

### 665. Siegfried Hilpert: Über die Reduktion von Eisenoxyd durch Wasserstoff und Kohlenoxyd.

(Eingegangen am 23. November 1909.)

Über das Verhalten von Eisenoxyd gegen Wasserstoff und Kohlenoxyd liegen bereits verschiedene Arbeiten vor, aus denen hervorgeht, daß die Reduktion nicht direkt bis zum Eisen führt, sondern daß zunächst Zwischenprodukte, nämlich Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul, gebildet werden. Die Entstehungsbedingungen dieser beiden Oxydationsstufen sollen aber derart charakterisierbar sein, daß der Weg der direkten Reduktion als wichtige präparative Methode zur Darstellung sowohl des Oxyduloxyds, wie auch des Oxyduls in der Literatur verzeichnet steht. Besonders eingehend ist der Verlauf der Reduktion von Moissan studiert worden, und ich will hier seine Versuchsergebnisse kurz skizzieren. In seiner ersten Arbeit<sup>1)</sup> finden sich folgende Angaben: Eisenoxyd wird bei 330° durch Wasserstoff zum Oxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , reduziert; die Reaktion kommt vollkommen zum Stillstand, wenn diese Zusammensetzung erreicht ist. Auch bei 350° wird kein anderes Ergebnis innerhalb von einer Stunde erzielt. Bei 440° wird in 6 Stunden pyrophorisches Eisenoxydul gebildet, und erst 36-stündige Einwirkung bei dieser Temperatur führt zur Bildung von metallischem Eisen. In einer zweiten ausführlichen Arbeit<sup>2)</sup> werden diese Beobachtungen bestätigt und durch die weiteren Angaben ergänzt, daß beim Überleiten von Wasserstoff oder Kohlenoxyd bei 420° reines Oxyduloxyd und bei 500° reines Oxydul gebildet wird. Glaser bestätigt in seiner Arbeit über die Reduktion von Metalloxyden<sup>3)</sup> die Resultate Moissans, soweit die Isolierbarkeit der Zwischenstufen in Frage kommt, dagegen liegen hier die entsprechenden Temperaturen anders: bei 287—293° entsteht Oxyduloxyd, oberhalb 305° Oxydul und bei 370° metallisches Eisen. Freilich war auch anderes Material zur Anwendung gelangt, nämlich durch schwaches Glühen des Hydroxyds hergestelltes Oxyd, während Moissan mit calciniertem Oxalat gearbeitet hatte. Im Widerspruch mit den eben wiedergegebenen Resultaten steht die Angabe von Siewert, nach der die Reaktion zwischen 280° und 300° zum Oxyduloxyd und bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers zum metallischen Eisen führt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Compt. rend. **84**, 1298 [1877].

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [5] **21**, 202 ff. [1380].

<sup>3)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. **36**, 21 [1903].

<sup>4)</sup> Jahresber. **1864**, 265. Weitere Angaben vergl. Dammers Handbuch III, 288 ff.

Bei der Bestimmtheit, mit der die Daten angegeben sind, sollte man annehmen, daß es sich um durchaus reproduzierbare Versuche handle. Da ich für einige Zwecke reines Oxydul brauchte, versuchte ich, auf dem Wege der direkten Reduktion dasselbe herzustellen. Meine Beobachtungen wichen jedoch so sehr von den Angaben der Literatur ab, daß ich den Verlauf der Reaktion noch einmal genau nachprüfte. Es galt zweierlei zu bestimmen, zunächst die Temperatur, bei der bei verschiedenen hergestellten Eisenoxyden die Reaktion merkbar zu werden beginnt, und ferner das Temperaturintervall, das zur Herstellung bestimmter Zwischenstufen einzuhalten ist.

Ich bediente mich im allgemeinen der von Glaser angegebenen Versuchsanordnung. Die Substanz befand sich in einem kleinen Porzellanschiffchen und wurde in einer Röhre erhitzt. Da man jedoch die Substanz erst nach völligem Erkalten an die Luft bringen kann, eignen sich die gewöhnlichen Widerstandsöfen wegen ihrer geringen Abkühlungsgeschwindigkeit nicht mehr, sobald ganze Versuchsreihen durchzuführen sind. Ich stellte nun für diesen Zweck einen kleinen Widerstandsöfen her, den ich kurz beschreiben will<sup>1)</sup>.

Um ein Rohr aus Jenaer Glas von etwa 1.5 cm Weite und 50 cm Länge wird ein 2 cm breiter Ring aus dünner Asbestpappe gelegt und mit einigen Windungen aus dünnem Nickeldraht festgewickelt. Die Asbestlage soll nur das Zusammenlöten des Drahtes ermöglichen. Ist so das Ende desselben befestigt, wickelt man langsam auf dem Glase selbst in der Weise weiter, daß der Draht durch eine Flamme durchgeführt und heiß auf das Glas gelangt. Der Abstand zwischen den einzelnen Windungen beträgt etwa 1—2 mm; durch das heiße Auftragen wird ein Rutschen derselben vermieden. Am anderen Ende des Rohres wird der Draht in derselben Weise befestigt, wie sie oben angegeben ist. Schließlich schiebt man über das Heizrohr ein etwas weiteres kürzeres Rohr, so daß die Lötstellen freibleiben und befestigt es mit Asbest, damit beide Rohre sich nirgends berühren. Hierbei ist aber der gebräuchliche Wärmeschutz mit Asbest durch den an sich weniger wirksamen Luftmantel ersetzt; dies bringt jedoch den Vorteil, daß der Wärmefluß und das Temperaturgleichgewicht sich viel rascher einstellen als bei besserer Isolierung. Der Ofen läßt sich innerhalb von  $\frac{1}{4}$  Stunde auf 400—500° bringen, und es läßt sich bei einiger Erfahrung in wenigen Minuten bei jeder beliebigen Temperatur Konstanz erzielen, die bei gleichmäßiger Stromquelle stundenlang aufrecht erhalten bleibt. Die Abkühlung auf Zimmertemperatur vollzieht sich in einer halben Stunde. Ein weiterer Vorteil besteht in der vollkommenen Durchsichtigkeit des Ofens, die es auch ermöglicht, das Thermometer der ganzen Länge nach darin unterzubringen und zugleich die Reaktion mit dem Auge zu verfolgen. Der Stromverbrauch beträgt 3—4 Ampere bei 40—50 Volt. Diese Heizvorrichtung für nicht zu hohe Temperaturen wird

<sup>1)</sup> Ich habe ihn in der Literatur nicht auffinden können; es ist jedoch nicht unmöglich, daß er an irgend einer Stelle schon beschrieben ist.

sich auch für manche anderen chemischen Zwecke eignen, zur Trocknung, für Reduktionen nach Sabatier usw.

Der Wasserstoff wurde in der üblichen Weise gereinigt (Permanganat, Alkali, konzentrierte Schwefelsäure). Die Substanz befand sich in einem kleinen Porzellanschiffchen und wurde so weit in den Ofen hineingeschoben, daß der Wasserstoff erst etwa 25 cm weit die erhitzte Röhre passieren mußte, ehe er zur Substanz gelangte. Wie ich feststellte, war er hier ebenfalls auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Die Quecksilberkugel des Thermometers befand sich dicht neben dem Schiffchen.

Als Material diente Eisenoxyd aus Hydroxyd und aus Oxalat, ferner Eisenglanz und magnetisches Eisenoxyd. Angewandt wurden jedesmal 0.2 g und als »Reduktionstemperatur« diejenige betrachtet, bei der die Gewichtsabnahme in 20 Minuten 0.002 g betrug. Zuerst verwandte ich nach dem Vorgange von Glaser als Reagens auf Wasser blaues, wasserfreies Kobaltchlorid, das sich bei Beginn der Reduktion violett färbt. Diese Methode ist jedoch so unzuverlässig, daß ich bald von ihr abging.

Es ergaben sich so folgende Temperaturen für den Reduktionsbeginn.

Eisenoxyd aus Oxalat auf	800 <sup>o</sup>	erhitzt:	280—290 <sup>o</sup>
» » » »	1000 <sup>o</sup>	» :	290 <sup>o</sup>
» » » »	1200 <sup>o</sup>	» :	330—350 <sup>o</sup>
» » Hydroxyd »	400 <sup>o</sup>	» :	280 <sup>o</sup>
» » » »	850 <sup>o</sup>	» :	280—290 <sup>o</sup>
» » » »	950 <sup>o</sup>	» :	330 <sup>o</sup>
» » » »	1200 <sup>o</sup>	» :	330—350 <sup>o</sup>
Magnetisches Eisenoxyd	400 <sup>o</sup>	» :	280 <sup>o</sup>
(aus gefälltem Oxyduloxyd)			
Eisenglanz	—	—	330—350 <sup>o</sup> .

Moissan findet für Eisenoxyd aus Oxalat 330<sup>o</sup>, obschon es nicht auf hohe Temperaturen erhitzt worden war. Der Unterschied ist auf die abweichende Versuchsanordnung zurückzuführen (vergl. weiter unten).

Es läßt sich also nicht verkennen, daß die Reduzierbarkeit der Eisenoxyde in hohem Maße von der Temperatur abhängig ist, der sie bei der Vorbehandlung ausgesetzt worden sind. Am charakteristischsten ist die plötzlich auftretende größere Widerstandsfähigkeit, die das entwässerte Hydroxyd durch Erhitzen über 900<sup>o</sup> erlangt. Nach Wöhler und Condrea<sup>1)</sup> ist die Farbe der Eisenoxyde nur auf die größere oder feinere Verteilung zurückzuführen. Das ist nach einer Reihe von Versuchen, die ich über die Farbe des magnetischen Eisenoxyses ausgeführt habe, ganz unzweifelhaft richtig. Es scheint jedoch,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1908, 481.

als ob neben dieser kontinuierlich erfolgenden Kornvergrößerung bei 900° noch eine chemische Umwandlung vor sich ginge, welche die plötzlich verminderte Reduzierbarkeit bewirkt. Le Chatelier hat ebenfalls 2 Modifikationen des Eisenoxyds festgestellt, die verschiedene Bildungswärme besitzen. Die Temperatur, bei der diese Umwandlung vor sich geht, schätzt er auf 800—900°. Möglicherweise hängt hier in der Tat die verminderte Reduzierbarkeit mit dem Modifikationswechsel zusammen.

Das Eisenoxyd aus Oxalat zeigt ein etwas abweichendes Verhalten. Bei ihm tritt das analoge Phänomen erst oberhalb von 1000° ein. In beiden Fällen ist jedoch dann die Reduzierbarkeit die gleiche wie bei fein gepulvertem Eisenglanz, den man wohl als die stabile Modifikation betrachten kann. Zu bindenden Schlüssen läßt sich die Reaktion nicht verwerten, da bei dem heterogenen System unkontrollierbare Einflüsse die Experimentaldaten entstellen können. Mehr ist hier von dem Studium vollständiger Gleichgewichte zu erhoffen, wie sie von Schenck und seinen Schülern bearbeitet worden sind.

Diese unkontrollierbaren Einflüsse treten besonders in den Vordergrund, wenn es sich darum handelt, bestimmte, sauerstoffärmere Oxyde in reinem Zustande zu erhalten. Es ist mir das trotz aller Mühe nie gelungen. Die Reduktion verläuft nämlich keineswegs in der ganzen Masse mit gleicher Geschwindigkeit, sondern es sind immer Teilchen vorhanden, die der Wasserstoff aus irgend welchen Gründen früher angreift als die übrige Masse. Ferner schreitet die Reaktion hauptsächlich da weiter fort, wo sie einmal begonnen hat. Aus diesen Gründen entspricht die Gesamtzusammensetzung keineswegs dem Reduktionsgrad, der an den bereits veränderten Stellen vorhanden ist, und man erhält leicht Präparate, in denen alle möglichen Reduktionsstufen, vom unveränderten roten Oxyde bis zum metallischen Eisen neben einander gelagert sind. Ich arbeitete zunächst mit kleinen, 3 cm langen Porzellanschiffchen und nahm nicht mehr als 0.3 g Substanz. Trotz der vollkommen gleichmäßigen Temperatur innerhalb der Heizröhre wirkte der Wasserstoff zunächst im hinteren Ende des Schiffchens, und von hier breitete sich die Reaktion langsam in der Masse aus. Der Einwurf, daß das Gas noch nicht genügend erwärmt gewesen sei, ist kaum stichhaltig, da die kurze Strecke des Schiffchens gegen die lange erhitze Röhre nicht in Betracht kommt. Daß zunächst sauerstoffärmere Oxyde entstehen, ist unzweifelhaft. Denn in den Anfangsstadien der Reaktion erhielt ich oft Produkte, welche kein Metall enthielten; sobald aber die Gesamtzusammensetzung der Formel  $Fe_3O_4$  entsprach, konnte mit wenigen Ausnahmen metallisches Eisen durch Wasserstoff-Entwicklung beim Übergießen mit Säuren fest-

gestellt werden. Einige Versuche mögen hier zahlenmäßig wiedergegeben werden:

Material: Eisenoxyd aus Oxalat, leicht reduzierbar.

0.2493 g Sbst.  $1\frac{1}{2}$  Stdn. bei  $280^{\circ}$ . Abnahme 3.12% (für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ber. 3.3%). Das Produkt enthielt noch unangegriffenes Oxyd und entwickelte mit Säuren ziemlich viel Wasserstoff.

0.2305 g Sbst. 3 Stdn. bei  $280^{\circ}$ . Abnahme 6.4%, ebenfalls starker Eisengehalt.

Das Metall trat schon bei Beginn der Reaktion auf, sobald schwer reduzierbare Oxyde zur Anwendung kamen.

Eisenoxyd aus Hydroxyd, auf  $1200^{\circ}$  erhitzt:

0.312 g Sbst.  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $335^{\circ}$ . Abnahme 1%. Hier waren bereits erhebliche Mengen Eisen vorhanden.

Ich versuchte nun, das Metall quantitativ zu bestimmen. Das Oxyd wurde nach der Reduktion mit einer Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt unter Erwärmen mehrere Stunden geschüttelt; danach wurde abfiltriert und die Lösung analysiert. Angew. 0.189 g krystallisiertes und fein gepulvertes Eisenoxyd,  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $335^{\circ}$  reduziert. Abnahme 5.3%. (Gesamtzusammensetzung also zwischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{FeO}$ ). Die Menge des ausgefallenen Kupfers entsprach 0.001 g Eisen. Die Umsetzung war jedoch nicht quantitativ gewesen: durch die Wasserstoff-Entwicklung beim Ansäuern ließen sich weitere Mengen Eisen nachweisen.

Dasselbe zeigte folgender Versuch:

0.1990 g Oxyd (aus Oxalat), 2 Stdn. bei  $300^{\circ}$  reduziert. Gew.-Abnahme 10% (es entsprach also genau der Zusammensetzung  $\text{FeO}$ ). Ausgefällt 0.0053 g Cu, entsprechend 0.0047 g Fe. Beim Ansäuern erfolgte auch hier noch starke Wasserstoff-Entwicklung. Es war also nicht möglich, alles Eisen mit Kupfersulfat in Lösung zu bringen. Kochen ist nicht angängig, da frisch reduziertes Eisen schon mit heißem Wasser Wasserstoff entwickelt. Weitere Versuche zur Bestimmung des Metalls machte ich nicht, da der Nachweis durch Wasserstoff-Entwicklung beim Ansäuern als genügend erschien.

Nachdem also das Arbeiten im elektrisch geheizten Ofen und mit Schiffchen zu negativen Resultaten geführt hatte, machte ich noch einige Versuche unter Anwendung der von Moissan angegebenen Anordnung. Hierbei befand sich das Oxyd (aus Oxalat) in einem U-Rohr, das durch ein Salpeterbad erhitzt wurde. Die Reduktion setzte jetzt in der Tat, übereinstimmend mit Moissans Angabe, erst bei  $330^{\circ}$  ein. Die Ursache liegt wohl nur an der Temperatur des Wasserstoffs, der nahezu kalt mit dem Oxyde in Berührung kommt.

Angew. 0.45 g Sbst., 1 Stunde bei  $340^{\circ}$  reduziert.

Gew.-Abnahme 5%. Beim Übergießen mit Säuren erfolgte auch hier starke Wasserstoff-Entwicklung.

Da ich also mit Wasserstoff keine Resultate erzielt hatte, versuchte ich Kohlenoxyd als Reduktionsmittel zu verwenden. Es wirkte der Theorie entsprechend bei diesen niedrigen Temperaturen

stärker als Wasserstoff, nämlich schon bei 240°. Moissan hat bei seinen Versuchen folgende recht hohe Temperaturen angewandt: Zur Darstellung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  420°, von  $\text{FeO}$  über 500°. Bei der Wiederholung dieser Versuche erhielt ich stets kohlehaltige Produkte. Kohlenoxyd zerfällt bei Gegenwart von metallischem Eisen in Kohle und Kohlendioxyd, und der Katalysator ließ sich auch beim Erwärmen mit Säuren nachweisen. Das entstandene Eisen zeigte jedoch Eigenschaften, die von denen des gewöhnlichen *Ferrum reductum* erheblich abwichen. Es löste sich verhältnismäßig schwer und entwickelte ein stark kohlenwasserstoffhaltiges Gas. Beide Eigenschaften deuten darauf hin, daß hier ein carburiertes Eisen, vielleicht Zementit, vorliegt, den man ja auch durch Rückstandsanalyse aus dem Eisen hat isolieren können. Es stimmt das auch mit den Beobachtungen überein, die Schenck, Semiller und Falcke<sup>1)</sup> bei ihren Studien über die Reduktion bei Eisenoxyden gemacht haben.

Nach meinen Versuchen kann ich also das Verfahren, reine Zwischenoxyde des Eisens durch direkte Reduktion des Oxyds darzustellen, nicht als ratsam bezeichnen. Die Reduktionsgeschwindigkeit ist nicht nur sehr abhängig von der Vorbehandlung des Ausgangsmaterials, sondern es scheint auch, als ob rein äußere Einflüsse, wie z. B. die Gestaltung der Oberfläche bei den einzelnen Partikeln, weit wirksamer sind als die Differenzen in den Sauerstoffdrucken der Zwischenoxyde. Schließlich möchte ich noch auf die Tatsache hinweisen, daß der Magneteisenstein selten die Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  besitzt, sondern daß er meist mehr oder weniger  $\text{FeO}$  enthält, ohne deshalb seine Krystallgestalt zu ändern. Liegt aber Mischkrystallbildung vor, so kann man in der Kurve der Sauerstoffdrucke bei der Verbindung höchstens einen Knick, nicht aber einen Sprung erwarten. Fraglich ist es, ob man die Eigenschaft der krystallisierten Substanz auf die Reduktionsprodukte des Eisenoxyds anwenden kann, deren Eigenschaften noch recht unbekannt sind. Gegen das Vorhandensein einer vollständigen Mischungsreihe sprechen die Beobachtungen, die am System  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  gemacht worden sind<sup>2)</sup>; das System ist anscheinend unvariant, setzt also zwei verschiedene Oxydphasen voraus. Man muß auch berücksichtigen, daß außer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  noch andere Zwischenstufen vorhanden sind, z. B.  $4\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>3)</sup>. Jedenfalls kann man das Kapitel von den Zwischenoxyden des Eisens noch nicht als abgeschlossen betrachten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 1711 [1907].

<sup>2)</sup> Schenck, Semiller und Falcke, l. c. 1713.

<sup>3)</sup> Vergl. Hauser, diese Berichte **40**, 1958 [1907].

Ein Weg zur Darstellung reiner Produkte liegt vielleicht in einer sorgfältigeren Abstimmung des Reduktionsmittels. Bei Anwendung von reinem Wasserstoff oder Kohlenoxyd setzt man den Partialdruck des Sauerstoffs und der gasförmigen Oxydationsprodukte gleich null, so daß die Umkehrung der Reaktion an Stellen, wo sie zu weit gegangen ist, nicht erfolgen kann.

Charlottenburg. Metallhüttenmännisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

**666. Siegfried Hilpert und Ernst Kohlmeier:  
Über Calciumferrite.**

(Eingegangen am 23. November 1909.)

Die Spinelle treten im allgemeinen neben der großen Gruppe der Silicate etwas in den Hintergrund; und doch ist trotz der relativ kleinen Zahl ihrer Vertreter die Kenntnis dieser Reihe für die Mineralsynthese von großer Wichtigkeit. Denn die dreiwertigen Oxyde, unter ihnen vor allem die Tonerde, bilden neben den einfachen Verbindungstypen  $\text{MeO}$ ,  $\text{Me}_2\text{O}_3$  noch zahlreiche Komplexe mit Kieselsäure und Silicaten, wobei es heute noch durchaus ungeklärt ist, ob die Kieselsäure auch dem dreiwertigen Oxyd gegenüber als Säure auftritt, sobald noch andere Basen vorhanden sind. Zu dieser Gattung von Verbindungen gehören neben vielen Mineralien auch technisch wichtige Tonerde-Kieselsäure-Komplexe, wie die Hochofenschlacken. Hier ist die Frage nach der Funktion der Tonerde sogar von großer praktischer Bedeutung, nämlich für die Basizitätsberechnung der Schlacke<sup>1)</sup>. Für ein systematisches Studium dieser ternären Systeme ist eine genaue Kenntnis der Spinell-Reihe eine notwendige Vorbedingung, und es hätte hier, auch unter den Gesichtspunkten der Mineralsynthese, wohl am nächsten gelegen, die Calciumaluminat zu bearbeiten. Es waren jedoch verschiedene Gründe, die uns bewogen, statt deren die Calciumferrite zu wählen. Zunächst hofften wir, in rein physikalischer Hinsicht bezüglich der Leitfähigkeit und des Magnetismus neue Gesetzmäßigkeiten aufzufinden. Sodann schienen uns die Ferrite in ihrer technischen Bedeutung zumal für hüttenmännische Prozesse noch nicht genügend gewürdigt. Schließlich glaubten wir auf Grund einiger Literaturdaten, daß wir hier relativ niedrige Schmelzpunkte finden würden, eine Hoffnung, die sich später als recht trügerisch erwies.

<sup>1)</sup> Vergl. Mathesius, Stahl und Eisen 1908, 1121.