

### Die verschiedenen Farben des Eisenoxyds, eine Erscheinung der Korngröße.

Von LOTHAR WÖHLER und C. CONDREA.

#### Mitteilung

aus dem chem. Institut der techn. Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 30./1. 1908.)

Der Einfluß der Korngröße auf die Farbe ist in jüngster Zeit erstmals von Ostwald<sup>1)</sup> am roten und gelben Quecksilberoxyd beobachtet worden. Der hellrote Phosphor wird von Schenck<sup>2)</sup> ebenfalls nur als fein verteilter amorpher Phosphor angesehen.

Durch Korngrößenunterschied (feinere Verteilung) ist auch die Vertiefung der Farbe der Metallmohre im Vergleich zu der Farbe der kompakten Metalle hervorgerufen. Nach Zsigmondy<sup>3)</sup> und Kirchner sind ebenso die verschiedenen Farbe der kolloiden blauen und roten Goldlösung und die mannigfaltigen Farben der Silberlösungen durch Kornveränderung bedingt, wie sie durch Annäherung der submikroskopischen Teilchen zustande kommt, die ein wirkendes Korn zusammensetzen.

Die verschiedenen Färbungen durch Eisenoxyd spielen technisch als allochromatische Töne (Oker, Terra di Siena, Umbra, Englisch Rot) und als idiochromatisches Oxyd (Colcotar oder Caput mortuum) eine sehr bedeutsame Rolle, da diese Stoffe sich durch Billigkeit, große Deckkraft und Beständigkeit auszeichnen. Von letzterem insbesondere gelten die genannten Vorzüge, die eine ausgedehnte Verwendung in Gestalt von gelber, roter, brauner und tief violetter Metallfarbe bedingen.

Man stellt diese Farbtöne her durch hohes Erhitzen des Eisenoxyds mit Kochsalz. Von Stärke und Zeitdauer des Glühens und der Menge des Kochsalzes (2—6%) soll die entstehende Farbe abhängen, und zwar erfordert die gelbe Nuance, nach den in technischen Handbüchern<sup>4)</sup> gegebenen Vorschriften, 2% Kochsalz und einstündiges Glühen; die braune 4% Kochsalz bei 3—4stündigem Erhitzen, die violette 6% Kochsalz und 6—7stündiges Erhitzen, wobei gleichzeitig Schnelligkeit der Abkühlung und Zutritt oder Ausschuß von Luft auf Farbe und chemische Angreifbarkeit von

Einfluß sein soll. Über die Temperatur der Reaktion fehlen die Angaben, über die Ursache der Färbung und die Rolle des Kochsalzes bei dem Prozeß befindet sich in den Vorschriften nichts Stichtätiges. Die versuchte Deutung, daß durch Verdampfung der zugefügten kleinen Salzmenigen die Temperatur gleichmäßig erhalten werden soll, ist natürlich unrichtig; eine andere Deutung des Kochsalzes als Schwefelsäure entziehendes Mittel zur Entsäuerung der noch vorhandenen Schwefelsäurereste des Caput mortuum, wird hinfällig bei Benutzung von reinem Eisenoxyd, das bei ca. 800° durch den Einfluß von Kochsalz, nicht aber ohne dasselbe ebenfalls die genannte Farbenskala durchläuft.

Um die Ursache der eigenartigen Farbenwandlung zu erforschen, wurde zuerst aus reinem, gelbrotem Eisenoxyd durch Erhitzen mit Kochsalz der violette Farbstoff hergestellt.

10 g reines Eisenoxyd mit 0,2 g Kochsalz (6 Mol.-%) wurden verrieben und 2 Stunden vor dem Gebläse im Eisentiegel erhitzt, gewaschen und getrocknet.

Die so erhaltene salzfreie Substanz änderte bei weiterem Glühen an der Luft ihre violette Farbe nicht mehr. Sie war frei von Chlor und Natrium, ihr Wassergehalt war minimal (0,2—0,3%), der Sauerstoffgehalt, durch Gewichtsverlust im Wasserstoff bestimmt, genau der von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (gef. u. ber. 30,0%), so daß chemisch die violette Substanz vom gelbroten Ausgangsprodukt nicht verschieden ist. Sie ist reines Eisenoxyd.

Es ist daher die Bildung einer neuen physikalischen Modifikation anzunehmen. Daß die Bildung dieser Modifikation nur eine spezifische Eigenschaft des Kochsalzes sein sollte, war nicht wahrscheinlich, und in der Tat gaben Versuche mit anderen nicht flüchtigen und indifferenten Salzen dasselbe Resultat wie Kochsalz.

Beim Erhitzen von je 10 g Eisenoxyd im unglasierten Rosettiegel eines elektrischen Tiegelofens mit 6 Mol. % wasserfreiem  $\text{CaCl}_2$  auf 850°, oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf 900°, war schon nach 15—25 Minuten die zusammengebackene Masse dunkelviolett, die beim Auswaschen und Pulverisieren etwas heller wurde. Kali in gleicher Menge bewirkte auch bei 900° nur eine hellviolette Farbe des Eisenoxyds.

Wie bei Verwendung von Natriumchlorid bestand auch hier die Farbe aus reinem Eisenoxyd, wie die Analysen zeigten.

Ein Einfluß des Luftsaurestoffs, wie er früher teilweise angenommen wurde und bei Annahme einer physikalischen Modifikation unwahrscheinlich ist, konnte durch Vergleichsversuche in  $\text{CO}_2$  weder mit 2, noch mit 6 Mol.-%  $\text{NaCl}$ , weder bei 800°, noch bei 1000° in Farbe und Zusammensetzung nachgewiesen werden.

Versuche über den von der Praxis beobachteten Einfluß der langsameren oder rascheren Abkühlung

<sup>1)</sup> Z. physikal. Chem. 18, 193 (1895); 34, 495 (1900).

<sup>2)</sup> Z. Elektrochem. 11, 117 (1905).

<sup>3)</sup> Zsigmondy, Kolloide, Jena 1905, 114.

<sup>4)</sup> Zerr und Rübenkamp, Handbuch d. Farbenfabrikation (Dresden) 1906, 454; Muspratt, II. Bd., 820; Mirzinski, Die Erd-, Mineral- und Lackfarben; Gentile, Farbenfabrikation, Braunschweig 1906, 2. Aufl., herausgeg. von Buntrock.

auf die Farbe zeigten, daß ein solcher ebensowenig vorhanden ist. Doch kommt diesen Versuchen nur insoweit Beweiskraft zu, als die Abkühlung großer Quantitäten technischer Herstellung lange Zeit beansprucht, was dann gleichbedeutend mit längerer Erhitzungsdauer ist, deren Einfluß noch weiter zu behandeln sein wird.

Bei der Annahme einer anderen Modifikation sind zwei Unterannahmen möglich: entweder hat die Substanz mit der Farbe nur ihre Oberflächenenergie verwandelt, d. h. ihre Korngröße hat sich verändert, oder es beruht die Farbenänderung auf Bildung einer allotropen (also wesentlich veränderten) violetten Modifikation des Eisenoxys, die durch Salze als Katalysatoren beschleunigt wird.

Die Entschließung für eine dieser beiden Deutungen wird von der Messung der freien Energie der zwei Modifikationen und ihrer Änderung mit der Oberfläche abhängen. Wie bei rotem und gelbem Quecksilberoxyd nach Ostwald<sup>5)</sup>, Marek und Cohen<sup>6)</sup>, so könnte auch hier durch die Bestimmung der Löslichkeit und durch Ermittlung des Potentialunterschiedes der zwei Substanzen der Unterschied in der vorhandenen freien Energie mit wechselnder Eigenfarbe sich bestimmen lassen, wenn nicht die außerordentlich geringe Löslichkeit des geglihten Eisenoxys ein Hindernis wäre. Der Beweis für die eine oder andere Art der Wirkung muß daher indirekt erbracht werden.

Übrigens wird auch ein solcher Oberflächeneinfluß merklich nicht unterhalb gewisser Oberflächenenergieunterschiede zu erwarten sein und wird sich deshalb erst dann zeigen, wenn der Durchmesser der Teilchen sich molekularen Verhältnissen nähert, weil dann erst der in Betracht kommende Quotient der Oberflächen wesentliche Beträge erreicht. (Thomson, Dynamik). Aber auch ohne solche tiefer greifenden Unterschiede in den Konstanten kann einfache Farbenverschiedenheit bedingt sein im Gegensatz zu dieser eigentlichen Kornveränderung, wie sie durch Umkrystallisation (z. B. am BaSO<sub>4</sub>) bedingt ist, durch freiwillige Annäherung und Verschweißung (Konglomeration) der kleinsten Teilchen amorpher, besonders kolloider Substanzen, beschleunigt und erleichtert durch geeignete Medien. Auch hier wird der Unterschied zwischen Kornveränderung der Krystalloide durch Krystallwachstum und der Kolloide durch Konglomeration in seinen Folgen nur quantitativ sein, wie allgemein der Unterschied in den Eigenschaften dieser zwei Substanzklassen „aus zwei verschiedenen Welten“ (Graham).

Man wird am Eisenoxyd danach folgende Verhältnisse erwarten dürfen, wenn die Farbänderung durch Konglomeration der kleineren Teilchen bedingt ist:

a) Die Mischung muß mindestens bis zum Schmelzpunkt der zugesetzten Salze erhitzt werden, um die Wirkung der Konglomeration auf das Eisenoxypulver hervorrufen zu können.

b) Gleiche Mengen der verschiedenen Salze werden bei ihrem Schmelzpunkt in gleicher Weise

auf das Eisenoxyd wirken, vorausgesetzt, daß die Salze bei dieser Temperatur noch beständig sind und mit Eisenoxyd nicht reagieren.

c) Um eine bestimmte Farbe zu erzeugen, wird für ein bestimmtes Salzminimum gleichzeitig eine bestimmte Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes erforderlich sein, so daß mit dieser Begrenzung ein Mangel an Salz durch Temperaturerhöhung ausgeglichen werden kann, die Farbe also eine Funktion von Salzzusatz und Temperatur ist.

d) Der Wassergehalt der Salze und des Eisenoxys wird als Medium geringerer Reibung ebenfalls, wenn auch beschränkteren Einfluß auf die Korngrößenveränderung (Konglomeration) und damit auf die Farbe haben.

e) Die violette Substanz wird sich durch den umgekehrten Vorgang einer feineren Verteilung wieder in die ursprüngliche rotgelbe Farbe des angewandten Eisenoxys verwandeln lassen.

Es wurde daher untersucht:

1. Der Einfluß der Art und der Menge des zum Eisenoxyd hinzugemischten Salzes.
2. Die Abhängigkeit der Farbe von der Temperatur und der Zeitdauer des Erhitzens.
3. Der Einfluß des Wassergehalts im Eisenoxyd und Salzzusatz.
4. Die Möglichkeit einer Rückverwandlung der violetten in die ursprüngliche Substanz.

#### 1. Einfluß der Art und Menge des Salzzusatzes auf die Farbe.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß etwa 2,5 g Eisenoxyd mit verschiedenen Mengen Salz bei gleicher Zeit auf dieselbe Temperatur erhitzt wurden. Als Salze wurden Natriumchlorid, Calciumchlorid und Natriumsulfat benutzt.

- |                     |   |
|---------------------|---|
| 1. Kochsalz b. 800° | 1000°                                     |
| 2% u. 6%:           | violettrot; grauviol., gepulvert violett. |
| 20%:                | hellviolett; „ „ „                        |

Eisenoxyd mit 25 Mol.-% und 30 Mol.-% Kochsalz ergaben dieselben Nuancen wie die 20%ige Mischung, so daß eine Steigerung der Wirkung auf die Farbe mit der Menge des Salzes nur bis zu einer bestimmten Grenze — 20 Mol.-% — stattfindet.

- |                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| 2. Natriumsulfat bei 800° | 1000°                  |
| 4%:                       | violettrot; grauviol.  |
| 6 u. 20%:                 | hellviolett; grauviol. |

Wie beim Erhitzen mit Natriumchlorid die Wirkung der Salzmenge ihre Grenze bei 20 Mol.-% hat, so zeigt sie sich am Natriumsulfat schon bei 6 Mol.-%.

- |                          |                        |
|--------------------------|------------------------|
| 3. Chlorcalcium bei 800° | 1000°                  |
| 6%:                      | violettrot; grauviol.  |
| 9%:                      | hellviolett; grauviol. |

Eine Zumischung von 15 und 20 Mol.-% Calciumchlorid ergab dann weiter dasselbe Resultat wie mit 9%, so daß die Grenze beim Calciumchlorid durch Zusatz von 9 Mol.-% erreicht ist.

Dieses Resultat einer Schwelle für die Farbtiefe, die sich indessen durch Temperaturänderung verschiebt, spricht gegen eine chemisch katalytische Umwandlung in eine andere Modifikation, da eine weitere Farbvertiefung noch möglich ist. Die Tatsache, daß anscheinend ganz verschiedene Salzmengen (20 Mol.-% Natriumchlorid, 9 Mol.-% Cal-

<sup>5)</sup> Loc. cit.

<sup>6)</sup> Z. physikal. Chem. **34**, 69 (1900); Hu-  
lett, ebenda **47**, 357 (1904); Steinwehr, Z. f.  
Elektrochem. **12**, 578 (1906).

ciumchlorid und 6 Mol.-% Natriumsulfat) dieselbe Nuance bei einstündigem Erhitzen auf 800° hervorrufen, erklärt sich dadurch, daß diese verschiedenen Mengen übereinstimmend 6 Gewichtsprocente, d. h. 0,65—0,7 g auf 10 g jeweils zur Mischung verwendeten Eisenoxys darstellen.

Es wirken hier die Salze also nicht im Verhältnis ihrer Molekulargewichte, wie bei einem chemisch-katalytischen Prozeß es der Fall ist, sondern gleiche Gewichtsmengen verschiedener Salze bringen, mit derselben Menge Eisenoxyd gemischt, bei gleicher Temperatur dieselbe Nuance hervor.

Die Tatsache, daß bei 1000° alle Mischungen, ob mit 2, 6, 9 oder 20 Mol.-% der genannten Salze, dieselbe grau-violette Farbe erhalten, hat seinen Grund darin, daß bei dieser hohen Temperatur bereits 2 Mol.-% dieser Salze die erreichbare Farb-tiefe erzeugt; denn wenn bei 800° die Geschwindigkeit des Vorgangs der Konglomeration durch größere Homogenität des Mediums geringerer Reibung, also durch viel geschmolzenes Salz, beschleunigt werden muß, ist sie bei 1000° an sich viel größer, und das Medium weniger zähflüssig, so daß der Vorgang auch bei Anwendung geringerer Salz-mengen stattfindet.

6 Gewichtsprocente Salz ist bei seinem Schmelzpunkt dann die Menge, welche die notwendige Homogenität zu geben vermag. Bei noch höherer Temperatur als 1000° beginnt Eisenoxyd bereits zu erweichen, und so vermag es an sich die Reaktion der Teilchennäherung schnell genug zu bewirken, so daß es bei dieser hohen Temperatur schon allein, ohne Salzzusatz, in die hellviolette Farbe übergeht, wie noch gezeigt werden soll.

## 2. Der Einfluß von Temperatur und Zeitdauer des Erhitzens auf die Farbe.

Die Versuche wurden so angestellt, daß gleiche Mengen Eisenoxyd mit 6 Mol.-% der verschiedenen Salze im elektrischen Tiegelofen allmählich erhitzt wurden, bis sie die violette Farbe erlangten. Als Salze wurden angewendet: Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Rubidiumchlorid und Natriumsulfat. Ferner wurde der Versuch mit Eisenoxyd allein ausgeführt, sowie mit Eisenhydroxyd.

Ist eine Kornvergrößerung die Ursache der Färbung, so ist folgendes zu erwarten: Bei den Mischungen, bei denen 6 Mol.-% nicht zufällig gleich sind mit 6 Gewichtsprozenten, sondern weniger betragen, wird eine höhere Reaktionstemperatur über den Schmelzpunkt hinaus den Mangel ausgleichen müssen zur Erzielung des geforderten Violetts: dazu gehören Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Rubidiumchlorid. Bei Natriumsulfat dagegen werden 6 Mol.-%, die 6 Gewichtsprozenten entsprechen, weil die Molekulargewichte von Eisenoxyd und Natriumsulfat nicht sehr differieren, gerade hinreichen, um beim Schmelzpunkt die Färbung herbeizuführen. Die Temperatur wurde alle 15 bis 20 Minuten abgelesen und darauf der Ofen auf die höhere Temperatur erhitzt.

### I. 6% NaCl, KCl oder RbCl

Zeit	Temp.	Farbe
15'	250°	Violettrot
30'	550°	Violettrot, dunkler

Zeit	Temp.	Farbe
45'	750°	Unverändert
70'	800°	Hellviolett
120'	870°	Dunkelviolet
200'	870°	Dunkelviolet

### II. 6% wasserfreies Natriumsulfat

Zeit	Temp.	Farbe
15'	250°	Rotgelb
30'	530	Rotgelb
45'	750°	Rotgelb
70'	885°	Hellviolett
120'	890°	Dunkelviolet
200'	890°	Dunkelviolet

### III. Eisenoxyd (wasserfrei, rotgelb)

Zeit	Temp.	Farbe
15'	250°	Rotgelb
30'	550°	Rotgelb
45'	750°	Rotbraun mit Stich ins Violette
70'	900°	Hellviolett
200'	1000°	Hellviolett

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß Eisenoxyd mit Natriumchlorid, Kaliumchlorid oder Rubidiumchlorid schon bei 250° seine Farbe in Violettrot verwandelt, das bei Temperatursteigerung — die Beobachtung erfolgte bei 550° — in eine noch dunklere Nuance übergeht. Diese violettrote Anfangsfärbung, sehr verschieden von der violetten Färbung bei höherer Temperatur, ist durch den weiter unten noch zu behandelnden Wassergehalt der Salze oder des Eisenoxys bedingt, weil er bei der Anwendung von wasserfreien Substanzen (Natriumsulfat und Eisenoxyd) nicht entsteht (Tabelle II und III). Die hellviolette Färbung tritt bei Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Rubidiumchlorid erst bei 800° ein, bei welcher Temperatur die Salze flüssig werden. Dunkelviolet wird die Farbe erst bei 860° bis 870°.

Wasserfreies Eisenoxyd mit wasserfreiem Natriumsulfat erhitzt, wird bei 250° und weiter bei 550° nicht dunkler, sondern geht erst bei 885° in hellviolette, dann in die dunkelviolet Substanz über. Der Schmelzpunkt des Natriumsulfats liegt in der Nähe dieser Temperatur, bei 875°. Die angewandten 6 Mol.-% entsprechen mehr Gewichtsprozenten, nämlich 6, als 6 Mol.-% von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Rubidiumchlorid. Wasserfreies Eisenoxyd braucht ohne Salzzusatz eine Temperatur von 1000°, um sich in die hellviolette Farbe zu verwandeln. Diese Substanz läßt sich aber durch Reiben im Mörser, im Gegensatz zu den mit Salz gewonnenen Farben, leicht wieder in eine sehr helle Nuance verwandeln, wahrscheinlich, weil der durch Erweichen von Eisenoxyd bei 1000° hervorgerufene Prozeß der Teilchennäherung nur oberflächlich verläuft, also weniger vollkommen, als wenn er unter dem Einfluß flüssiger Salze bewirkt wird. Bei Versuchen für Bestimmung des Schmelzpunktes von reinem Eisenoxyd wurde bei 1200° wohl ein starkes Erweichen der Substanz deutlich festgestellt, aber ein wirkliches Schmelzen war nicht erreicht. Das weiche Eisenoxyd wird dann beim Erkalten grau, und beim Verreiben im Mörser nimmt diese graue Substanz eine schmutzig violette Farbe an.

Um zu zeigen, daß tatsächlich 6 Gewichtsprozent der verschiedenen Salze, wie beim Natriumsulfat, die tiefste Färbung beim Schmelzpunkt erzeugen, wurden solche Mischungen bei wechselnden

Temperaturen 12, bzw. 24 und 48 Stunden erhitzt. Die Temperaturen waren so gewählt, daß sie sich auf ein Intervall erstreckten von wenig unterhalb des Schmelzpunktes bis etwas über denselben hinaus.

Tabelle IV.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit 6 Gewichtsproz.	840—850°	765—770°	740—750°	630—640°
Natriumsulfat . . . . . Schmp. 875°	Violett	Violettrot	Violettrot	—
Calciumchlorid . . . . . „ 780°	Violett	Hellviolett	Violettrot	—
Ferrisulfat . . . . . „	Violett	Hellviolett	Violettrot	—
Caesiumchlorid . . . . . „ 630°	Violett	Violettrot	Rotbraun	Rotbraun
Borax . . . . . „ 580°	Dunkelviolet	Dunkelviolet	Violett	Violett
Kaliumchlorid . . . . . „ 750°	Violett	Violettrot	—	Rotbraun
Natriumchlorid . . . . . „ 775°	Violett	Violettrot	Violettrot	—

Bei diesen Versuchen vertieften sich die Nuancen, welche durch 12stündiges Erhitzen erhalten worden waren, durch weiteres 12stündiges Erhitzen nicht mehr.

Die Tabelle zeigt den erwarteten Effekt bei Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Calciumchlorid und Borax. Bei Natriumsulfat erscheint die Färbung bei einer Temperatur, welche um 30° niedriger ist, als sein Schmelzpunkt. Vielleicht handelt es sich hier nur um eine Schmelzpunktserniedrigung, hervorgerufen durch kleine Mengen erzeugten Eisenoxysulfats, worauf der Nachweis von Schwefelsäure im Filtrat der ausgekochten violetten Substanz schließen läßt. Chlorid war nie beim Auskochen in der Substanz, so wenig wie Eisen im Filtrat der Schmelze.

Es muß indessen dieser Deutung des Salzzusatzes, als geschmolzenem Medium, in welchem die Kornvergrößerung sich leichter vollzieht, hinzugefügt werden, daß beim Schmelzpunkt von Caesiumchlorid (630°) 6 Gewichtsprozent davon dem Eisenoxyd die violette Färbung nicht erteilen. Erst bei 765° bringt es wie Natriumchlorid und Kaliumchlorid eine hellviolette Farbe hervor, die, wie bei jenem, alsbald in Dunkelviolet übergeht. Der Einwand, daß die Temperatur von 630° zu niedrig sei, um selbst in einem flüssigen Medium die Reaktion genügend zu fördern, erscheint hinfällig durch die Versuche mit Borax, der zwar erst oberhalb seines Schmelzpunktes (580°), aber doch schon unterhalb der Schmelztemperatur von Caesiumchlorid (630°), in der gleichen Zeit wie bei dem vergeblichen Versuche mit letzterem, die gewünschte Reaktion hervorruft: allerdings enthält das Produkt, verschieden von dem durch andere Salze erhaltenen Produkte, einen Bestandteil des angewandten Borax. Das violette Eisenoxyd gibt, auch nach dem Auskochen mit Wasser, deutlich Borsäurereaktion; es enthält demnach etwas Eisenborat.

So ist es wahrscheinlich, daß neben der Bedeutung des Salzzusatzes als Vehikel eine Minimaltemperatur zur genügenden Beschleunigung des Prozesses Vorbedingung ist, wie das durch die Farbenänderung des Eisenoxys ohne Salz bei reichlich hoher Temperatur belegt wird. In welcher Weise dann ein partielles Reagieren der Bestandteile der Salze diese Minimaltemperatur herabzusetzen vermag, darüber fehlen noch die notwendigen experimentellen Anhaltspunkte.

In der Hauptsache bleibt als Ursache der Färbung indessen die Kornvergrößerung durch Kon-

glomeration, beschleunigt durch das flüssige Medium der Salze oberhalb ihres Schmelzpunktes, wobei vielleicht der Viscosität des Mediums beim Schmelzpunkt ein Einfluß auf die Änderung der Teilchengröße und damit auf die Farbe einzuräumen sein wird.

Es wird dies gestützt noch durch die folgenden Versuche über den Einfluß des Wassergehaltes sowohl des Eisenoxys allein, als auch ev. zugemischter Salze, der in ähnlicher Weise bei niedriger Temperatur eine Farbänderung, infolge Konglomeration, bedingt, wenn auch nicht die schöne violette Farbe erzeugt wird, die nur dem Einfluß der höheren Temperaturen eigentümlich ist.

### 3. Der Einfluß des Wassergehaltes im Eisenoxyd und in den Salzen auf die Farbe.

Ein 1–2% Hygroskopizitätswasser enthaltendes Eisenoxyd und wasserreicheres (Oxydhydrat), sowie wasserfreies geglühtes Eisenoxyd im Gemisch mit wasserhaltigem Natriumsulfat wurden allmählich bis auf 1000° bzw. 900° erhitzt, wobei von Zeit zu Zeit die Farbenänderung beobachtet wurde (Tabelle V—VI).

Es zeigt sich, daß beim Erhitzen wasserhaltigen Eisenoxys die Farbe von Rotgelb über Braun nach Violettrot sich ändert und zwar schon bei 250°, mehr noch bei ca. 550°. Ähnlich verhält sich das Eisenoxyd beim Erhitzen mit Salzen, die Hygroskopizitätswasser enthalten. Wasserfreies Eisenoxyd mit und ohne Zusatz von wasserfreien Salzen bleibt dagegen unter diesen Umständen unverändert.

Tabelle V.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{H}_2\text{O}$ -haltig) und Hydroxyd (braunrot)	Zeit	Temp.	Farbe
	15'	250°	Violettbraun
	30'	560°	Violettbraun, dunkler
	45'	750°	Unverändert
	65'	900°	Hellviolett mit braunem Ton
	90'	1000°	Hellviolett
	200'	1000°	Hellviolett

Tabelle VI.

Eisenoxyd und 6% wasserhaltiges Natriumsulfat (braunrot)

Zeit	Temp.	Farbe
15'	250°	Violett
30'	550°	Violettrot, dunkler

Zeit	Temp.	Farbe
45'	750°	Unverändert
70'	885°	Hellviolett
90'	890°	Dunkelviolett
200'	890°	Dunkelviolett.

Das violettrote Produkt, das durch Erhitzen von wasserhaltigem Eisenoxyd auf 250° entsteht, läßt sich leicht durch Verreiben im Mörser in die rotgelbe Nuance des Eisenoxyds zurückverwandeln. Wird das so erhaltene Pulver mit Wasser befeuchtet und von neuem auf 250° erhitzt, so verändert es nun seine Farbe nicht mehr. Es geht daraus hervor, daß das ursprüngliche Wasser ein anderes, chemisch gebundenes war, das erst bei 250° entweicht und bei dieser höheren Temperatur als Medium geringerer Reibung wirkt und die Kornvergrößerung herbeiführt. Zwischen 250 und 550°, wo eine weitere Vertiefung statt hatte, wurden offenbar die letzten Mengen Wasser frei, die aus den kolloiden Oxydhydraten der Schwermetalle allgemein erst bei überraschend hoher Temperatur entweichen.

Ähnlich dem Wasser wirkt Schwefeltrioxyd bei höherer Temperatur ein, nämlich bei Zusatz von Ferrisulfat zum Eisenoxyd, indem dieses bei der Versuchstemperatur von 740—840° (Tabelle IV) dissoziiert, wobei das freiwerdende Schwefeltrioxyd, genau wie das Wasser bei 250°, zunächst violettrote Färbung bei 740° hervorbringt, der bei 840° die violette Farbe folgt, analog der Färbung durch hinzugefügte Salze. Die Färbung durch dissoziierbare Sulfate beleuchtet zugleich den Zusammenhang zwischen der Färbung durch Salze und der durch Wasser.

Eine Braunfärbung des gelbroten Eisenoxyds kann selbst bei gewöhnlicher Temperatur durch Verreiben von Eisenoxyd mit wasserhaltigen Salzen erhalten werden. Verreibt man z. B. das Eisenoxyd mit wasserhaltigem Calciumchlorid, so verwandelt sich seine Farbe in Dunkelbraun. Diese Färbung verändert sich auch durch Auswaschen des Calciumchlorids und Trocknen nicht mehr. Das so erhaltene salzfreie Produkt läßt sich aber leicht durch Feinreiben im Mörser in das gelbrote Ausgangsprodukt zurückverwandeln. Ähnliche Beobachtungen wurden bei Verwendung von Natriumchlorid und Kaliumhydroxyd gemacht.

Die Ursache der Färbung bei gewöhnlicher Temperatur ist das Krystallwasser der Salze, wie die Färbung bei 250 und 550° durch das Konstitutionswasser des Oxydhydrats hervorgerufen ist. In beiden Fällen aber ist die Kornänderung die Ursache der Farbenänderung, da die Umwandlung in die ursprüngliche Nuance durch feinere Verreibung leicht gelingt.

#### 4. Die Rückverwandlung der violetten Malerfarben in rotgelbes Eisenoxyd.

In ähnlicher Weise ließ sich die auf 800° erhitzte violette Farbe durch Verreiben im Achatmörser zwar zu viel helleren Nuancen verteilen, nicht aber in die gelbrote Ausgangssubstanz überführen. Es war das vorauszusehen, da das technische Produkt nach der Operation des Erhitzens den Kollergang als eine nur wenig hellere Nuance verläßt. Dagegen ließ sich die im Achatmörser erhaltene hellste Nuance durch abwechselndes

Schlämmen und Verreiben noch weiter verteilen. So wurde schließlich nicht nur die gelbrote Nuance des Ausgangsproduktes erhalten, sondern über diese hinaus eine Farbe, die mehr gelb als rot war, also aus noch feinkörnigerem rotgelben Eisenoxyd bestand.

Um dem möglichen Einwand zu begegnen, daß nur ein Teil der Substanz an der Oberfläche in eine andere Modifikation umgewandelt, der andere Teil unverändert geblieben war, und dieser durch die rotgelbe Schlämmprobe repräsentiert wird, wurde ein kleines Körnchen der violetten Farbe auf einem Objektträger mit einem Achatpistill so fein verrieben, als es möglich war. Unter dem Mikroskop waren alsdann violette Teilchen nicht mehr sichtbar. Vielmehr zeigte sich der größte Teil rotgelb, ein anderer rotgelb bis braun.

Damit ist der Nachweis geführt, daß die Veränderung der Farbe beim Glühen des Eisenoxyds mit Natriumchlorid zur Herstellung einer violetten Malerfarbe nur einer Korngrößenänderung zuzuschreiben ist.

Nach den genannten Handbüchern stellt die Technik durch Veränderung der Bedingungen auch eine gelbe und braune Farbe aus Eisenoxyd und Kochsalz dar. Auf welche Weise dies geschieht, läßt sich nicht ersehen. Es ist nach den beschriebenen Versuchen zu vermuten, daß die braune Farbe beim Erhitzen von wasserhaltigem Eisenoxyd mit oder ohne Salzzusatz bei 250° hergestellt wird, während die gelbe Nuance vielleicht durch feine Verreibung der braunen erhalten werden kann, oder des gewöhnlichen Eisenoxyds nach seiner Befreiung von Wasser durch kurzes Glühen.

Als praktisch verwendbare Winke für eine rationelle Darstellung dieser trefflichen Oxydfarben läßt sich den vorstehenden Versuchen Folgendes entnehmen: ein Hinausgehen über die schon jetzt von der Technik benutzten 6 Gewichtsprocente Salzzusatz ist auch bei Anwendung anderer Mischsalze als Kochsalz ohne Nutzen. Zur Herabsetzung der Umwandlungstemperatur wird man indessen zur Ersparnis von Kohle und Ofenmaterial ein Salz mit möglichst niedrigem Schmelzpunkt wählen, wobei sich Borax durch die viel intensivere Färbung, die es mit Eisenoxyd erzeugt, noch besonders empfiehlt. Sein höherer Preis kommt bei der Anreicherung des Salzes im Waschwasser zwecks Wiedergewinnung nur mit dem geringen Betrag für Wasserverdampfung in Betracht, welche durch die erwähnte Material- und Kohlenersparnis reichlich aufgewogen wird, besonders wenn man dazu die in den Handbüchern angegebene wiederholte Erhitzung des Eisenoxyds mit Kochsalz zwecks genügender Vertiefung der Farbe berücksichtigt, die bei Anwendung von Borax in Wegfall kommt.

#### Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde die violette Farbe mit Kochsalz hergestellt und als reines Eisenoxyd befunden.

2. Die Färbung wird durch Natriumsulfat, Calciumchlorid, Kaliumchlorid, Borax und andere Salze in gleicher Weise erzeugt.

3. Es wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit der Abkühlung ohne Einfluß ist, wenigstens,

wenn mit kleinen Mengen gearbeitet wird; ein Einfluß des Gasmediums wurde nicht beobachtet.

4. 6 Gewichtsprocente Salzzusatz wurden als Minimum für die tiefste Färbung festgestellt.

5. Als Temperaturminimum der Darstellung wurde der Schmelzpunkt des zugesetzten Salzes erkannt, während bei Erhöhung der Temperatur der Salzzusatz vermindert werden darf.

6. Es wurde der Einfluß des Wassergehalts bei niederen Temperaturen ähnlich demjenigen der Salze bei höheren Temperaturen befunden.

7. Der hierdurch wahrscheinlich gewordene Einfluß der Korngröße auf die Färbung wurde eindeutig bewiesen durch Überführung der braunen und violetten Farbe in das gelbrote Ausgangsprodukt mittels des umgekehrten Vorgangs der Feinkörnigkeit infolge kombinierten Zerreibens und Schlämmens.

## Über Störungen bei der Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff.

Von A. MANDL und F. RUSS.

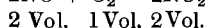
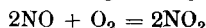
(Vorläufige Mitteilung.)

Mit 1 Figur und 2 Tabellen.

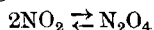
(Eingeg. d. 13./11. 1907.)

Als wir das Verhalten der gasförmigen Untersalpetersäure (dem im Polymerisationsgleichgewicht befindlichen Gemenge von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) gegen Wasser experimentell in Angriff nahmen, um das hierbei zu erwartende Gleichgewicht zwischen Salpetersäure, salpetriger Säure und Stickoxyd zu bestimmen<sup>1)</sup>, gelangten wir bei anscheinend gleichen Versuchsbedingungen zu variablen Endzuständen.

Wir hatten hierbei die Untersalpetersäure durch Zusammenbringen stöchiometrischer Mengen von trockenem Stickoxyd und Sauerstoff bei Zimmertemperatur dargestellt, da wir nach den Angaben der Literatur eine nahezu vollständige Vereinigung beider Gase erwarteten. Das Stickoxyd wurde nach dem bekannten, Lunge'schen, von Emich<sup>2)</sup> modifizierten Verfahren aus Nitrosylschwefelsäure und Quecksilber entwickelt, und der Sauerstoff zunächst durch Elektrolyse von Wasser gewonnen. Zur Durchführung der Reaktion bedienten wir uns pipettenförmiger Glasgefäße (vgl. A in der Figur S. 487) von bekanntem Volumen, die zunächst mit Stickoxyd gefüllt wurden. Sodann wurde entsprechend der Reaktionsgleichung



die Hälfte des Stickoxydvolumens an Sauerstoff zugefügt. Nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur war in unserem Glasgefäße ein Minderdruck zu erwarten, da gemäß der Umsetzung



eine teilweise Polymerisation des primär gebildeten

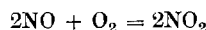
Stickstoffoxydes zum Stickstofftetroxyd eintritt, dessen Größenordnung bei den herrschenden Versuchsbedingungen aus den Nathanson'schen Zahlen<sup>3)</sup> über dieses Gleichgewicht zu ermitteln war.

Als wir sodann die Untersalpetersäure mit abgemessenen Wassermengen in Reaktion treten ließen, konnten wir trotz mehrfacher Wiederholungen bei anscheinend gleichen Bedingungen (wobei die zu analysierenden Proben zu gleichen Zeiten nach Versuchsbeginn entnommen wurden) zu übereinstimmenden Werten nicht gelangen, und dies auch dann nicht, als wir — um eventuelle Störungen durch Verschiedenheit der Gefäßwände zu vermeiden — die Versuche in ein und demselben Reaktionsgefäß durchführten. Das molekulare Verhältnis von Salpetersäure zu salpetriger Säure in der wässrigen Lösung, welches zur Beurteilung der Versuchsergebnisse zunächst herangezogen wurde, erwies sich hierbei als durchaus inkonstant.

Wir haben aus diesem Grunde von weiteren Bestimmungen abgesehen und bemüht uns vielmehr, die Ursache dieser Abweichungen aufzudecken. Die beobachtete Divergenz im Endzustande der Reaktion ließ sich schließlich auf Grund orientierender Versuche darauf zurückführen, daß die primäre Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff zu Untersalpetersäure nicht in allen Fällen, wie angenommen, fast vollständig abläuft, sondern oft sehr viel früher zum Stillstand kommt.

Auffallenderweise zeigte sich, daß dieser Endzustand nicht so sehr, wie vielleicht zu erwarten, von der Trocknung der Gase, als vielmehr von der Provenienz des zur Reaktion verwendeten Sauerstoffes abhängig zu sein scheint. Denn die Verwendung von aus Luft gewonnenem Sauerstoff (Bombensauerstoff von Linde) führte zu einem fast vollkommenen Ablaufe der Reaktion, während z. B. ein aus Bariumsuperoxyd durch Umsatz mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugter Sauerstoff die Reaktion viel früher zum Stillstand brachte. Bei Verwendung von durch Elektrolyse von Wasser gewonnenem Sauerstoff ergab sich eine fast vollständige Vereinigung, falls der Sauerstoff über erhitzten Palladiumasbest geleitet wurde; unterließ man dies, so war der Vereinigungsgrad geringer. Letztere Beobachtung ließ die Vermutung aufkommen, daß die Gegenwart von Ozon dem Ablaufe der Reaktion hindernd in den Weg tritt.

Durch willkürliche Anreicherung des Sauerstoffes an Ozon konnte der experimentelle Beweis erbracht werden, daß die Gegenwart von Ozon in der Tat einen nur unvollkommenen Ablauf der Reaktion :



verursacht.

Wir lassen nunmehr jene orientierenden Versuche folgen, die wir in der erwähnten Richtung angestellt haben. Die verschiedenen Endzustände wurden auf manometrischem Wege ermittelt. Die hierbei gewählte Versuchsanordnung ergibt sich aus der Zeichnung und bestand aus dem pipetten-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu A. W. Ssaposchnikow, Chem. Zentralbl. 1901, II, 1331; Cl. Montemartini, Rendic. Acc. Lincei 6, 263 (1890); V. H. Veley, Chem. News 66, 175 (1892).

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte 13, 73 (1892).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. Nernst, Theoretische Chemie 5. Aufl. S. 448; eine übersichtliche Tabelle über dieses Gleichgewicht findet sich bei v. Jüptner, Lehrbuch der physikalischen Chemie I, 106.