Über die Bildung von Magneteisenstein beim Erhitzen von Eisen im Kohlensäurestrom

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dezember 1903.)

Den Anstoß zur vorliegenden Arbeit gab die Beobachtung von Tissandier,[1] nach welcher man bei Einwirkung von Kohlensäure auf rotglühendes Eisen Eisenoxydul erhält. Er benützte feinen, mechanisch gereinigten Eisendraht, den er, in kleine Spiralen gerollt, in ein Porzellanrohr brachte, welches im Fletcherofen durch 6 Stunden auf ungefähr 900° erhitzt wurde, während gereinigte und getrocknete Kohlensäure in starkem Strom hindurchstrich. Tissandier analysierte hierauf die beim Aufrollen der Spiralen abgefallenen Krusten und fand darin 77·69% Eisen, welcher Gehalt mit dem des Oxyduls, 77·7%, sehr gut übereinstimmt.

Als Tissandier's Versuch im hiesigen Laboratorium vor längerer Zeit einmal wiederholt, dabei aber eine höhere Temperatur angewendet wurde, erhielt man ein Produkt, welches anscheinend mit dem natürlichen Magneteisenstein identisch war; dies gab Veranlassung, die Einwirkung der Kohlensäure auf glühendes Eisen näher zu studieren.

Aus der einschlägigen Literatur[2] geht hervor, daß es zahlreiche Darstellungsmethoden für das Eisenoxyduloxyd gibt;

---

[1] Compt. rend., *74*, 1872, 531.

[2] Näheres darüber siehe Dammer, Anorg. Chemie, Bd. III, 297.

insbesonders wäre die bekannte Gay-Lussac'sche Reaktion[1] hervorzuheben, bei welcher durch Einwirkung von Wasser auf glühendes Eisen krystallisiertes Eisenoxyduloxyd entsteht, eine Angabe, die nach Stromayer[2] nicht ganz zutreffend sein soll. Von den neueren Arbeiten über die Oxyde des Eisens soll auf Launay's[3] Reduktion von Roteisenerz mittels Kohlenwasserstoffen und auf die Arbeiten von Baur und Glaessner[4] über die Einwirkung von Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auf Eisen und seine Oxyde hingewiesen werden.

Die Versuche, welche den Gegenstand vorliegender Mitteilung bilden, sind, wie gesagt, nach Art der Tissandier'schen ausgeführt worden. Das Eisen in Form von sehr dünnem ($d = 0 \cdot 25\ mm$), mechanisch gereinigtem, in mehreren Fällen in Wasserstoff geglühtem Draht befand sich in einem Schiffchen, das in eine Porzellanröhre geschoben wurde. Die Erhitzung geschah teils in einem Fletcherofen, der eine Temperatur zwischen 1100 und 1200° erzielen ließ, teils im kleinen elektrischen Röhrenofen von Heraeus. Die Kohlensäure, aus Marmor und Salzsäure entwickelt, passierte einen Waschapparat mit Natriumbicarbonat, strich dann über eine glühende Kupferspirale und wurde schließlich durch Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet.

Der erste Versuch wurde im Fletcherofen ausgeführt und nach zweistündiger Dauer unterbrochen. Die veränderte Masse ließ beim Zerreiben ganz feine, noch unveränderte Drähtchen erkennen, die mittels eines Magneten möglichst entfernt wurden. Zur gewichtsanalytischen Eisenbestimmung wurde hierauf sowie in allen folgenden Fällen die Substanz in Salzsäure gelöst, oxydiert, das Eisen durch Ammoniak gefällt, geglüht und als Oxyd gewogen.

---

1 Annalen, *80*, 133; Gilb., *42*, 265; Ann. chim., *1*, 33 und *62*, 346.

2 Dammer, Anorg. Chemie. III, 298.

3 Chem. Zentralblatt, 1903, I, 732.

4 Chem. Zentralblatt, 1903, I, 1110, 1327; Zeitschrift für phys. Chemie, *43*, 354 bis 368.

Analyse:

a) 0·8740 *g* Substanz gaben 0·8016 *g* Eisenoxyd, entsprechend 76·3% Eisen.

b) 0·6436 *g* Substanz gaben 0·6497 *g* Eisenoxyd, entsprechend 75·4% Eisen.

Der Eisengehalt war also schon jetzt geringer, als es die Formel für das Oxydul (77·7%) verlangt, und zudem waren sicher kleine, noch unveränderte Teile der Entfernung durch den Magneten entgangen, was auch die bedeutende Abweichung in den Resultaten rechtfertigen würde. Die Substanz wurde nun nochmals im Kohlensäurestrom geglüht; nach halbstündigem Glühen war eine Gewichtszunahme von 3·3% festzustellen; auch war die Masse fest zusammengebacken. Die Glühoperation wurde wiederholt, bis die Substanz keine Gewichtszunahme mehr erkennen ließ, was schon nach dem dritten Glühen eintrat. Das Pulver war zuletzt nicht mehr zusammengebacken

Analyse:

a) 0·4456 *g* Substanz gaben 0·4635 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·6% Eisen.

b) 0·9230 *g* Substanz gaben 0·9562 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·7% Eisen.

c) 0·8760 *g* Substanz gaben 0·9092 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·56% Eisen.

Die chemische Zusammensetzung sowie die Unveränderlichkeit der Substanz bei weiterem Glühen im Kohlensäurestrom weisen darauf hin, daß das Endprodukt der Einwirkung von Kohlensäure auf Eisen bei 1200° Eisenoxyduloxyd (Eisengehalt 72·43%) ist. Damit stimmt auch das Aussehen des Produktes, welches sich mit dem des natürlichen Magneteisensteins vollkommen deckt, sowohl was die Farbe wie auch was die Gestalt der allerdings sehr kleinen, mit freiem Auge eben noch erkennbaren Krystalle anbelangt.

Die Dichte wurde in Ostwald's Pyknometer ermittelt, wobei sowohl auf die Ausdehnung des Wassers, des Pyknometers als auch auf den Luftauftrieb Rücksicht genommen wurde.

Die Bestimmungen ergaben folgende Werte:

a)	$d_1 = 5 \cdot 1295$	bezogen auf Wasser von 20°	5·1204	bezogen auf Wasser von 4°.
b)	$d_2 = 5 \cdot 1268$		5·1178	
c)	$d_3 = 5 \cdot 1278$		5·1198	
d)	$d_4 = 5 \cdot 1280$		5·1192	
	Im Mittel 5·1280		5·1192	

Der natürliche Magneteisenstein besitzt eine Dichte von 4·86 bis 5·2.

Die Härte lag in der Nähe der sechsten Stufe, das heißt, sie stimmte mit der des Magneteisensteins überein.

Der Strich war schwarz, nicht glänzend, was auch beim natürlich vorkommenden Magneteisenstein der Fall ist.

Zahlreiche weitere Versuche, welche nach Art des ersten hauptsächlich deshalb angestellt wurden, um, wenn möglich, bessere Krystalle zu erhalten, lieferten wesentlich dieselben Resultate. Als bei einigen Versuchen das Eisen in Form von größeren Blechstücken angewandt wurde, überzogen sich diese zwar mit großkrystallinischen Krusten, dieselben ließen aber keine deutlich ausgebildeten Individuen erkennen; ebensowenig wurden solche erhalten, als man in einem anderen Falle den Kohlensäurestrom mit Salzsäuredämpfen belud, ehe er über das glühende Eisen strich, oder in einem dritten Falle, in welchem sich dieses in Schiffchen aus Chloritschiefer oder Talk befand, Mineralien, in welchen der Magneteisenstein bekanntlich oft angetroffen wird.

Um die Temperatur besser regeln zu können, ersetzte man den Fletcher'schen Gasofen durch den bereits erwähnten elektrischen Röhrenofen von Heraeus. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen. Auch hier trat nach mehrmaligem Glühen bei 1150 bis 1180,° wobei die Masse zwischen zwei Versuchen immer aufs feinste gepulvert wurde, keine Gewichtszunahme mehr ein.

Analyse:

a) 0·820 *g* Substanz gaben 0·8735 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·7 % Eisen.

b) 0·7650 *g* Substanz gaben 0·7934 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·65 % Eisen.

Die Dichtebestimmungen gaben eine mittlere Dichte von 5·1268, bezogen auf Wasser von 20°. Es wurde auch festgestellt, daß alle Produkte vom Magnete angezogen wurden. Viele Präparate zeigten auch polaren Magnetismus, besonders stark, wie zu erwarten war, die im elektrischen Ofen erhaltenen.

Um festzustellen, welche Rolle der Feuchtigkeitsgrad der Kohlensäure spielt, wurden noch vier Glühversuche angestellt. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe, nur strömte die Kohlensäure durch einen mit Porzellanschrott gefüllten Waschapparat, der oben einen Zu- und unten einen Abfluß für die Waschflüssigkeit hatte, die den ganzen Apparat kontinuierlich durchrieselte.

Erster Versuch. Die Waschflüssigkeit war Wasser von der Temperatur 20°, der eine Tension von 17·3 *mm* entspricht. Die zum Versuche genommene Substanzmenge betrug, wie in den folgenden Fällen, ungefähr 5 *g* Draht. Nach zweistündigem Glühen war eine Gewichtszunahme von 37%, nach weiteren zwei Stunden eine solche von 1·5% der ursprünglichen Menge zu beobachten. Bei weiterem Erhitzen änderte sich das Gewicht nicht mehr. Das Produkt war fein krystallinisch und ganz gleichartig.

Analyse:

a) 0·4468 *g* Substanz gaben 0·4622 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·5% Eisen.

b) 0·5500 *g* Substanz gaben 0·5704 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·6% Eisen.

Zweiter Versuch. Die Waschflüssigkeit war Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·57 (Tension 1·44 *mm* bei 20°). Die Gewichtszunahmen von je zwei zu zwei Stunden waren 30%, 6·2%, 2·1%, 0%; die Gesamtzunahme betrug also 38·3% der ursprünglichen Substanzmenge, während die theoretische 38·1% beträgt.

Analyse:

a) 0·8764 *g* Substanz gaben 0·9086 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·65% Eisen.

b) 0·5310 *g* Substanz gaben 0·5500 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·7% Eisen.

Das Produkt war weit glänzender als das beim ersten Versuch erhaltene; es zeigte schöne, einseitig ausgebildete Kryställchen. Man konnte leicht Oktaeder, Würfel, Kombinationen beider sowie auch solche mit Rhombendodekaedern erkennen.

Dritter Versuch. Die Kohlensäure wurde durch Schwefelsäure vom spezifischen Gewichte 1·77 (Tension 0·150 *mm* bei 20°) gewaschen. Die

Gewichtszunahme betrug im Intervalle von zwei zu zwei Stunden 28%, 6·3%; 3·1%, 0·9%, 0%, bezogen auf die ursprüngliche Substanzmenge. Das Produkt war ebenfalls stark glänzend, blauschwarz und zeigte sehr schöne Kryställchen, die, wie oben, anscheinend dem regelmäßigen System angehörten.

Analyse:

a) 0·5642 *g* Substanz gaben 0·5866 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·73% Eisen.

b) 0·8702 *g* Substanz gaben 0·9022 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·6% Eisen.

Vierter Versuch. Als Waschflüssigkeit wurde konzentrierte Schwefelsäure verwendet. Bei diesem Versuche wurde auch Eisenschwamm in einem eigenen Schiffchen dem Kohlensäurestrom ausgesetzt. Die Gewichtszunahmen von zwei zu zwei Stunden betrugen:

28%, 9·2%, 1·1%, 0% beim Eisendraht,
32%, 6·1%, 0% beim Eisenschwamm.

Analyse, Produkt aus Eisendraht:

a) 0·8050 *g* Substanz gaben 0·8358 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·7% Eisen.

b) 0·7540 *g* Substanz gaben 0·7832 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·71% Eisen.

Produkt aus Eisenschwamm:

a) 0·7536 *g* Substanz gaben 0·7796 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·5% Eisen.

b) 0·8570 *g* Substanz gaben 0·8885 *g* Eisenoxyd, entsprechend 72·53% Eisen.

Mit diesen zwei Produkten, bei denen die Krystallbildung weit hinter den früher erzielten stand, wurden auch Dichtebestimmungen vorgenommen.

Produkt aus Eisendraht:

$$\left.\begin{array}{l} a)\ d_1 = 5\cdot1275, \\ b)\ d_2 = 5\cdot1270, \\ c)\ d_3 = 5\cdot1280, \end{array}\right\} \text{bezogen auf Wasser von } 20°.$$

Die mittlere Dichte betrug daher 5·1273.

Produkt aus Eisenschwamm:

$$\left.\begin{array}{l} a)\ d_1 = 5\cdot1268, \\ b)\ d_2 = 5\cdot1279, \\ c)\ d_3 = 5\cdot1275, \end{array}\right\} \text{ebenfalls auf Wasser von } 20° \text{ bezogen,}$$

was eine mittlere Dichte von 5·1270 gibt.

Aus diesen Versuchen folgt, daß bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Eisen bei 1100 bis 1200° glatt Eisenoxyduloxyd in einer Form entsteht, die in Bezug auf Aussehen, Härte, Dichte und magnetisches Verhalten mit dem natürlichen Magneteisenstein identisch zu sein scheint. Ferner ist erwiesen, daß der Feuchtigkeitsgrad der Kohlensäure keinen Einfluß auf die oben erwähnten Eigenschaften hat, wohl aber scheint ein kleiner Feuchtigkeitsgehalt günstig auf die Krystallbildung zu wirken.

Die Beantwortung der Frage, ob der natürliche Magneteisenstein seinen Ursprung unter Umständen einem ähnlichen Prozesse verdankt, möchte ich Berufeneren überlassen.