewichte infolge der Umkehrbarkeit der Gleichung

$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$$

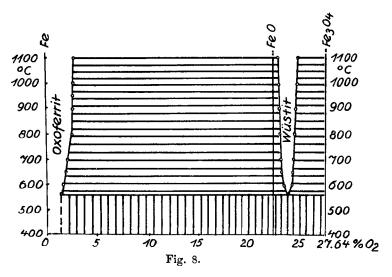
in der nächsten Beziehung zu den Sauerstofftensionen der Oxydmetallsysteme, über denen sie sich eingestellt haben.

Unseres Wissens ist dieser Weg, zu Zustandsdiagrammen zu gelangen, bisher nicht beschritten worden. Beim System Eisen-Sauerstoff ist er wohl der einzig gangbare.

In dem Schaubild spielen drei feste Phasen eine Rolle. Zwei von ihnen, das Eisenoxydoxydul und der Oxoferrit sind durch das ganze Temperaturgebiet, innerhalb dessen sich die Beobachtungen bewegten, beständig. Der Wüstit ist nur oberhalb 560° existenz-

fähig. In diesem Nonvarianzpunkt, bei dem er mit $\mathrm{Fe_3O_4}$ und Oxoferrit coexistiert, enthält er $24^{\circ}/_{0}$ Sauerstoff und $76^{\circ}/_{0}$ Eisen; es ist das die Zusammensetzung des eutektischen Wüstits, welcher unterhalb 560° in ein Gemisch der beiden festen Phasen Oxydoxydul und Oxoferrit zerfällt.

Sehr merkwürdig ist, daß die linke Grenze des Wüstitfeldes innerhalb unseres immerhin 500° umfassenden, von 600—1100° reichenden Temperaturgebietes stets einen höheren Sauerstoffgehalt



zeigt als das Eisenoxydul FeO, welches uns im reinen Zustand als Phase nicht begegnet. Es macht fast den Eindruck, als sei es nur in Lösung existenzfähig. Nicht ausgeschlossen ist es aber bei der Abnahme des Sauerstoffgehaltes mit der Temperatur längs der linken Wüstitgrenze, daß man das reine Oxydul weit oberhalb 1100° antrifft. Beim Abkühlen wird es sich aber stets unter Abscheidung von Oxoferrit mit Sauerstoff anreichern, um schließlich unterhalb 560° völlig in diesen Gefügebestandteil und in Oxydoxydul zu zerfallen.

Stabiles Eisenoxydul bei mäßigen Temperaturen kann man im reinen Zustande nicht darstellen, weder durch Zusammenschmelzen von Oxydoxydul mit Metall, noch durch Einwirkung irgendwelcher Oxydationsmittel auf Eisen oder irgendwelcher Reduktionsmittel auf Eisenoxyde.

Unterhalb 560° kann man die höheren Oxyde des Eisens, insbesondere das Oxydoxydul, direkt zum Oxoferrit abbauen. Es wäre

von hohem Interesse, auch für die tieferen Temperaturen die Sauerstoffgrenzgehalte dieser metallischen Phase zu ermitteln. Es ist vorauszusehen, daß Abbauversuche hier eine noch viel längere Zeit erfordern werden als unsere, schon recht zeitraubenden, bei den höheren Temperaturen durchgeführten. Vielleicht gelingt es aber auf oxydativem Wege, durch Behandeln von reinstem Eisen mit Kohlendioxyd in kleinen Dosen, also durch einen Aufbau, schneller zur Kenntnis der Grenze zu gelangen - wenn nicht die Carbidbildung einen Strich durch die Rechnung macht. Ob sie das tut, soll versucht werden.

Auch die Oxoferritphase erfordert noch eine Besprechung an der Hand des Zustandsdiagrammes: Ihre Fähigkeit zur Sauerstoffaufnahme steigt mit steigender Temperatur und es ist eine wichtige Aufgabe, sie in noch höhere Temperaturgebiete bis weit in den flüssigen Zustand hinein zu verfolgen, und zugleich die Zusammensetzung der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Wüstitschlacke zu untersuchen. Dazu bedarf es aber anderer Apparaturen, als wir sie hier benutzt haben. Die Beschaffung derselben ist dank der Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bereits erfolgt, so daß wir hoffen, in absehbarer Zeit über die Versuchsergebnisse berichten zu können.

Der Zunahme der Sauerstoff- bzw. Oxydullöslichkeit mit steigender Temperatur entspricht bei abnehmenden Temperaturen die Fähigkeit des Oxoferrites (welcher bei hohen Temperaturen Oxydul bis nahe zur Sättigung aufgenommen hat), sich unter Wüstitausscheidung zu entmischen. Mit der Änderung des Gefüges pflegen, unter Umständen recht beträchtliche, Änderungen der mechanischen und technologischen Eigenschaften Hand in Hand zu gehen.

Damit befinden wir uns mitten in einem Gebiete, dem heute die Metallurgen des In- und Auslandes lebhaftes Interesse zuwenden, dem Problem des Sauerstoffs im Eisen und Stahl. Die Frage ist z. B. in den Verhandlungen des Iron and Steel Institutes, einerseits von I. E. Stead¹), andererseits von E. W. Ehn²) berührt worden; in Deutschland hat sich vor allem der leider früh verstorbene P. Oberhoffer seit Jahren um ihre Lösung bemüht und dem Problem von der analytischen Seite beizukommen versucht.

Die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs in der Oxoferritphase, die Oxydul bzw. Sauerstoff auch in geringeren Konzentrationen

¹⁾ Iron and Steel Institute, Annal Meeting, May 1921.

²⁾ Ebenda, May 1922.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 166.

bis zu der Konzentration Null des reinen Ferrits enthalten kann, ist ein Problem für sich. Versucht man ihn mit Wasserstoff herauszuholen, und in Wasser zu überführen, so hat man daran zu denken, daß selbst kleinste Feuchtigkeitsmengen im Wasserstoff die vollkommene Entfernung des Sauerstoffs aus der Oxoferritphase verhindern. Es muß also das Reduktionsmittel auf das Rigoroseste getrocknet werden. Auch für präparative Zwecke ist diese Erkenntnis von Bedeutung. Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß die Präparate von Ferrum reductum auch unserer angesehensten Präparatenfirmen stets kleine Sauerstoffmengen enthalten, wenn sie nicht nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom sofort in einer Atmosphäre dieses Gases in Röhren eingeschmolzen wurden. Sobald sie mit kleinen Luftmengen in Berührung gekommen sind, haben sie Sauerstoff aufgenommen und zeigen, wie wir in der nächsten Abhandlung sehen werden, bei der Einwirkung z. B. von wenig Kohlenoxyd ganz andere Gleichgewichtseinstellungen als frisch reduzierte, weitgehend von Sauerstoff befreite, Präparate.

Die Beeinflussung der Oxydations-Reduktionsgleichgewichte durch "Zuschläge" insbesondere durch Magnesiumoxyd,

Wir haben oben gesehen, daß bei der Verwendung von Magnesiumoxydschiffchen für den reduzierenden Abbau der Oxyde und auch bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf feinverteiltes Eisen in Gegenwart von Magnesia Gleichgewichtseinstellungen in die Erscheinung traten, welche bei der Benutzung von Schiffchen aus Kupfer oder aus mit Aluminiumoxyd gefütterter Aloskamasse niemals zu beobachten gewesen sind. Nur bei unpräparierter Aloskamasse hatte sich bei 1100° außer den erwarteten Gleichgewichtslagen (vgl. Fig. 5) eine weitere eingestellt. Nach dem Herausnehmen des abgekühlten Aloskaschiffchens ließ sich die Ursache sofort erkennen; es hatte sich eine dunkelgefärbte, bei den hohen Temperaturen dünnflüssige Schlacke gebildet, welche von dem porösen Scherben aufgesogen worden war. Die neue Gleichgewichtseinstellung entsprach offenbar einem heterogenen Gleichgewicht, an dem eine Eisensilicatschlacke irgendwelcher Zusammensetzung neben Oxoferrit und der CO--CO₂-Atmosphäre beteiligt war. Daß ein solches eine andere Lage haben muß, als die Oxoferrit-Wüstitgleichgewichte, war ohne weiteres klar. Natürlich erwächst uns aus dieser Beobachtung die Verpflichtung, Gleichgewichtsstudien an Silicatschlacken in Gegenwart der metallischen Phase aufzunehmen. Auch diese Untersuchungen haben wir in das Programm unserer Forschungsarbeiten eingestellt. Sie kommen an die Reihe, sobald über die einfacheren Systeme volle Klarheit geschaffen sein wird.

Daß bei hochgebranntem Magnesiumoxyd und dazu noch bei so niedrigen Temperaturen wie 600° und 650° sich Beeinflussungen der Oxydationsvorgänge des Eisens zeigten, war in hohem Maße auffällig und bedurfte der Aufklärung. Zuerst hatten wir angenommen, daß innerhalb des Oxoferritfeldes eine Entmischung eintreten könnte, bei der eine sauerstoffreichere Phase - etwa ein Suboxvd - mit einer sauerstoffärmeren sich ins Gleichgewicht setzt. In dieser Auffassung wurden wir durch eine Beobachtung bestärkt, die sich immer wieder machen ließ und darin bestand, daß die Einwirkung eines Gemisches gleicher Volumteile von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd auf feinverteiltes, auf Magnesiumoxyd niedergeschlagenes, Eisen, ein Produkt von gelblicher Farbe liefert, welches von den schwarzen Wüstitpräparaten im Ansehen völlig abweicht.

Es wurde von W. Kesting, dem das neuartig scheinende Oxyd zuerst entgegengetreten war, analysiert, indem gleichzeitig eine Eisenund eine Sauerstoffbestimmung durch Reduktion mit Wasserstoff vorgenommen wurde. Die Analyse ergab rund 92% Eisen und 8%, Sauerstoff, was einem Suboxyd etwa von der Formel Fe₃O entsprochen hätte. In meinem Vortrage¹) vor der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und in der Gemeinschaftssitzung der Fachausschüsse des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf habe ich über diese Ergebnisse berichtet, wahrscheinlich ist aber in den Präparaten noch metallisches Eisen, das man nicht ohne weiteres sehen konnte, enthalten gewesen. Unsere neuen, an die Beobachtung der Notwendigkeit der Gegenwart von Magnesiumoxyd für diese Präparate anknüpfenden Versuche zwingen aber dazu, die Ursache der Abweichungen an einer anderen Stelle als in dem Auftreten einer Suboxydphase zu suchen.

Zur Aufklärung des eigentümlichen Einflusses des Magnesiumoxydes haben wir Herrn W. EBERT veranlaßt, mit sehr innigen, definierten Mischungen von Eisenoxyd und Magnesiumoxyd verschiedener Verhältnisse, systematische Abbauversuche durchzuführen, genau wie sie die Herren Th. Dingmann und J. Bökmann am reinen Eisenoxyd vorgenommen haben. Die Mischungen wurden durch Auflösen von Magnesiumnitrat und Ferrinitrat in Wasser, Eindampfen

¹⁾ l. c.

675

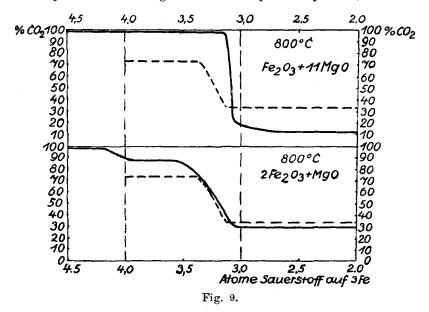
der Lösung zur Trockne und Glühen des Rückstandes hergestellt. Wir operierten zunächst mit zwei Mischungen, einer an Eisenoxyd reichen und einer eisenoxydarmen. Die Zusammensetzung der beiden entsprach den Formeln (2Fe₂O₃·MgO) und (Fe₂O₃·11MgO). Die erste enthält 62,95 $^{\circ}$ /₀ Eisen, die zweite nur 18,5 $^{\circ}$ /₀, also extreme Fälle, welche sich als glücklich gewählt erwiesen und deren Untersuchung uns eine klare Vorstellung von der Ursache der Abweichungen gab.

Zur Orientierung, wie wir sie zunächst brauchen, genügt eine einzige Versuchsreihe, die nicht einmal vollkommen zu Ende geführt zu werden braucht, mit jedem der beiden Präparate. In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungsdaten, welche bei 800° gewonnen worden sind, zusammengestellt. Eine zweite Versuchsreihe wurde bei 650° durchgemessen, ihre Ergebnisse konnten für die Konstruktion der Fig. 11 (Seite 153) verwendet werden.

Temperatur 800°. Einwage 1,3913 g (Fe ₂ O ₃) 11 MgO mit 26,5% Fe ₂ O ₃ (18,5% Fe)									
Nr.	Einwir- kungs- dauer Stunden	Ladung von A mit CO cm ³	enthaltend 0, Druck in A Anfang Ende mm Hg		$ m 6687~g~Fe_2O_3.$ Analyse des Endgases $ m CO_2~ ~CO$		Ent- zogene ${ m cm^3~O_2}$	Rest-sauer-stoff im Eisen d. Boden-körpers $0/0$	
1	70	9,9	156,6	163,2	98,70	1,30	4,88	28,71	
$\tilde{2}$	40	9,8	148,3	148,1	98,73	1,27	4,48	27,47	
3	38	6,6	104,3	104,9	98,95	1,05	3,26	26,46	
4	97	11,9	183,5	184,3	98,56	1,44	5,86	24,65	
5	67	10,2	162,5	163,1	97,20	2,80	4,96	23,06	
6	40	10,7	169,1	172,9	23,34	76,66	1,25	22,65	
7	70	10,6	170,1	172,9	17,67	82,33	0,94	22,35	
8	44	45,0	605,9	603,4	13,77	86,23	3,10	21,30	
9	70	45,4	609,8	606,5	12,68	87,32	2,88	20,30	
10	63	45,1	604,6	597,4	12,25	87,75	2,77	19,30	
11	69	45,9	603,8	601,4	11,51	88,49	2,14	18,34	
Temperatur 800°. Einwage 0,6833 g (Fe_2O_3)·MgO mit 90,00 $/_0$ Fe $_2\text{O}_3$ (62,95° $/_0$ Fe) enthaltend 0,6150 g Fe $_2\text{O}_3$.									
1	70	15,1	201,3	204,5	98,22	1,78	7,43	28,82	
$\hat{2}$	40	14,4	201,7	199.3	91,35	8,65	6,58	27,70	
$\bar{3}$	38	18,2	242,9	241,4	87,26	12,74	7,95	26,10	
4	97	15,4	208,6	208,9	84,44	25,56	6,45	25,10	
5	67	15,6	210,6	210,1	70,35	29,65	5,50	24,07	
6	40	15,9	210,8	211,8	49,84	50,16	3,96	23,29	
7	77	22,6	292,1	292,8	31,75	68,25	3,59	22,59	
8	44	22,9	302.8	300,5	30,00	70.00	3,43	21,90	
9	70	52,9	625,2	622,4	29,99	70,01	7,93	20,26	
10	63	55,3	647,8	638,8	29,94	70,06	8,27	18,47	
11	69	63,9	733,5	728,8	28,74	71,26	9,18	16,39	

Die Abbaudiagramme, welche wir aus diesen Beobachtungsdaten zusammenstellen (Fig. 9), haben ein anderes Aussehen als die mit magnesiafreien Präparaten gewonnenen. Selbst bei dem eisenreichen ist eine kräftige Verschiebung beider Horizontalen zu konstatieren.

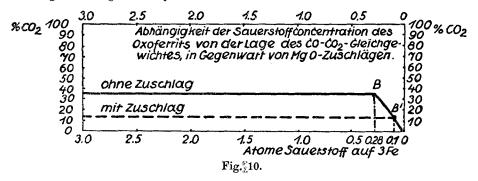
Am instruktivsten ist das Bild des magnesiareichen Gemisches bei 800°. Die Fähigkeit dieses Präparates, das aufgegebene Kohlenmonoxyd fast vollständig zu Kohlendioxyd zu oxydieren, hört nicht



schon auf, wenn der Bodenkörper durch Sauerstoffentziehung die Zusammensetzung des Oxyduloxydes erlangt hat; die Abbaukurve verläuft vielmehr im gleichen Niveau wie nach den ersten Kohlenoxydgaben weiter bis das in der Mischung enthaltene Eisenoxyd fast vollständig zum Eisenoxydul herunterreduziert ist. Dann folgt ein fast senkrechter Sprung zu einer neuen Gleichgewichtslage, zu einer neuen Horizontalen bei einer Zusammensetzung der Gleichgewichtsatmosphäre von ungefähr 87% CO und 13% CO₂. Diese Gaszusammensetzung liegt ganz in der Nähe der Werte, welche bei der Einwirkung von CO—CO₂-Gemischen mit je 50% der beiden Komponenten auf feinverteiltes Eisen, welches auf Magnesia niedergeschlagen oder mit Magnesia gemischt war, beobachtet wurden (vgl. Tabellen S. 136 und 137, c- und d-Reihe). Die dort benutzten Mischungen enthielten durchschnittlich 10% Eisen.

Der Verlauf der Diagramme zeigt, daß der Abbau des durch Magnesiumoxyd stark verdünnten Eisenoxydes nicht über Eisenoxydoxydul und Wüstit¹) führt, sondern daß das höchste Oxyd direkt in Oxydul und dieses direkt in Oxoferrit übergeht. Die Verschiebung der zweiten Horizontale nach der Seite der niedrigen Kohlendioxydkonzentration hängt damit zusammen, daß die oxydische Phase nicht aus einer Lösung von Fe₃O₄ in FeO besteht, dem sauerstoffärmeren Wüstit, sondern aus einer festen Lösung des Eisenoxyduls in Magnesiumoxyd; ohne Zweifel bilden die beiden zweiwertigen Oxyde Mischkristalle miteinander.

Nun wird auch klar, warum die durch vorsichtige Oxydation des auf Magnesia feinverteilten Metalles erhaltenen Produkte gelbbräunlich gefärbt sind und nicht schwarz. Offenbar ist das Eisenoxydul an sich nur schwach gefärbt und der Wüstit verdankt seine Schwarzfärbung dem gelösten Oxyduloxyd. Die verdünnten festen Lösungen des Fe₃O₄-freien Eisenoxyduls in Magnesia zeigen die Eigenfärbung des Oxyduls.



Natürlich ist die Oxoferritphase, welche mit den Oxydulmisch-kristallen im Gleichgewichte steht, sauerstoffärmer als die neben magnesiafreiem Wüstit beständige. Innerhalb des Oxoferritgebietes läßt sich ja jedem CO_2 —CO-Verhältnis der Atmosphäre eine bestimmte Sauerstoff- bzw. Oxydulkonzentration zuordnen; je kleiner die Kohlensäurekonzentration in dem Gase, um so kleiner die Sauerstoffkonzentration in der metallischen Oxoferritphase. Die Zeichnung Fig. 10 zeigt die Zusammenhänge auf den ersten Blick (vgl. die Punkte B und B').

Aus diesen Beziehungen ergeben sich nun einige eigenartige Konsequenzen. Bringen wir einen mit Sauerstoff fast gesättigten

¹⁾ Das Wüstitfeld ist, wenn es überhaupt noch auftritt, jedenfalls sehr schmal.

Oxoferrit nachträglich in engen Kontakt mit Magnesiumoxyd und erhitzen die beiden im Vakuum oder einer indifferenten Gasatmosphäre längere Zeit, so diffundiert Eisenoxydul aus der metallischen Phase in das Magnesiumoxyd hinein; das Oxydul verteilt sich zwischen der Magnesiaphase und der metallischen, bis Gleichgewicht eintritt. Auf solche Diffusion in die Magnesiaschiffchen hinein stieß gelegentlich unserer Arbeiten Herr J. MÜLLER (vgl. dessen Beobachtungen Seite 135) schon bei 600° und 650°, sobald die Wüstitphase verschwunden war. Die Abnahme der CO₂-Konzentration in der Gleichgewichtsatmosphäre läßt die Sauerstoffabnahme in der Oxoferritphase erkennen. Danach ist also das Magnesiumoxyd gegenüber sauerstoffhaltigen Eisen als schwaches Desoxydationsmittel anzusprechen, dessen Wirkung nicht durch reduzierende Eigenschaften, sondern durch die Fähigkeit, mit Eisenoxydul feste Lösungen oder Mischkristalle zu bilden, bedingt ist. Ähnliche Wirkungen werden sich selbstverständlich bei allen Stoffen wiederfinden, denen die Neigung mit Eisenoxydul Mischkristalle zu bilden, eignet. Aus der Oxoferritphase läßt sich der Oxyd durch solche Stoffe gewissermaßen "ausäthern".

Man kann die Einwirkung des Magnesiumoxydes auf metallisches Eisen auch so charakterisieren, daß man sagt: Magnesiumoxyd macht das Eisen unedler. In Gegenwart von Stoffen, welche mit Eisenoxydul Lösungen bzw. Mischkristalle zu bilden vermögen, genügen zur Überführung des Metalles in die oxydische Phase geringere Kohlendioxydkonzentrationen in einem CO-CO₂-Gemisch bzw. geringere Sauerstoffkonzentrationen als bei Abwesenheit der festen Lösungsmittel-Umgekehrt bedeutet die Reduktion der Mischkristalle zur metallischen Phase eine schlechtere Ausnutzung des Kohlenoxyds und letzten Endes technisch einen erhöhten Aufwand an Kohlen.

Auch die erste Reduktionsetappe der Eisenoxyd-Magnesiamischung bietet merkwürdiges. Ihr Produkt, die Mischkristalle von Eisenoxydul mit Magnesiumoxyd, haben wir eben kennengelernt. Es entsteht, ohne daß Oxyduloxyd und Wüstit auftreten und zudem geht die Reduktion viel leichter, schon mit den geringsten Kohlenoxydkonzentrationen vonstatten.

Offenbar haben wir es in unserem magnesiareichen Ausgangsmaterial mit einer ganz einheitlichen Phase zu tun und zwar nicht mit dem Eisenoxyd Fe₂O₃, sondern einer chemischen Verbindung der beiden Komponenten, einem spinellartigen Produkt von der Zusammensetzung MgO·Fe₂O₃, welches im physikalischen Gemenge mit überschüssigem Magnesiumoxyd vorliegt, einem Magnesiumferrit.¹)

Diese Auffassung wird gestützt durch die Beobachtungen an dem reichen Präparat, welches 90°/₀ Fe₂O₃ enthält und als ein Gemisch von reinem Eisenoxyd mit dem Oxydspinell der oben angenommenen Zusammensetzung angesehen werden kann. Hier sieht die erste Reduktionsstufe wieder anders aus als bei dem eben besprochenen Präparat und beim reinen Eisenoxyd. Sie verläuft nur eine kurze Strecke horizontal, längs deren zwei partiell in einander lösliche Oxyde (MgO·Fe₂O₃ und FeO·Fe₂O₃) als zwei Phasen vorliegen dürften, später trägt die Kurve alle Merkmale, die man bei der Reduktion einer festen Lösung beobachten würde (Fig. 9). Wir gehen nicht fehl, wenn wir Mischkristalle variabler Konzentration von Oxyduloxyd FeO·Fe₂O₃, das ja auch zu den Spinellen gehört, mit dem Spinell MgO·Fe₂O₃ einerseits und Eisenoxydul andererseits, also einen Magnesiumoxydhaltigen Wüstit, als Reduktionsprodukt annehmen.

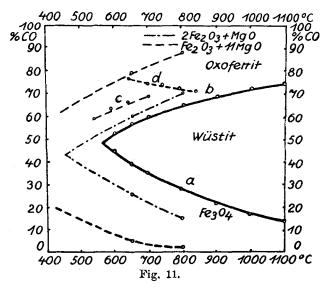
 $_{
m in}$ Eisenoxydul-Magnesiumoxydmisch-Diese Phase endet kristallen hoher Oxydulkonzentration. Sobald die Reduktion des Ausgangsmaterials bis zu dieser Grenzkonzentration gediehen ist, setzt die weitere zum Oxoferrit ein und zwar zunächst längs einer Horizontalen, wobei die Kohlendioxydkonzentrationen der Atmosphäre um einige Prozent niedriger liegt als bei der Reduktion des reinen Wüstits zum Oxoferrit. Bei den verdünnten Eisenoxydul-Magnesiamischkristallen sahen wir ein noch viel tieferes Absinken der Kohlendioxydkonzentrationen. Da die Lage der zweiten Horizontalen mit der Abnahme des Verhältnisses FeO: MgO absinkt, muß die Mischung der beiden Oxyde, so wie wir sie dargestellt haben, eine Lösungsphase sein. Die Abhängigkeit der CO₂-Konzentration der Atmosphäre von dem Mischungsverhältnis FeO: MgO bildet den strengen Beweis für unsere Auffassung.

Die Fig. 11 zeigt, im welcher Weise sich das Mittelfeld von Fig. 7 durch den Zusatz von Magnesiumoxyd nach beiden Seiten erweitern läßt und wie diese Erweiterung von der Menge des Zuschlages abhängt. Aus ihr geht auch das Absinken des eutektischen Punktes bei Gegenwart von Magnesiumoxyd klar hervor.

Die Beeinflussung der Eisengleichgewichte durch anwesendes Magnesiumoxyd ist nur ein Beispiel für die Wirkung von Zu-

¹) Hier hat "Ferrit" eine andere Bedeutung als bei den Gefügebestandteilen Ferrit und Oxoferrit; es bezeichnet Verbindungen von der Formel $M_2(\text{Fe}_2O_4)$.

schlägen. In besonders deutlicher Weise zeigt es uns, daß alle Stoffe, welche mit den Oxyden des Eisens Verbindungen eingehen, und alle diejenigen, welche mit diesen Oxyden feste oder flüssige Lösungen geben, die Lage der Reduktionsgleichgewichte beeinflussen müssen und zwar die besonders wichtige Reduktion zur metallischen Phase in dem Sinne, daß für die Metallbildung mehr Kohlenoxyd in der Gleichgewichtsatmosphäre und mehr Kohle in den metallurgischen Öfen angewendet werden muß als bei dem zuschlagfreien Eisenoxyd. Außer beim Magnesiumoxyd haben wir das auch zufällig bei der Kieselsäure der Aloskaschiffehen beobachten können.



Bei dieser Sachlage besteht die Notwendigkeit, alle metallurgisch wichtigen Zuschlagstoffe in ihrem Verhalten zu den Eisenoxyden zu studieren. Der Weg, den wir dazu einzuschlagen haben, ist vorgezeichnet. Es wird der gleiche sein, der sich beim Magnesiumoxyd bewährt hat. Die Untersuchung der Gleichgewichtsbeeinflussung durch Calciumoxyd, Aluminiumoxyd, Manganoxydul usw., sowie durch Kieselsäure sind in Angriff genommen. Wir sehen, welch umfangreiches und bedeutungsvolles Forschungsgebiet sich hier eröffnet.

Schon die wenigen Tatsachen, welche wir haben feststellen können, sagen uns, daß die verschiedenen Erze des Eisens, die ja nur selten aus reinen Eisenoxyden und in den meisten Fällen aus Mischungen mehrerer Stoffe bestehen (welche bei den höheren Temperaturen physikalisch oder chemisch mit dem Eisenoxyde reagieren), beim reduktiven Abbau durch Kohlenoxyd ganz verschiedene Bilder geben werden, welche zur Charakterisierung der Erze dienen können. Für die Beurteilung des metallurgischen Verhaltens der Erze können die Abbaudiagramme, nachdem man ihren praktischen Wert erkannt hat, gar nicht mehr entbehrt werden; jetzt handelt es sich nur darum, Schnellmethoden auszuarbeiten, welche in kurzer Zeit alles Charakteristische aufzunehmen gestatten. Auch damit sind wir beschäftigt.

Und endlich ist klar, daß wir im Hochofen, dem wir Erze und mannigfaltige Zuschläge zuführen, in den einzelnen Temperaturzonen niemals die den Oxydations-Reduktionsgleichgewichten der reinen Eisenoxyde entsprechenden Gleichgewichtsverhältnisse CO₂:CO werden beobachten können, selbst wenn die Reaktionsgeschwindigkeit unendlich groß wäre und die Carbidbildung, welche ebenfalls durch die Zuschläge beeinflußt wird, keine Rolle spielte.

Die Einstellung der Gasgleichgewichte muß sich stets nach der Natur der Eisenoxydbegleiter richten und die Erfahrung scheint zu lehren, daß dem wirklich so ist.

Nachdem wir die grundsätzlichen Fragen der Oxydations- und Reduktionsvorgänge hier eingehend behandelt haben, können wir dieses Kapitel vorläufig abschließen, obgleich noch Versuche bei den oberhalb 1100° gelegenen Temperaturen im Gange sind. Wir behalten uns vor, später auf diese zurückzukommen und auch Beobachtungslücken innerhalb des eben behandelten Temperaturgebietes auszufüllen. Vorher aber wollen wir über neue, die Zementierung des Eisens durch Kohlenoxyd betreffende und andere damit im engen Zusammenhange stehende Beobachtungen berichten, welche es uns im Verein mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ermöglichen werden, ein Gesamtbild des Geschehens im Systeme Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff zu geben. Es wird das der Inhalt der nächsten Abhandlung sein, welche in diesem Rahmen erscheint.

Münster i. W., Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, 4. Juli 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1927.