

von unverändertem Alkohol und Wasserabspaltungsprodukt vorlag. Über Nacht schied das anfangs klare Öl Wassertropfen ab; ein Zeichen, daß die begonnene Zersetzung weitere Fortschritte gemacht hatte.

Bemerkt sei noch, daß alle gewöhnlichen Präparate des chlorhaltigen Alkohols, auch wenn sie sorgfältig durch Umkrystallisieren gereinigt worden waren, nach etwa 14 Tagen vollkommen zerflossen waren, während eine eingeschmolzene Probe des Alkohols, die bei einem jener Reduktionsversuche gewonnen wurde, noch jetzt, nach einem Vierteljahr, anscheinend unverändert ist.

Wir haben bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des gechlorten Alkohols gegen konzentrierte Schwefelsäure geprüft, um festzustellen, ob er die gleiche Umwandlung erleidet, wie einige homologe Verbindungen, die früher in dieser Richtung untersucht wurden. Dies ist der Fall, denn wenn man die tief rotviolette Lösung des Alkohols in eiskalter Schwefelsäure nach einigem Stehen in Wasser eingießt, tritt alsbald kräftiger Aldehydgeruch auf. Wasserdampf treibt ein Öl über, das ein Semicarbazon vom Schmp. 227° — bei langsamem Erhitzen — liefert. Bei der gleichen Temperatur schmilzt das Semicarbazon vom 1.3-Dimethyl-benzaldehyd-4¹⁾; auch wurde die Identität beider Präparate durch eine Mischprobe festgestellt.

Der chlorhaltige Alkohol wird also, ebenso wie sein Wasserabspaltungsprodukt, durch Schwefelsäure in diesen Xylylaldehyd verwandelt.

Greifswald, Chemisches Institut.

210. Siegfried Hilpert und Johannes Beyer: Über Eisenoxyduloxyde und Eisenoxydul.

(Eingegangen am 8. Mai 1911.)

Die Oxyde des Eisens sind in Anbetracht ihrer Wichtigkeit und Verbreitung noch keineswegs häufig Gegenstand rein chemischer Untersuchungen gewesen. Die neueren Forschungen haben vielmehr die physikalisch-chemische Richtung eingeschlagen. Man verfolgte die Änderung in Druck und Zusammensetzung von Gasphasen über den Oxyden, resp. ihren Gemischen mit Metallen, und setzte diese dabei als bekannt voraus. Die Annahme eines glatten Reaktionsverlaufes zwischen den Oxyden des Eisens und gasförmigen Reduktionsmitteln

¹⁾ A. 352, 284, 294 [1907].

ist wohl eine Folge der Untersuchungen von Moissan¹⁾, nach denen sich aus Eisenoxyd durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd in kurzer Zeit zunächst reines Oxyduloxyd (Fe_2O_4) und bei höherer Temperatur reines Oxydul darstellen läßt. Danach verlief diese Sauerstoff-Entziehung analog der Entwässerung krystallwasserhaltiger Salze in Stufen, und es müßten im Bodenkörper während der Reaktion stets zwei feste Phasen anwesend sein. Diese Angaben konnte der eine von uns nicht bestätigen²⁾. Es ergab sich, daß bei dieser Arbeitsweise keine reinen Produkte, sondern Gemische aller Stufen bis schließlich zum Eisen entstanden.

Ebenso zeigte eine sorgfältige Nachprüfung anderer Darstellungsvorschriften für Eisenoxydul, daß sie zu einem keineswegs reinen Produkt führen. Wir erhielten z. B. aus Ferrooxalat nach vorsichtiger Zersetzung im Vakuum stets ein Material, das durch Kohle, Metall und Oxyduloxyde verunreinigt war. Eine nochmalige systematische Bearbeitung der Reduktionsvorgänge bot also in chemisch-präparativer Hinsicht gewisses Interesse. Noch wichtiger war aber die Aufklärung der bisher noch unbekanntem Beziehungen zwischen Oxyduloxyd, Oxydul und Metall; denn sie bilden die chemische Grundlage für diejenigen Arbeiten, welche sich mit den Veränderungen von Gasphasen über den Metallen beschäftigen.

Daß die präparative Darstellung der niederen Oxydationsstufen mittels reinen Wasserstoffs oder Kohlenoxyds nicht zum Ziele führt, ist theoretisch leicht zu deuten. Da in diesem Falle die gasförmigen Oxydationsprodukte immer wieder entfernt werden, bleibt auch der Partialdruck des Sauerstoffs in der Gasphase ständig auf null, muß also auch stets kleiner sein als der Dissoziationsdruck der Oxyde.

Es erschien jedoch möglich, hier durch ein weniger radikales Reduktionsmittel zum Ziele zu kommen, das die Abstufung der Sauerstoffdrucke gestattet, und wir wählten als solches Gemische von Wasserstoff und Wasserdampf. Der Partialdruck des Sauerstoffs im Wasserdampf ist sicherlich bei Rotglut größer als der Dissoziationsdruck des Oxyduloxydes Fe_2O_4 , in das das Metall beim Behandeln mit Wasserdampf teilweise übergeführt wird. Durch die Beimengung von Wasserstoff läßt sich die Spaltung des Wasserdampfes beliebig zurückdrängen, und man kann so Gasgemische erzeugen, deren Sauerstoffpartialdruck jeder Stufe zwischen dem Oxyduloxyd (Fe_2O_4) und dem Metall entspricht. Nach diesem Verfahren hat bereits früher,

¹⁾ Eine eingehendere Besprechung der Literatur erfolgt erst am Schlusse der Arbeit.

²⁾ B. 42, 4575 [1909].

vor Moissan, Debray gearbeitet. Seine Resultate sind aber in experimenteller Hinsicht nicht ganz einwandfrei, da er die Abkühlung stets in dem zur Reduktion verwandten Gasgemisch vorgenommen und kein einziges seiner Produkte analysiert hat.

Apparatur und Arbeitsweise.

Die von uns verwandte Apparatur (vergl. Fig. 1) entspricht den chemisch-präparativen Gesichtspunkten, welche uns bei dieser Arbeit geleitet haben. Der in einem Kippschen Apparat entwickelte Wasserstoff passierte zur Reinigung zunächst eine Lösung von Permanganat und dann eine erhitzte Palladiumasbest-Capillare ans Quarz. Die Beimischung des Wasserdampfes geschah in einem Aggregat mehrerer Waschflaschen und eines großen Kaliapparates (Fig. 1a), die mit Wasser beschickt waren. Erwärmt wurde in

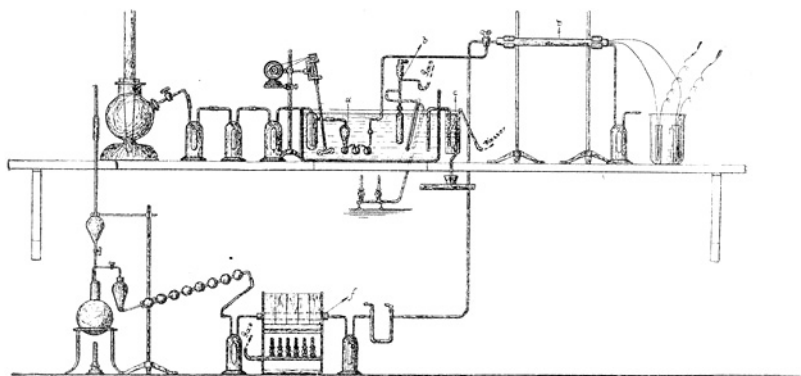


Fig. 1.

einem großen mit Wasser gefüllten Emailletopf, der mit einem Thermoregulator (*b*), Rührer und Niveaualter (*c*) versehen war. Das mit Wasserdampf beladene Gas strömte durch einen Dreiweghahn in den Ofen (*d*), der auf der anderen Seite durch eine mit verdünnter Schwefelsäure beschickte Waschflasche abgeschlossen war. Um die Kondensation von Wasserdampf zu verhindern, waren die Rohrleitungen vom Kaliapparat bis zum Ofen einschließlich des Hahns und die Ableitung mit elektrisch geheiztem Konstantdraht umwickelt. Die Temperatur wurde durch ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen.

Durch Umstellen des Dreiweghahns konnte der Ofen mit reinem Stickstoff gefüllt werden. Derselbe wurde entwickelt aus einer Lösung von Natriumnitrit und Ammoniumsulfat unter Zusatz von neutralem Chromat und passierte hinter einander eine schwefelsaure Dichromatlösung und eine Schicht glühenden Kupfers zur Entfernung von Stickoxyden und sodann Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd zur Trocknung.

Da die Reduktionsprodukte erst nach völligem Erkalten mit der Luft in Berührung gebracht werden durften, verwandten wir Nickel-drahtöfen, deren Asbestwicklungen beim Erkalten abgenommen werden konnten. Die Abkühlung von 1000° dauerte so nur etwa 1 Stunde.

Weiter erwies es sich als vorteilhaft, vor das Porzellanschiffchen mit Oxyd eine reduzierte Kupferspirale vorzulegen¹⁾, ohne die man meist ungleichmäßig zusammengesetzte Produkte erhält. Die Reduktion verläuft nämlich merkwürdigerweise sonst am raschesten stets am hinteren Ende des Schiffchens. Der Grund liegt möglicherweise darin, daß ein Gasgemisch auch bei langsamem Durchströmen einer Röhre die Temperatur derselben nur langsam annimmt.

Als Oxyd diente reines Eisenoxyd aus Oxalat. Angeheizt und abgekühlt wurde im Stickstoffstrom. Die Volumprocente Wasserdampf ließen sich leicht aus Barometerstand und Temperatur des Wasserbades berechnen. Wenn bei Dauerversuchen der Luftdruck schwankte, wurde die Wassertemperatur entsprechend reguliert. Angewandt wurden 1—6 g Oxyd. Die Versuchsdauer betrug 1—24 Stunden. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde durch Gewichtsabnahme, sowie durch Titration des Oxyduls und Gesamteisens festgestellt.

Versuchsergebnisse²⁾.

Die Versuche wurden so geleitet, daß für jede Ofentemperatur (von 300—1100° in Abständen von 50—100°) der Einfluß des Wassergehaltes im Gase und der Versuchsdauer ermittelt wurde. Die Zahl der Versuche betrug über 150.

Bei 300° und 400° erfolgte stets nach 2-stündiger Dauer die Bildung aller möglicher Stufen bis zum Metall, sobald weniger als 4 % Wasserdampf im Gase waren. Wurde dieser Gehalt erreicht oder überschritten, so entstand reines Fe_3O_4 in einer mit der Dauer der Einwirkung zunehmenden Menge. Daß sich hierbei keine oxydreichere Stufe bildete, zeigte das Verhalten der Reaktionsprodukte gegen heiße verdünnte Schwefelsäure, in der das Ausgangsmaterial nur schwer löslich war. Der rote Rückstand verschwand erst, wenn die gesamte Substanz die Zusammensetzung Fe_3O_4 erreicht hatte.

¹⁾ Die, wie besonders festgestellt wurde, von den reduzierenden resp. oxydierenden Gasen nicht angegriffen wurde.

²⁾ Die Wiedergabe der Einzelversuche soll im Zusammenhang mit einer analogen Arbeit über die Einwirkung von Kohlenoxyd-Kohlensäure-Gemischen an anderer Stelle erfolgen.

Aus den Versuchen ergibt sich eine einfache Darstellungsmethode für reines Fe_3O_4 , die bisher fehlte¹⁾: man reduziert Eisenoxyd bei 400° in einem Wasserstoffstrom, der vorher mehrere mit Wasser gefüllte und auf $30\text{--}50^\circ$ erwärmte Waschflaschen passiert hat. Vor das Oxyd wird zweckmäßig eine reduzierte Kupferspirale gelegt. Reaktionsdauer bei 10 g Substanz ca. 5 Stunden.

Die Reaktion machte hier bei der Zusammensetzung Fe_3O_4 vollkommen halt. Sobald aber versucht wurde, durch Verminderung des Wassergehalts oxydulreichere Produkte zu erhalten, entstand Metall, auch wenn die Gesamtzusammensetzung die Stufe Fe_3O_4 nur wenig überschritten hatte.

Die Darstellung des Fe_3O_4 bei 500° durchzuführen, ist nicht ratsam, da hier die Wassertemperatur mindestens 60° betragen muß. Dagegen gelang bei 500° die Herstellung eines Oxyduloxys mit 50% FeO (1 g Subst., 7 % H_2O , 2 Stunden). Verlängerung der Reaktionsdauer führte zu Metall.

Die Möglichkeit, oxydulreiche Produkte zu erhalten, nahm mit weiterer Steigerung der Temperatur und entsprechend des Wasserdampfgehalts zu. Bei 700° war die obere Grenze 85 % FeO (Wasserdampfgehalt 38 %); bei 800° 92 % FeO . Trotz der Steigerung der Reaktionstemperatur bis 1100° gelang jedoch die Darstellung eines völlig reinen Oxyduls nicht. Das reinste Produkt enthielt noch 1.5 % Fe_2O_3 . Es trat stets die Bildung von Metall ein, bevor die Gesamtzusammensetzung die Stufe des Oxyduls erreicht hatte.

Die Reaktionsgeschwindigkeit war trotz der hohen Temperatur in der Nähe des Gleichgewichts so gering, daß man nicht sicher sagen kann, welche Bodenkörper sich schließlich einstellen. Ein Gasgemisch, das nach 12 Stunden zu einem Oxyduloxys mit 80 % FeO führte, reduzierte nach 20 Stunden teilweise zu Metall, ohne daß zugleich die Oxydstufe vollständig verschwunden war. Zur präparativen Darstellung für reines Oxydul ist die Reduktionsmethode also nicht vorteilhaft, zumal bei hohen Temperaturen die Resultate nur bei großer Vorsicht reproduzierbar sind.

Wenn also auch dieses Ziel der Arbeit nicht vollkommen erreicht wurde, so lassen sich doch aus dem Verlauf der Reaktionen einige Schlüsse auf die Beziehungen zwischen den Oxyden des Eisens ziehen.

Treten keine festen Lösungen auf, so bleibt bei konstanter Temperatur während der Reduktion der Sauerstoffdruck gleich dem der

¹⁾ Die Untersuchung verschiedener käuflicher Präparate ergab in keinem Falle eine der Theorie entsprechende Zusammensetzung. In zwei Fällen wurde die Anwesenheit von Metall festgestellt.

sauerstoffreichsten Stufe, bis diese verbraucht ist, und erst dann sinkt er sprungweise herab. In diesem Falle ist es am leichtesten, die Reduktion zur präparativen Darstellung niederer Oxyde zu verwerten. Diesem Typus scheinen die Beziehungen zwischen Oxyd und Oxyduloxyd (Fe_2O_4) zu entsprechen, wenigstens bei niederen Temperaturen.

Bilden die Oxyde dagegen ein einphasiges System, so sinkt der Druck nur allmählich auf den der niederen Stufe herab¹⁾. Soll diese dabei präparativ dargestellt werden, so muß der Sauerstoffdruck im reduzierenden Gase nicht wesentlich kleiner oder gleich ihrer eigenen Tension sein. Einerseits ist es nun schwierig, mit Reduktionsmitteln diese zu treffen, und andererseits schreitet die Reaktion in der Nähe des Gleichgewichtes nur sehr langsam vorwärts. Beide Umstände wirken zusammen, um die präparative Ausnutzung der Reaktion zu erschweren oder unmöglich zu machen. Das Verhalten des Eisenoxyduls bei der Reaktion entspricht diesem Typus, und es ist zunächst wahrscheinlich, daß das Oxydul mit Oxyduloxyden feste Lösungen bildet, wobei eine Mischungslücke nicht ausgeschlossen ist. Ob außer dem Oxyduloxyd Fe_2O_4 noch andere Verbindungen vorhanden sind, darüber läßt sich aus unseren Versuchen nichts Bestimmtes entnehmen. Ist es der Fall, so weichen sie in ihrem Verhalten vom Eisenoxydul kaum ab.

Oxydationsversuche.

Da die Versuche, Eisenoxydul durch Reduktion darzustellen, nicht sicher zum Ziele führten, gingen wir von der anderen Seite aus und oxydierten Ferrum reductum durch Gemische von Wasserstoff und Wasserdampf. Das Eisen wurde dabei nur sehr schwer angegriffen, und die Reaktion führte, wenn sie an einigen Punkten einmal eingesetzt hatte, an diesen sofort zu Oxyduloxyden unbestimmbarer Zusammensetzung. Selbst bei Anwendung von reinem Wasserdampf ließ sich bei vielstündiger Einwirkung nicht alles Metall oxydieren. Die Methode der Oxydation erwies sich also als noch weit weniger präparativ brauchbar, als die der Reduktion.

Eigenschaften der erhaltenen Oxyde.

Die Oxyduloxyde bis zum Oxydul glichen sich äußerlich vollkommen; es waren tiefschwarze Pulver, die keine krystallinische Struktur erkennen ließen. Die Löslichkeit in Säuren nahm mit steigendem Oxydulgehalt zu.

¹⁾ Vergl. die Arbeiten von Wöhler über die Dissoziation des Kupferoxydes. Z. El. El. 12. 781 [1906]; 15, 34 [1909].

Einen merkwürdigen Gang zeigten die spezifischen Gewichte. Eisenoxyd und Fe_2O_3 hatten, wie auch in der Literatur angegeben ist, das gleiche spezifische Gewicht, nämlich 5.1. Dann aber stieg es mit der Sauerstoff-Entziehung geradlinig an bis zum Eisen, so daß es sich in diesem Gebiet nahezu nach der Mischungsregel berechnen ließ. Das spezifische Gewicht des fast reinen Oxyduls lag bei 5.9.

Über den Aufbau der Oxyduloxyde ließen diese Daten nichts Besonderes entnehmen. Es hätte als ausgeschlossen gelten können, hier weitere Einblicke zu gewinnen, wenn nicht die magnetischen Eigenschaften, die sich schon früher in dieser Gruppe als Pfadfinder erwiesen haben¹⁾, bestimmte Hinweise gegeben hätten. Die Magnetisierbarkeit nahm nämlich mit steigendem Oxydulgehalt derart ab, daß sie zwischen 80 und 90 % FeO fast unmerkbar wurde. Bei den Versuchen, diese Abnahme quantitativ zu bestimmen, mußten wir von vornherein mit der Tatsache rechnen, daß die Ermittlung der Magnetisierbarkeit in absoluten Werten bei ferromagnetischen Pulvern theoretisch unmöglich ist. So läßt sich z. B. Eisenpulver selbst bei den höchsten Drucken niemals so pressen, daß auch nur annähernd die Magnetisierbarkeit und Permeabilität des massiven Metalls erreicht würde. Es findet stets eine Unterteilung durch Luftspalte und daher eine Streuung der Kraftlinien statt, so daß der Körper magnetisch inhomogen ist. Wir standen nun vor der Frage, wie wenigstens vergleichende Messungen am besten auszuführen sind. Zunächst liegt der Gedanke, die pulverigen Materialien zu Stäben zu pressen, um so dem idealen homogenen Körper näher zu kommen. Die folgenden Überlegungen lassen dies jedoch als nicht zweckmäßig erscheinen. Die Permeabilität und Magnetisierbarkeit der Gesamtmasse hängt nicht allein ab von der Wirkung der einzelnen Teilchen für sich, sondern vor allem von ihrer Wechselwirkung unter einander ab, die durch das Coulombsche Gesetz bestimmt ist. Wenn man nun die Partikel stark komprimiert, so wird bei ihrer geringen Entfernung von einander auch die kleinste Variation des Druckes sich prozentual sehr stark bemerkbar machen. Es ist dazu noch äußerst schwierig, Pulver mit der großen inneren Reibung der Eisenoxyde ganz gleich und homogen zu pressen. Umgekehrt kann bei lockeren Pulvern die durchschnittliche Entfernung zwischen den einzelnen Partikeln so groß werden, daß kleine Veränderungen kaum noch bemerkbar werden. Dann ist die Magnetisierbarkeit des Gesamtpulvers nur noch von der Menge der (gleichförmig gedachten) Partikel in der Volumeneinheit abhängig, und zwar als eine lineare Funktion derselben. Der Versuch zeigte in der Tat, daß bei einer bestimmten Menge Fe_2O_3 die magne-

¹⁾ B. 42, 2248 [1909].

tische Induktion (für ein äußeres Feld von 150 cgs-Einheiten) umgekehrt proportional dem eingenommenen Volumen war, wenn in lockeren Pulvern untersucht wurde.

Die Vergleichsbestimmungen wurden auf ballistischem Wege durchgeführt. Fig. 2 gibt das Schaltungsschema. Zur Erzeugung des Feldes diente die Spule *a*, die durch eine Wippe mit Ampere-meter und Stromquelle verbunden war. Die Sekundärspule befand sich im Innern der Primärspule (in der Figur daneben gezeichnet) und war durch einen Stöpselrheostaten mit einem ballistischen Spiegelgalvanometer verbunden. Durch Kommutieren des Stromes in der äußeren Spule wird im Sekundärkreis ein Stromstoß induziert, dessen Intensität am Spiegelgalvanometer abgelesen werden kann. Befindet sich im Inneren der Sekundärspule ein ferromagnetisches Material, so erfährt der Stromstoß eine der Magnetisierungsintensität desselben proportionale Verstärkung, die zahlenmäßig durch Subtraktion erhalten wird. Diese Anordnung gibt natürlich ohne weitere Berechnungen nur eine der Magnetisierungsintensität proportionale Größe, die jedoch für Vergleichszwecke völlig genügt.

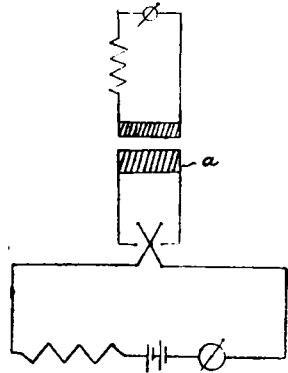
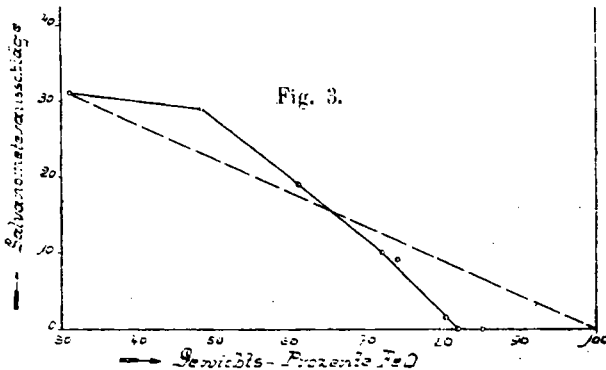


Fig. 2.

Zur Messung gelangten jedesmal 5 g Substanz, die in einem Gläschen auf dasselbe Volumen aufgefüllt und in das Innere der Spule gebracht wurden. Verglichen wurde bei einer Feldstärke von $H = 150$ cgs. Die erhaltenen Ausschläge sind in der Tabelle 1 enthalten und in Fig. 3 als Funktion des Oxydulgehaltes graphisch aufgetragen.

Tabelle 1.

% FeO	31.03	48.5	61.1	72.1	74.2	80.3	82.1	85.2
Ausschläge am Galvanometer	31	29	19	10	9	1.5	0	0



Es ergibt sich daraus, daß die Magnetisierbarkeit bis zu einem Gehalt von 66% FeO konstant bleibt, dann geradlinig sinkt, um die Abszisse bei 82% FeO zu schneiden. Daß diese starke Abnahme nicht etwa nur auf die weitgehende Unterteilung oder die ungenügende Empfindlichkeit der Messung zurückzuführen ist, ergibt folgende Gegenprobe: 10% Fe₃O₄ wurden mit 90% Tonerde innigst gemischt und in derselben Weise gemessen, wobei fast der berechnete Ausschlag erhalten wurde (2.9 statt 3.1). Da in diesem Gemisch weniger als die Hälfte von freiem Fe₃O₄ enthalten war, als einem Oxyduloxyd mit 82% FeO entspricht, kann es als ausgeschlossen gelten, daß in letzteren freies Fe₃O₄ vorhanden ist. In diesem Falle hätten die Ausschläge des Galvanometers ungefähr auf der gestrichelten Linie liegen müssen. Daß hier etwa eine Verbindung von der Formel 10FeO, 1Fe₂O₃ auftritt, ist unwahrscheinlich. Wohl aber ist die Tatsache bekannt, daß die Magnetisierbarkeit ferromagnetischer Substanzen in festen Lösungen ganz anomal erniedrigt wird¹⁾. Diese Annahme fester Lösungen steht durchaus im Einklang mit dem Ergebnis der Reduktionsversuche, so daß ihr jedenfalls ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden muß.

Aus dem Verlauf der magnetischen Eigenschaften läßt sich weiter mit Sicherheit entnehmen, daß Eisenoxydul keinen ausgesprochen ferromagnetischen Charakter besitzt. Da auch Eisenoxyd nur paramagnetisch ist, so beruht die starke Magnetisierbarkeit der Oxyduloxys auf der Kombination beider Komponenten, und zwar kommt, wie schon früher ausgeführt worden ist²⁾, nur das Eisenoxyd in seinem chemischen Auftreten als Säure als Träger der ferromagnetischen Eigenschaften in Betracht.

Besprechung einiger Literaturangaben.

Wie schon erwähnt, wurden bei einer Wiederholung der Versuche von Moissan³⁾ über die Reduktion von Eisenoxyd durch reinen Wasserstoff abweichende Resultate erhalten. Moissan bezeichnet es geradezu als *conditio sine qua non*, daß der Wasserstoff absolut trocken sein müsse. Der Grund für diese Vorschrift ist nicht ohne

¹⁾ Bezogen auf massive Substanzen ist der Abfall steiler, da die Entmagnetisierung durch die vielen freien Enden mit der Magnetisierbarkeit stark wächst. Ferner sind die Substanzen mit über 80% Oxydul nicht sogleich völlig unmagnetisch. So wird ein Oxyduloxyd mit 85% FeO als feines Pulver noch durch einen sehr starken Magneten etwas angezogen. Aber der Grad der Magnetisierbarkeit ist, gegen Fe₃O₄ gehalten, außerordentlich klein.

²⁾ B. 42, 2248 [1909],

³⁾ C. r. 84, 1298 [1877]; A. ch. [5] 21, 202 [1880].

weiteres ersichtlich, da bei der Reaktion selbst große Mengen Wasser entstehen. Im Gegenteil ermöglicht erst die Anwesenheit von Wasserdampf die präparative Darstellung der Oxyduloxys. Die von Moissan für diese und das Oxydul angegebenen Eigenschaften (2 Modifikationen, deren eine, bei niedriger Temperatur hergestellte, pyrophorisch sein soll, während Erhitzen über 600° diese Erscheinung zum Verschwinden bringt) sind wohl durch die Beimengung von Eisen zu erklären, das sich genau eben so verhält. Auch bei unseren oxydulreichsten Produkten konnten wir nicht die Beobachtung machen, daß sie Ammoniumsalz »schnell« zersetzen. Diese Angabe ist auch im Hinblick auf die bekannten Eigenschaften wasserfreier Schwermetalloxyde nicht wahrscheinlich. Nur schwer verständlich ist es allerdings, wie von Glaser¹⁾ eine bis auf die Temperaturangaben fast vollständige Bestätigung der Resultate Moissans erfolgen konnte. Dieser Autor erhielt bei Anwendung von scharf getrocknetem Wasserstoff ausgeprägte Gewichtskonstanzen bei den Zusammensetzungen Fe_3O_4 und FeO , hat jedoch an seinen Produkten auch nicht die einfachsten chemischen Untersuchungen vorgenommen.

Diese Resultate sind um so merkwürdiger, als schon früher Debray²⁾ den richtigen Weg eingeschlagen hatte. Die Einwendungen, die man gegen seine Arbeit erheben kann, sind schon oben erwähnt: Abkühlung in demselben Gasgemisch, das zur Reduktion gedient hatte, und Fehlen jeglicher Analyse. Auf das Vorhandensein von reinem Oxydul schließt Debray aus der Tatsache, daß seine Substanz unmagnetisch war, während Oxyduloxys und Eisen magnetisch sind; wie aus unseren Versuchen hervorgeht, ist dies keine genügende Charakterisierung.

Während bei den eben besprochenen Arbeiten vor allem die Reaktionsprodukte in Bodenkörpern untersucht wurden, beschäftigten sich andere und speziell die neueren Arbeiten mit den Gleichgewichten in der Gasphase. Sainte-Claire Deville³⁾ und Preuner⁴⁾ bestimmten die Gasgleichgewichte, welche der als umkehrbar angenommenen Reaktion $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen entsprechen. Man kam zur Aufstellung dieser Gleichung auf Grund der Tatsache, daß Oxyduloxys durch Wasserstoff zu Eisen reduziert und dieses durch Wasserdampf wieder zu Oxyduloxys oxydiert wird. Aus der Verschiebung der Gleichgewichtskonstanten bei Temperaturveränderungen berechnete Preuner nach den bekannten Gleichungen die Wärmetönung der Reaktion, welche von derjenigen

¹⁾ Z. a. Ch. 36, 21 [1903].

²⁾ C. r. 48, 1018.

³⁾ C. r. 70, 1105; 71, 30.

⁴⁾ Ph. Ch. 47, 385 [1904].

stark abwich, welche sich aus der calorimetrisch gemessenen Bildungswärme des Fe_3O_4 herleiten läßt.

Diese Differenz ist sehr wohl erklärlich. Zunächst ist das Oxydationsprodukt, das sich bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen bildet, ein Oxyduloxyd von variabler und unbestimmbarer Zusammensetzung. Möglicherweise stellt sich nach längerer Zeit im Bodenkörper neben Eisen reines Oxydul im Gleichgewicht ein. Eine zahlenmäßige Kontrolle ist dafür jedoch durch die Berechnung der Reaktionswärme nicht möglich. Für die Bildungswärme des Oxyduls existiert in der Literatur nur eine von Le Chatelier¹⁾ veröffentlichte Zahl, ohne daß sich dabei irgendwelche Angaben über die analytische Untersuchung der angewandten Substanz finden. Wir halten es auf Grund unserer Versuche nicht für erwiesen, daß das Material vollkommen rein gewesen ist. Auf welche Bodenkörper sich die von Preuner bestimmten Gleichgewichte beziehen, ist also ohne weiteres nicht entscheidbar.

Dasselbe gilt auch von der Arbeit von Baur und Gläßner²⁾, soweit sich dieselbe mit den Gleichgewichtspartialdrucken von Kohlenoxyd und Kohlensäure über Gemischen von Oxydul und Oxyduloxyd (Fe_3O_4) beschäftigt. Eine notwendige Voraussetzung für die Eindeutigkeit ihrer Resultate und ihre Verwendbarkeit zur Berechnung von Reaktionswärmen liegt natürlich in der Annahme, daß FeO und Fe_3O_4 als reine Phasen im Bodenkörper des heterogenen Gleichgewichts auftreten, was, wie oben gezeigt wurde, nicht wahrscheinlich ist. Eher kann man annehmen, daß die Gleichgewichte sich auf unbestimmbare Zwischenstufen beziehen. Für diese Auffassung sprechen die sehr schwankenden Resultate und ähnliche Anomalien in den berechneten Reaktionswärmen, wie sie von Preuner nachgewiesen wurden.

Dieselben Einwände lassen sich vielleicht auch gegen Versuche von Schenk und Falke³⁾ erheben, welche die Gleichgewichtsdrucke des als univariant angenommenen Systems Fe_3O_4 , FeO , C , CO , CO_2 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 528° und 581° bestimmt haben. Eine chemische Untersuchung des Materials ist nicht angegeben, und es besteht auch hier die Möglichkeit, daß ein bivariantes System vorgelegen hat. Jedenfalls lassen ganz allgemein die großen Schwankungen, welche in den Resultaten fast aller derartiger Gleichgewichtsarbeiten aufgetreten sind, darauf schließen, daß die Gemische von Oxyden und Metallen nur schwer reproduzierbar sind.

¹⁾ C. r. **120**, 623 [1895]. ²⁾ Ph. Ch. **48**, 354 [1903].

³⁾ B. **40**, 1714 [1907].

Zusammenfassung.

1. Die Reduktion von Eisenoxyd durch Gemische von Wasserstoff und Wasserdampf ergab bis 500° einen scharfen Knickpunkt in der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Zusammensetzung Fe_3O_4 erreicht war. Für dieses Oxyd wurde eine einfache Darstellungsmethode angegeben.

2. Die Möglichkeit, oxydulreichere und metallfreie Präparate zu erhalten, stieg mit zunehmender Temperatur und entsprechend höheren Wassergehalten. Das dem Oxydul am nächsten kommende Produkt enthielt noch 1.5% Oxyd. Die Vorgänge bei der Reduktion lassen sich durch die Annahme fester Lösungen erklären.

3. Die Oxydation von Eisen durch Gemische von Wasserstoff und Wasserdampf ließ ebenfalls erkennen, daß die Reaktion beim Oxydul nicht Halt macht.

4. Es wurde eine Methode für vergleichende magnetische Messungen an Pulvern ausgearbeitet. Die mit ihr erhaltenen Resultate deuten ebenfalls auf das Vorhandensein fester Lösungen bei den Oxyduloxiden hin.

5. Die in der Literatur angegebenen Darstellungsmethoden für Eisenoxydul wurden nachgeprüft. Sie stellten sich als nicht reproduzierbar heraus.

6. Auf Grund der Experimentalergebnisse wurden einige auf dasselbe Gebiet bezügliche Arbeiten besprochen.

Charlottenburg, Eisenhüttenmännisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

211. H. Staudinger: Über Ketene.

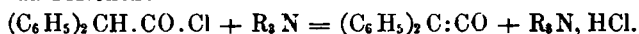
XIX¹⁾. Über Bildung und Darstellung des Diphenylketens.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Wedekind²⁾ hat zuerst versucht, Ketene darzustellen, indem er Säurechloride mit starken, tertiären Basen behandelte. Er erhielt aber statt der einfachen Ketene nur immer Polymere derselben, wandte aber auch immer nur solche Säurechloride an, deren zugehörige Ketene nach den jetzigen Erfahrungen sehr empfindlich sind.

Läßt man dagegen starke Tertiärbasen auf solche Säurechloride einwirken, deren entsprechende Ketene sich nicht, oder nur sehr schwer, polymerisieren, so müßte man diese auch nach dem Wedekindschen Verfahren in freiem Zustand gewinnen können, und in der Tat ist so aus Diphenyl-acetylchlorid fast quantitativ Diphenylketen darzustellen:



¹⁾ Vorige Mitteilung B. 44, 543 [1911].

²⁾ A. 328, 246; 378, 261.