

714. Siegfried Hilpert: Über die Sauerstoff-Abgabe des Eisenoxyds bei hohen Temperaturen.

(Eingegangen am 13. Dezember 1909.)

Daß Eisenoxyd bei hoher Temperatur Sauerstoff verliert, ist seit langem bekannt. Genauere Angaben über die dabei entstehenden Oxyduloxyde machte zuerst Wüst auf Grund der experimentellen Untersuchungen eines Mitarbeiters ¹⁾. Danach sollen entstehen bei 1050° FeO, Fe₂O₃, bei 1100° 2 FeO, Fe₂O₃ und bei 1200° 3 FeO, Fe₂O₃. Diese Temperaturen sind entschieden weitaus zu niedrig. Auf manometrischem Wege fand Walden ²⁾, daß bei 1350° der Sauerstoffdruck über dem Eisenoxyd den der Atmosphäre erreicht.

Ich hatte schon vor dem Erscheinen der Waldenschen Arbeit eine Reihe von Versuchen über denselben Gegenstand ausgeführt, deren Endergebnis in gewisser Hinsicht negativ war: es gelang mir nämlich nicht die Temperaturen festzulegen, bei denen die Sauerstoffension des Eisenoxyds die Höhe von 760 oder 170 mm erreicht. Die Schwierigkeiten, die sich einstellten, waren ähnlicher Art, wie sie Le Chatelier bei der Untersuchung des Calciumcarbonats zu überwinden hatte. Die Resultate variierten außerordentlich, je nach Herstellung und Vorbehandlung des Materials. Bei der Untersuchung benutzte ich die kinetische Methode, indem ich das Eisenoxyd (in Mengen von 0.2—0.3 g) im Heraeus-Ofen in Luft oder Sauerstoff erhitze. Die Oxydulbildung wurde durch Wägung und Titration bestimmt. Es ergab sich, daß die Bildung von Oxydul stets eintrat, sobald Temperaturen über 1200° erreicht wurden. Dabei war aber vielstündiges Erhitzen notwendig, da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering ist. Das Eisenoxyd, namentlich das aus Hydroxyd hergestellte, sinterte bei 1200° zu einer harten und kompakten Masse zusammen, die nur noch relativ geringe Oberfläche besaß. Versuche, diesen Übelstand durch Einmischen von Platinmohr zu beheben, hatten keinen wesentlichen Erfolg. Wie sehr sogar die Art des Erhitzens von Einfluß war, zeigt folgender Versuch: Eisenoxyd aus Hydroxyd mit 2% Wassergehalt wurde innerhalb von 4 Stunden langsam auf 1250° und dann noch weitere 6 Stunden auf diese Temperatur erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug 2.8%, es war also schon Oxydulbildung eingetreten. Als dasselbe wasserhaltige Material rasch auf 1250° erhitzt wurde, trat bei sonst gleicher Behandlung fast keine Oxydulbildung ein. Ich habe den Versuch von

¹⁾ Metallurgie 1908, 11.

²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 30, 1350 [1908].

anderen kontrollieren lassen, die das Resultat bestätigten. Im allgemeinen stieg der Oxydulgehalt an der Luft unter 1300° nicht über 5%, es trat dann Gewichtskonstanz ein. Erst über 1350° erfolgte dann die weitere Sauerstoffabgabe. Ebenso zeigte auch Calcium-metaferrit beim langdauernden Schmelzen zwischen 1200° und 1300° einen langsam steigenden Oxydulgehalt, wie ich zusammen mit Kohlmeyer konstatierte.

Wie langsam die Sauerstoff-Entwicklung mit der Temperatur ansteigt, konnte bei den Versuchen über den Schmelzpunkt des Eisenoxys beobachtet werden¹⁾. Trotzdem dabei die Substanz auf 1600° erhitzt wurde, stieg der Oxydulgehalt nur von 2.95 auf 3.1 %. Hofmann und Mostowitsch konnten bei 1500° nach viertelstündigem Erhitzen nur sehr geringe Gewichtsverluste nachweisen²⁾.

Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit, sowie die übrigen Schwierigkeiten müssen wohl berücksichtigt werden, wenn der Beginn der Dissoziation festgestellt und zu Rechnungen auf Grund des von Nernst aufgestellten Wärmetheorems benutzt werden soll. Es ist das in letzter Zeit mehrfach geschehen, wobei sich herausgestellt hat, daß zwischen Theorie und Experiment bei schwer dissoziierenden Oxyden erhebliche Differenzen vorhanden sind. Zunächst ist dazu zu bemerken, daß die von Nernst gegebenen Gleichungen ohne weiteres hier nicht angewandt werden können, da die bei hohen Temperaturen fast überall vorhandene Mischkrystallbildung das Einbeziehen der Lösungswärme verlangt. Beim Eisenoxyd sind die Differenzen sogar sehr beträchtlich. Biltz³⁾ berechnet unter Zugrundelegung der von Walden gemessenen Sauerstoffension für die Gleichung $6\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 - 67.5 \text{ Cal.}$ als Wärmetönung, während Le Chatelier auf calorimetrischem Wege 88.8 Cal. fand. Sollte letztere Messung wirklich so fehlerhaft sein? Der Grund für den Unterschied liegt hier abgesehen von der Mischkrystallbildung darin, daß die Reaktionsgleichung wahrscheinlich falsch ist. Wie ich mit Kohlmeyer nachgewiesen habe, bildet Eisenoxyd mit Calciumoxyd sicher eine Verbindung von der Formel $2\text{CaO}, 3\text{Fe}_2\text{O}_3$, möglicherweise noch die Verbindung $\text{CaO}, 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁴⁾. Es liegt gar kein Grund vor, daß das Eisenoxyd dem Oxydul gegenüber als anderswertige Säure auftreten soll, als es beim Kalk der Fall ist. Zudem ist die Verbindung $2\text{FeO}, 3\text{Fe}_2\text{O}_3$, wenn auch aus wäßriger Lösung, dargestellt worden⁵⁾. Dadurch wird der

¹⁾ Hilpert und Kohlmeyer, diese Berichte **42**, 4589 [1909].

²⁾ Bull. Amer. Inst. Min. Eng. **1909**, 68.

³⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **67**, 571 [1909].

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 4586 [1909].

⁵⁾ Kaufmann, Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 738 [1901].

niedrigere Wert für die Wärmetönung durchaus verständlich; er liegt wohl noch niedriger, da die von Walden gemessene Tension wahrscheinlich zu niedrig ist¹⁾. Man kann aber auf Grund geringer Übereinstimmung weder gegen das Wärmetheorem, noch auch ohne weiteres gegen die calorimetrischen Daten Einwände erheben. Es wäre sogar verwunderlich, wenn die auf Grund falscher Voraussetzungen berechneten Zahlen mit dem Experiment übereinstimmten. Im übrigen dürften auch wohl die schwer dissozierbaren und hochschmelzenden Oxyde ein recht ungünstiges Arbeitsgebiet darbieten, wenn die genaue Prüfung einer Theorie in Frage kommt.

Charlottenburg, Technische Hochschule.

715. K. Auwers: Umwandlung von Pulegon in Menthene.

(Eingegangen am 14. Dezember 1909.)

Die Regel, daß mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einem System »aktiver« konjugierter Doppelbindungen sich leicht partiell reduzieren lassen, gilt bekanntlich im allgemeinen für die acyclischen Verbindungen und die Glieder der Styrol-Reihe, nicht aber für Substanzen, deren Doppelbindungen in einem Ring liegen oder an diesen semicyclisch gebunden sind. Nur durch wiederholte Behandlung mit siedendem Amylalkohol und Natrium hat man in einzelnen Fällen die Reduktion von Cyclohexadienen mit konjugierten Doppelbindungen zu einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen erzwingen können²⁾.

Auch die Halogenderivate mancher derartiger Cyclohexadiene haben sich unter Anwendung verschiedener Mittel zu den Stammsubstanzen reduzieren lassen, ohne daß gleichzeitig eine Anlagerung von Wasserstoff stattfand. Erwähnt sei besonders, daß sich nach

¹⁾ Bessere Übereinstimmung ergibt sich mit der von mir angenommenen niedrigeren Dissoziations-temperatur bei dem Vergleich mit den von Jüptner (Zur Theorie der Eisenhüttenprozesse, Stuttgart 1907, S. 7 u. 14) ebenfalls auf Grund des Nernstschen Theorems berechneten Zahlen. Leider hat jedoch Jüptner dieser ganzen Zahlenreihe die Gleichung $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ zugrunde gelegt, wodurch seine sämtlichen diesbezüglichen Rechnungen illusorisch geworden sind.

²⁾ Vergl. z. B. Semmler: Reduktion des Phellandrens (diese Berichte 36, 1035 [1903]) und des Carvenens (diese Berichte 42, 526 [1909]); Rupe und Liechtenhan: Reduktion eines Menthatriens (diese Berichte 39, 1121 [1906]).