

auf Grund der irrtümlichen Feststellung, daß die Salze der Zusammensetzung RHSO_2 ein Wasserstoffatom enthalten, gewählt worden. Bernthsen stellte dagegen fest, daß die Salze frei von Wasserstoff der Formel $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entsprechen und, daß mithin die rationelle Bezeichnung für die Säure „Unterschweflige Säure“ und für die Salze „Hyposulfite“ sei. Dieser Name schließt sich dem der „untersalpitrigen Säure“ und „unterphosphorigen Säure“ an. Es handelt sich also bei den Vorschlägen der Kommission um den Ersatz irrtümlicher durch richtige Bezeichnungen, ebenso wie bei der Einführung des Namens „Thioschwefelsäure“ oder „Thiosulfate“ für $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oder $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (vgl. A. Stock, Z. ang. Ch. 32, 373 [1919]).

Es sind also zu bezeichnen als:

Hydrosulfite	die Salze RHSO_3
Hyposulfite	„ „ $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Thiosulfate	„ „ $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Unterschweflige Säure	Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Thioschwefelsäure	„ „ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$

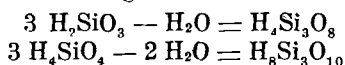
3. Benennungen von Verbindungen höherer Ordnungen.

Die Kommission hat sich bisher erst mit einigen Fragen von allgemeiner Bedeutung beschäftigt ohne das gesamte Gebiet erschöpfend zu behandeln.

a) Die Benennung der Isopolysäuren.

Die Vorsatzworte: Ortho-, Meta-, Pyro-, Para- sollen überall dort, wo sie bisher gebräuchlich waren, auch weiterhin verwendet werden, also: Orthosilicat R_4SiO_4 , Orthoborat R_3BO_3 , Metaborat RBO_2 , Metasilicat R_2SiO_3 , Pyrophosphat $\text{R}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Parawolframmat $\text{R}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ usw.

Im übrigen sollen zur Unterscheidung und zur Kennzeichnung der Anzahl, der in den Polysäuren enthaltenen Zentralatome (B, Si, P, Cr, Mo, W usw.) in Übereinstimmung mit den unter 2c dargelegten Grundsätzen griechische Zahlworte gebraucht werden, also: Tetraborat $\text{R}_4\text{B}_4\text{O}_7$, Disilicat $\text{R}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, Trisilicat $\text{R}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ und Oktovolframmat $\text{R}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$. Existieren mehrere Verbindungen mit derselben Atomzahl, wie z. B. die beiden Trisilicate $\text{R}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ und $\text{R}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$, so sind diese durch ihre Formel zu unterscheiden. Will man ihre Herleitung durch Wasseraustritt aus verschiedenen Kieselsäuren im Namen zum Ausdruck bringen, so kann man, wie es bisher öfters geschah, entsprechend den Gleichungen:



die erste Verbindung als Trimetatrisilicat, die zweite als Triorthotrisilicat bezeichnen.

b) Benennung komplexer Verbindungen unter Hervorhebung ihrer Struktur.

Für diesen Zweck empfiehlt die Kommission die Beibehaltung der von Werner gemachten Vorschläge, da durch dieselben in eindeutiger Weise die Struktur, besonders komplexer Anionen, wiedergegeben wird. Sie trägt keine Bedenken, für diese ganz begrenzten Spezialfälle von der empfohlenen Wertigkeitsbezeichnung abzuweichen, und dadurch unter Umständen die Entstehung synonyme Bezeichnungen zu veranlassen. K_2PtCl_6 kann sowohl als Kaliumplatin(IV)chlorid wie als Kaliumhexachloroplateat bezeichnet werden, je nach dem man nur die Zusammensetzung des Salzes oder die Struktur des komplexen Anions hervorheben will.

Besonders zu befolgen ist die Wernersche Nomenklatur bei der Benennung der komplexen Metallammoniakverbindungen, bei der ihre Anwendung zur Unterscheidung der zahlreichen Isomeren nicht zu umgehen

sein wird. Als einzige Abweichung schlägt hier die Kommission den Ersatz der von Werner gewählten Bezeichnung „Ammin“ für komplex gebundenes NH_3 durch „Ammoniak“ vor.

Die Bezeichnung Ammin ermöglicht, besonders in der Sprache, keine Unterscheidung von dem Radikal „Amin“ in organischen Basen wie in Äthylendiamin und hat sich deswegen nicht bewährt.

Es wäre also zu benennen:

$\left[\text{Pt} \left(\text{NH}_3 \right)_4 \right] \text{Cl}_2$	Dichlorotetraammoniakplatechlorid
$\left[\text{Co} \left(\text{NH}_3 \right)_2 \left(\text{NO}_2 \right)_4 \right] \text{K}$	Kaliumdiammoniaktetranitritkobaltiat.

[A. 125.]

Zum Reduktionsmechanismus der Eisenoxyde im strömenden Gase. II¹⁾.

Von KONRAD HOFMANN.

Mitteilung aus dem eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.

(Problemstellung. — Reduktionsversuche mit Fe_2O_3 und Fe_3O_4 im strömenden Wasserstoff. — Einflüsse, die den glatten Reduktionsverlauf stören. — Stufenweise Reduktion der höheren Oxyde findet nicht statt.)

(Eingeg. 8./4. 1925.)

Als die möglichen Oxydstufen des Eisens gelten heute allgemein folgende: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO . Sie sind als chemische Individuen definiert durch das heterogene Wasserdampf- sowie das heterogene CO_2 -Gleichgewicht über Eisen und seinen Oxyden²⁾.

Die stufenweise Reduktion von Fe_2O_3 über Fe_3O_4 , FeO zu Fe ist wiederholt im stationären System durchgeführt worden³⁾.

Auf der anderen Seite kann man im strömenden System unter gewissen Maßregeln die einzelnen reinen Oxydphasen erhalten, wenn man über Eisen oder eines seiner Oxyde dem Gleichgewichtsdiagramm entsprechend ein Gasgemisch bestimmter konstanter Zusammensetzung bei bestimmter Temperatur leitet⁴⁾. Zum Beispiel erhält man reines FeO aus Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 , wenn man bei etwa 750° einen konstanten Gasstrom von 50 Vol.-% Wasserstoff und 50 Vol.-% Wasser genügend lange überströmen läßt⁵⁾.

Man müßte nun auch vermuten, daß durch Überleiten von reinem Kohlenoxyd oder Wasserstoff über das höchste Oxyd (Fe_2O_3) der Abbau desselben stufenweise erfolgt in der Weise, daß zunächst Fe_3O_4 , daraus FeO und daraus endlich Fe gebildet wird, entsprechend der allgemeinen Tatsache, daß die höchste Valenzstufe eines Metalls bei der Reduktion zunächst die nächst niedere, diese bei weiterer Reduktion wieder die nächst niedere

¹⁾ Teilbericht aus einer von der T. H. Breslau genehmigten Dissertation.

²⁾ In einer früheren Arbeit (Z. f. Elektrochem. 31, 172 [1925]) wurde auf Grund der bisher bekannten experimentellen Forschungsergebnisse das Diagramm für die heterogenen CO_2 -Gleichgewichte über Eisen und seinen Oxyden aufgestellt und an den ebenfalls durch das Experiment gewonnenen Werten für das heterogene H_2 -Gleichgewicht rechnerisch geprüft. Das Resultat dieser kritischen Untersuchung zeigt Fig. 1 u. Taf. I.

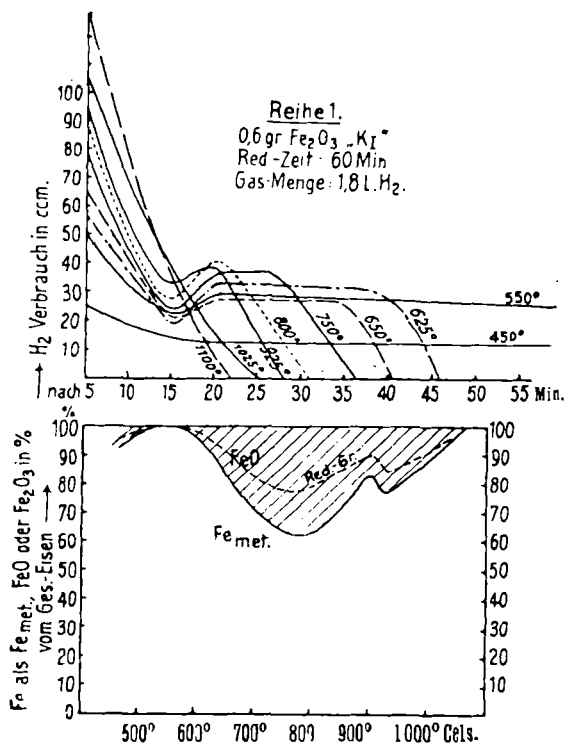
³⁾ Wöhler u. Balz: Z. f. Elektrochem. 27, 406 [1921]; Matsubara: Z. f. anorg. Ch. 124, 38 [1922], St. u. E. 43, 241 [1923]; Eastmann: J. Am. Ch. Soc. 46, 888 [1924].

⁴⁾ Schenck: St. u. E. 44, 77 [1924], Hilpert u. Beyer: B. 44, II, 1608.

⁵⁾ Wöhler u. Günther: Z. f. Elektrochem. 29, 282 [1923].

usw. ergibt. Speziell für Eisenoxyd ist diese Auffassung wiederholt vertreten worden⁶⁾, und sie steht zunächst mit der Forderung der Gleichgewichtslehre, soweit es sich um das Temperaturgebiet handelt, in dem die Bildung aller Stufen möglich ist (also oberhalb 564°), durchaus im Einklang.

Auf der anderen Seite ist es eine dem Hochöfner geläufige Tatsache, daß Magneteisenstein (Fe_3O_4) schwie-



riger reduzierbar ist als Erz, in dem die Eisenverbindung Fe_2O_3 , also die höchste Oxydationsstufe des Eisens vorliegt.

Um diesen scheinbaren Widerspruch zu klären und den Reduktionsmechanismus kennenzulernen, wurde die Reduzierbarkeit zweier Gruppen von Eisenoxiden (nämlich Fe_2O_3 -Präparate und Fe_3O_4 -Präparate) untersucht⁷⁾, in der Weise, daß sie unter gleichen Bedingungen (gleiche Gasgeschwindigkeit des Reduktionsgases, gleiche Reduktionszeit, gleiche abzubauen Sauerstoffmenge bei den verschiedenen Oxyden, möglichst gleiche Oberfläche der Oxyde, gleiche Größe des Reduktionsraumes⁸⁾) einem Reduktionsprozeß unterworfen wurden.

Da die Verwendung von Kohlenoxyd als Reduktionsgas infolge der katalytischen C-Abscheidung, der Karbidbildung und der Druckabhängigkeit der Gichtgasreaktion $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ die Klärung des Problems des Reduktionsmechanismus der Eisenoxyde nur kompliziert hätte, wurde Wasserstoff als Reduktionsgas verwandt.

Angewandte Materialien.

Material K I: Fe_2O_3 „zur Analyse mit Garantieschein“ von C. A. F. Kahlbaum aus Oxalat, Analyse 69,09 % Fe^{+++} und 30,91 % O_2 . Glühtemperatur 600° C.

Korngröße¹⁰⁾: 0,05–0,02 mm \odot = 90,5% Angew. Menge: 0,02–0,005 „ \odot = 8,5% 0,6666 g \sim 0,2 g O_2
kleiner als 0,005 „ \odot = 1%

⁶⁾ Z. B. Osann: Lehrbuch der Eisenhüttenkunde, I [1915], 449 und 503 oder Mathesius: Die phys. u. chem. Grundlagen des Eisenhüttenwesens [1916], 86 u. 213.

⁷⁾ Die Ausdehnung der Versuche auf FeO mußte wegen der schwierigen Darstellung reinen Materials in größeren Mengen unterbleiben (vgl. Wöhler u. Günther, a. a. O.).

⁸⁾ Einzelheiten vgl. Original-Dissertation.

⁹⁾ Die Korngrößenbestimmung erfolgte nach der Sedimentationsmethode vgl. Zunker, Landw. Jahrbücher 58, 159.

Material K II: Fe_2O_3 zur Analyse aus Oxalat von C. A. F. Kahlbaum. Analyse und Glühtemperatur wie oben.

Korngröße¹⁰⁾: 0,05–0,02 mm \odot = 58,5% Angew. Menge: 0,02–0,005 „ \odot = 41,4% 0,6666 g \sim 0,2 g O_2
kleiner als 0,005 „ \odot = Spuren.

Material Mck: Fe_2O_3 von Merck aus Nitrat. Analyse: wie oben. Glühtemperatur 550° C.

Korngröße¹⁰⁾: 0,05–0,02 mm \odot = 98,8% Angew. Menge: 0,02–0,005 „ \odot = 1,2% 0,6666 g \sim 0,2 g O_2
kleiner als 0,005 „ \odot = 0%

Material: Siegerländer Eisenglanz: magnetisch aufbereitet, in Alkohol gewaschen und bei 105° C getrocknet. Analyse des Konzentrates: 69,09 % Fe^{+++} und 30,91 % O_2 . (Theoretische Zusammensetzung von Fe_2O_3).

Korngröße¹⁰⁾: 0,05–0,02 mm \odot = 95,6% Angew. Menge: 0,02–0,005 „ \odot = 4,4% 0,6666 g \sim 0,2 g O_2
kleiner als 0,005 „ \odot = Spuren.

Material L: Lahnerz (Roteisenstein), gemahlen.

Korngröße¹⁰⁾: 0,05–0,02 mm \odot = 18,4% Angew. Menge: 0,02–0,005 „ \odot = 79,0% 1,05 g \sim 0,2 g O_2
kleiner als 0,005 „ \odot = 2,6%

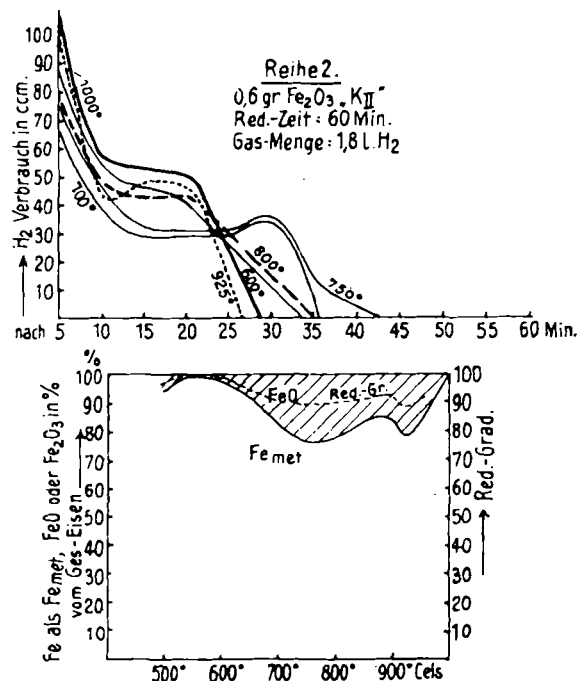
Analyse: 43,33 % Fe^{+++} und 56,6 % Gangart.

Material G: Magneteisenstein (Grängesberg), magnetisch aufbereitet, Konzentrat in Alkohol gewaschen und getrocknet. Analyse des Konzentrates: 31,0 % FeO und 68,5 % Fe_2O_3 . Material kommt der theoretischen Zusammensetzung von Fe_3O_4 (31,05 % FeO und 68,95 % Fe_2O_3) sehr nahe.

Korngröße¹⁰⁾: 0,05–0,02 mm \odot = 100% Angew. Menge: 0,7576 g = 0,2 g O_2

Material M: Magneteisenstein unbekannter Herkunft. Magnetisch aufbereitet, Konzentrat wie vor behandelt. Analyse des Konzentrates: Ergab die theoretische Zusammensetzung von Fe_3O_4 .

Korngröße¹⁰⁾: 0,05–0,02 mm \odot = 90,1% Angew. Menge: 0,02–0,005 „ \odot = 9,3% 0,7283 g \sim 0,2 g O_2
kleiner als 0,005 „ \odot = 0,7%



In der apparativen Versuchsanordnung¹¹⁾ wurde darauf Bedacht genommen, daß

1. Gasdruck und -Geschwindigkeit konstant waren; dieser Forderung entsprach ein Gasdruck- und -Geschwindigkeitsregler;
2. die in der Zeiteinheit verbrauchte Wasserstoffmenge möglichst genau bestimmt werden konnte; diesem Zweck diente

¹⁰⁾ Korngrößenbestimmung erfolgte nach der Sedimentationsmethode und mit Hilfe von Messungen mittels Objekt — oder Okularmikrometers.

¹¹⁾ Einzelheiten vgl. Original-Dissertation.

ein unter dauernd konstantem Druck stehendes Gasauffanggefäß, das den unverbrauchten Wasserstoff aufnahm. Die zur Reduktion verbrauchte Gesamtwasserstoffmenge wurde gemessen durch a) Gewichtsabnahme des Oxydes und b) zur Kontrolle durch Auffangen des gebildeten Wassers in einem P_2O_5 -Rohr.

Die Ausgangsmaterialien wurden vor Versuchsbeginn in loser Aufschüttung in den Reduktionsraum eingebracht.

Das Reduktionsprodukt wurde nach Beendigung des Prozesses analytisch untersucht auf Fe ges., Fe met. und Fe⁺⁺⁺, woraus sich F⁺ errechnet.

Fe met. wurde bestimmt nach Wilner-Merck¹²⁾, das von Fe met. nach der Methode von Wüst-Kirparch¹³⁾ befreite Reduktionsprodukt, das die nicht vollständig reduzierten Oxydstufen enthielt, wurde auf Fe⁺⁺ nach Zimmermann-Reinhardt¹⁴⁾, auf Fe⁺⁺ + Fe⁺⁺⁺ nach der Zinnchlorürmethode¹⁵⁾ untersucht. Der Reduktionsgrad R wurde errechnet als das Verhältnis von abgebauter Sauerstoffmenge = C zur Menge des in der Einwage enthaltenen gebundenen Sauerstoffs.

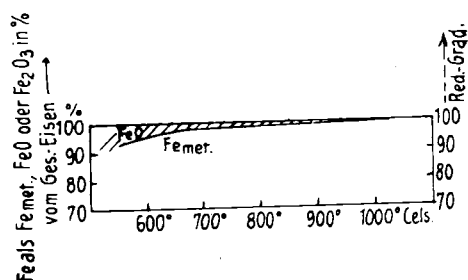
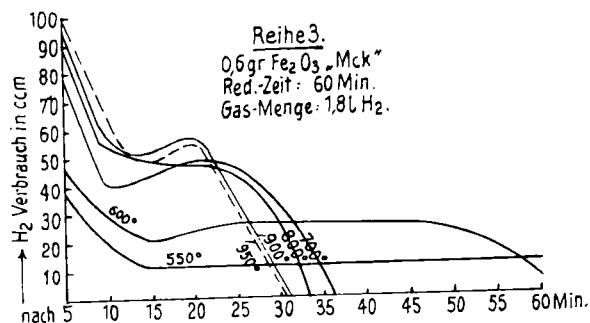
Also $C \cdot \frac{100}{E} = R = \text{Prozentgehalt des abgebauten Sauerstoffs.}$

Die zu den einzelnen Versuchsreihen gehörenden Schaubilder geben einen Überblick über die gewonnenen Versuchsergebnisse.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Wasserstoffverbrauchskurven.

Die Wasserstoffverbrauchskurven zeigen an, daß die Reduktion nach einer gewissen Zeit praktisch beendet ist. Das soll nicht heißen, daß bei einer bestimmten Temperatur das Oxyd nach einer gewissen Zeit tatsächlich nicht mehr weiter reduziert werden könnte, sondern nur andeuten, daß die Reduktion nach diesem Zeitpunkt derartig träge verläuft, daß sie mit unserer Meßmethode nicht mehr wahrnehmbar ist. Wahrscheinlich wird sich jedes Oxyd bei jeder Temperatur im untersuchten Temperaturgebiet allerdings nur in sehr langer Zeit vollständig zu Eisen reduzieren lassen.



Ein Vergleich der H₂-Verbrauchskurven mit den Kurven des Reduktionsgrades in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur zeigt, daß mit dem Auftreten eines Minimums des Reduktionsgrades der Wasserstoffverbrauch sehr rasch beendet ist.

¹²⁾ Treadwell II, 527.

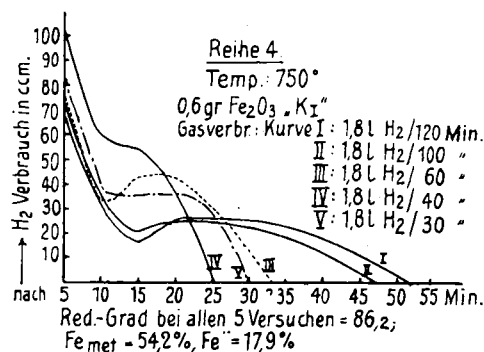
¹³⁾ Mitt. a. d. Eisenforsch. Inst. Düsseldorf, Bd. I; Diep-schlag, St. u. E. 43, 1073 [1923].

¹⁴⁾ Treadwell II, 522.

¹⁵⁾ Treadwell II, 523.

2. Die Deutung der Maxima und Minima der Reduktionsgrad-Temperaturkurven.

Ehe wir in die weitere Deutung der Versuchsergebnisse eintreten, sei kurz hingewiesen auf den allgemeinen Verlauf chemischer Reaktionsvorgänge im heterogenen System. Die Schnelligkeit des chemischen Umsatzes hängt davon ab, 1. wie rasch die Substanz aus den verschiedenen Phasen dorthin gelangt, wo die Reaktion sich abspielt (Diffusionsgeschwindigkeit D_1), 2. mit welcher Geschwindigkeit die chemische Reaktion vor sich geht (R. G.), 3. wie rasch die Reaktionsprodukte aus dem Reaktions-



raum forttransportiert werden (Diffusionsgeschwindigkeit D_2).

Dem Gesamtverlauf einer heterogenen chemischen Reaktion wird der Stempel derjenigen der drei Erscheinungen aufgedrückt, die am langsamsten verläuft.

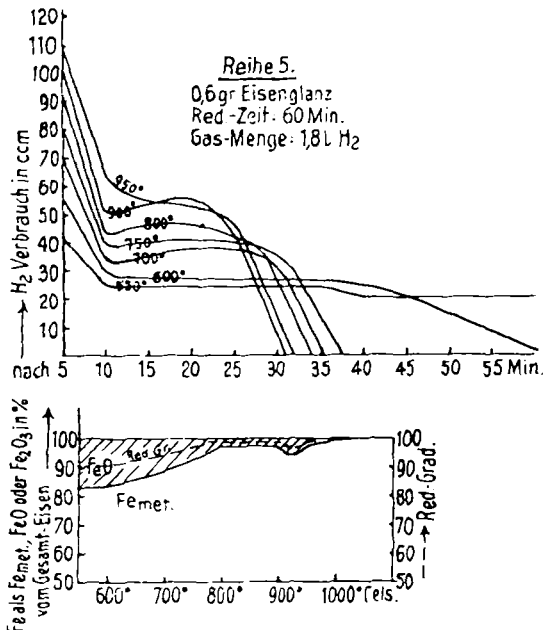
Wenden wir diese prinzipielle Anschauung auf unseren Fall an, so würde bei Betrachtung des Reduktionsvorganges mit Wasserstoff an einem Kristalliten-Individuum Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ bedeuten: 1.) D_1 = Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in den Kristallit hinein — sie wird groß sein. — 2.) R. G. = Geschwindigkeit der Reaktion im Sinne der Gleichung $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ im Reaktionsraum (Oberflächenschale des Kristalls) — sie wird ebenfalls groß sein. — 3.) D_2 = Diffusionsgeschwindigkeit des gebildeten Wassers aus dem Kristallit heraus — sie wird klein sein. — Von diesen drei genannten Einflüssen ist die Diffusionsgeschwindigkeit D_2 des Wassers anscheinend der am trügsten verlaufende Prozeß. Infolgedessen wird der Gesamtverlauf der Reduktion abhängig sein vom Diffusionsvermögen des Wassers. Es scheint nun so, daß die Schale metallischen Eisens, die sich bei der Reduktion eines Eisenoxydkristallits an seiner Oberfläche bildet, die Diffusion D_2 beinahe vollständig verhindern kann. Die Reduzierbarkeit eines Kristallits wird aber noch abhängig sein vom Korndurchmesser, von der Porigkeit des Oxydkornes oder Kornkonglomerates und von der Schichtdicke der Eisenschale, die die Diffusion des Wassers erschwert. Diese drei Einflüsse sind maßgebend dafür, ob ein Oxydkorn vollständig oder unvollständig reduziert werden kann.

In der Mehrzahl unserer Kurven treten R. G.-Minima bei 750° auf. Sauerwald¹⁶⁾ hat im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die Eigenschaft synthetischer Metallkörper an reinen, also einphasigen, pulverförmigen Metallen den Adhäsionsvorgang studiert und gefunden, daß aus pulverförmigen Körpern durch Druck oder Glühbehandlung oder beides Körper erheblicher Festigkeit erzeugt werden können, und daß diese Verfestigung durch eine von Druck und Temperatur abhängige oberflächliche Verschweißung der Teilchen hervorgerufen wird. Diese Verschweißung ist auf die Wirksamkeit statischer Adhäsionskräfte, die irgendwie als

¹⁶⁾ Z. anorg. Ch. 122, 277 [1922]; Z. Elektroch. 29, 79 [1923];

30, 176 [1924].

an der Oberfläche der Kristallite zwischenkristallin wirksame Gitterkräfte zu denken sind, zurückzuführen. Diese Adhäsionskräfte betätigen sich bei Eisen von 600° an, also bei relativ niedrigen Temperaturen, bei denen Diffusions- und Kristallisationsvorgänge noch nicht auftreten. Da eine Kornvergrößerung erst oberhalb Ac_3 einsetzt, so sind die durch derartige Adhäsionskräfte bedingten Verschweißungen nicht gleichbedeutend mit Rekristallisationserscheinungen (Einordnung kleiner Kristallite in das Gitter größerer). Die Festigkeits- und Dichtewerte nehmen von ca. 750° an bis zur Temperatur der β - γ -Umwandlung stark zu, von etwa 920° an fallen diese Werte ab und steigen bei etwa 1050° erneut an.



Bei der Reduktionstemperatur 925 – 950° weisen unsere Kurven in der Mehrzahl ebenfalls Minima des Reduktionsgrades auf, die diesmal aber einem Minimum der Dichte und Festigkeit des gesinterten Eiserpulvers (nach Sauerwald) entsprechen. Das Auftreten dieses zweiten Minimums dürfte mit der β - γ -Umwandlung zusammenhängen. Die Bildung des γ -Eisens geht unter erheblicher Volumenkontraktion vor sich, da das raumzentrische kubische Gitter des α - β -Eisens in das dichter gepackte flächenzentrische Gitter bei der Umwandlung in den γ -Zustand übergeht. In dieser Gitterumstellung dürfte das Reduktionsgradminimum bei etwa 925° seine Erklärung finden. Die Schwindung der Kristallite bewirkt Verkleinerung der Oberfläche, also geringere Angriffsfläche für das Gas einerseits, andererseits erfolgt Erschwerung der Diffusionsfähigkeit des Wassers durch die Eisenschale.

Die Minima bei 750° erklären sich aus den Adhäsionserscheinungen in der Weise, daß sie die durch die Eisenschalenbildung hervorgerufene Wirkung der Abnahme der Diffusionsfähigkeit des innerhalb des Kristallits gebildeten H_2O (D_2) verstärkt. Der einzelne Kristallit bildet, sobald der Reduktionsvorgang genügend fortgeschritten ist, eine Eisenschale um den noch nicht völlig reduzierten Kern (1. Wirkung). Die einzelnen Partikeln dieser auf dem Einzelkristallit gebildeten Schale metallischen Eisens, das dem Kristallit selbst entstammt, verschweißen einmal untereinander. An diese Schale werden sich bei Reduktion von Oxydpulvern fremde kleinere völlig reduzierte Eisenteilchen infolge der Wirksamkeit der Adhäsionskräfte noch anlagern (2. Wirkung). Die Innigkeit dieser Anlagerung, die Dichtigkeit der Verschweißung, wird abhängig sein vom Krümmungsradius

(mittleren Durchmesser) der sich anlagernden Eisenteilchen und von der Menge der Eisenteilchen, die sich anlagern können. Die Wirkung der Adhäsionskräfte führt zur Verminderung der freien Oberfläche, wodurch der Angriff des Gases auf das Material (D_1) erschwert wird und die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers (D_2) ebenfalls geschwächt wird.

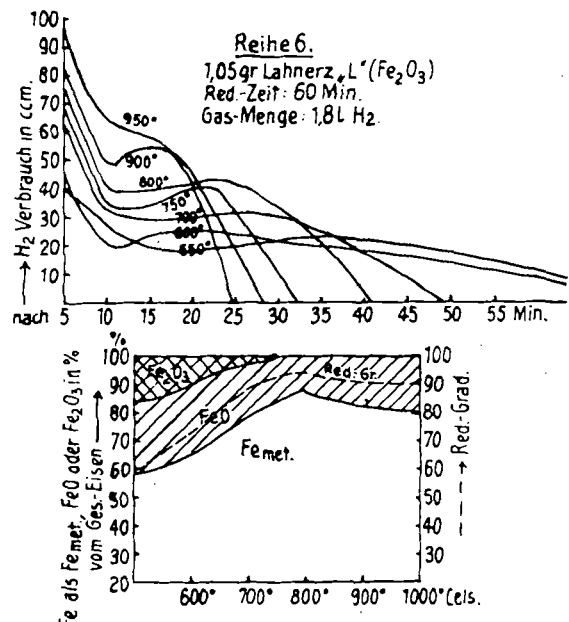
Ein Vergleich der vorliegenden Versuchsergebnisse läßt diese Verhältnisse erkennen:

1. Die Verschweißungen und Diffusionsverzögerungen stören den glatten und vollständigen Verlauf der Reduktion bei reinen Oxyden. Der günstigste Reduktionsgrad (für alle Temperaturen Reduktionsgrad R. G. annähernd 100) bei den Fe_2O_3 -Materialien wird im untersuchten Temperaturgebiet erreicht, wenn der Gewichtsanteil der Korndimension $0,05$ – $0,02$ mm $\phi = 100\%$ ausmacht (Reihe 3). Größere Körner werden schwerer reduziert und eine Beimengung kleinerer Korndimensionen zu größeren verzögert ebenfalls infolge der Verschweißungen den Reduktionsverlauf. Besonders störend wirkt bei der Reduktion von reinen Pulvern die Anwesenheit sehr grober und sehr feiner Körner (Reihe 1).

2. Die Reduktion von Fe_2O_3 -Pulver ist praktisch vollständig bei Reduktionstemperaturen von 550° und 1000° . Zwischen diesen Temperaturen ist sie gestört; es treten Minima des Reduktionsgrades auf, die schon oben durch die Adhäsionserscheinungen (1. und 2. Wirkung) und die Vorgänge bei der β - γ -Umwandlung erklärt wurden.

3. Dieselben R. G.-Minima treten auch bei Reduktion von Fe_2O_3 -Pulver auf, das aber schon bei 550° nicht annähernd denselben Reduktionsgrad als Fe_2O_3 -Pulver unter sonst gleichen Bedingungen erreicht.

4. Die Verschweißungserscheinungen und die schlechte Reduzierbarkeit als ihre Folgeerscheinungen können unterdrückt werden durch Beimengung von basischem Oxydpulver (MgO).



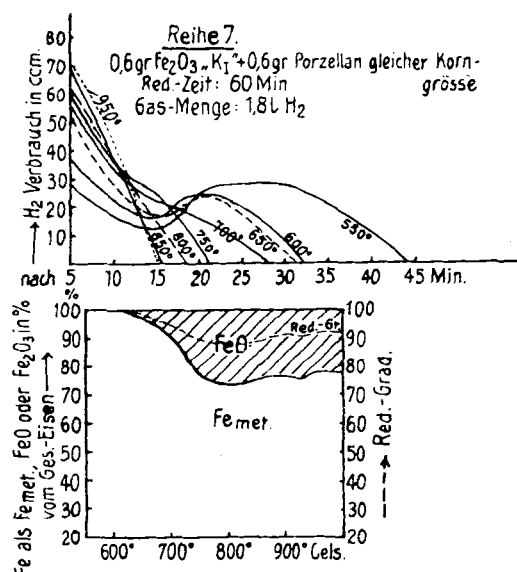
5. Beimengungen sauren Charakters (SiO_2) verhindern allerdings auch die bei 750° und 925° auftretenden Reduktionsgradminima, führen aber von etwa 700° an zur Verschlackung (Eisensilikatbildung). Diese Eisensilikate sind durch Gas (indirekt) nicht weiter reduzierbar (Reihe 7). Diese Erscheinung tritt bei den meisten Gangart führenden Erzen auf (z. B. Lahnerz Reihe 6).

6. Verschweißung auf Grund der Aneinanderlagerung verschiedener Teilchen (2. Wirkung) tritt bei reinen Fe_2O_3 -Präparaten, die aus natürlichen Mineralien gewon-

nen wurden, nur schwach auf. Trotzdem sind die Minima sehr deutlich ausgeprägt. Die Erklärung dafür liegt darin, daß die Bildung der Eisenschale um das Kristalliten-Individuum (1. Wirkung) und die dadurch verursachte erschwerte Diffusionsfähigkeit (D_2) die Ausbildung dieser Minima veranlaßt hat.

7. Auf Grund unserer Versuche stellen wir, abgesehen von den Nebenerscheinungen der Verschweißung und der Diffusionsverzögerung, erneut das Resultat fest, daß die Reduzierbarkeit von Fe_2O_3 also der höchsten Oxydstufe, leichter erfolgt als die der niedrigeren Oxydstufe Fe_3O_4 .

Dieses Ergebnis läßt es, in der Tat als fraglich erscheinen, ob ein stufenweiser Abbau der höheren Oxyde, wie er sich nach der Valenzskala des Eisens ergeben müßte, überhaupt erfolgt. Bei Betrachtung des Gleichgewichtsdiagrammes (Abb. 1) erkennt man die Stabilitätsgebiete der Eisenoxydstufen. Unterhalb 564° ist FeO nicht stabil, oberhalb dieser Temperatur hingegen stabil. Nimmt man also stufenweise Reduktion an, so wäre zu erwarten, daß bei der Reduktion von Fe_2O_3 oder auch Fe_3O_4 unterhalb 564° die Phase FeO gar nicht auftreten dürfte. Wie die Analysen unserer Versuchsreihen aber zeigen, tritt in den unterhalb 564° erhaltenen Reduktionsprodukten FeO in überwiegendermaßen auf. Der Anteil an Fe⁺⁺⁺ ist demgegenüber so gering, daß der analytisch ermittelte Gewichtsanteil an Fe⁺⁺ beträchtlich das Maß dessen übersteigt, was zur Bestätigung der Phase Fe_3O_4 ausreichen würde. Wir haben also im Gegensatz zu der Erwartung, die wir auf Grund des Gleichgewichtsdiagrammes hegen, im Temperaturgebiet, in dem FeO nicht stabil ist, in der Tat FeO erhalten. Unterhalb 564° bildet sich also die hier instabile Phase FeO leichter als die dem Diagramm nach stabilen Phasen Fe und Fe_3O_4 . Versuche Chaudrons¹⁷⁾ beweisen die Metastabilität von FeO unterhalb 564° einerseits und die außerordentlich geringe Zerfallsgeschwindigkeit des FeO in diesem Temperaturgebiet andererseits.



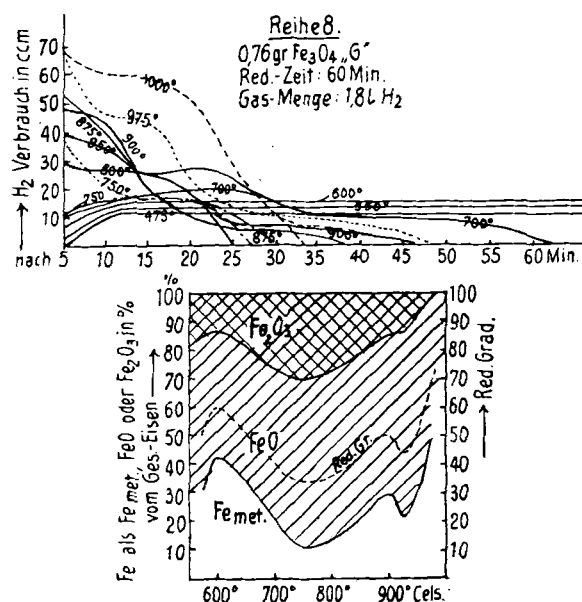
Dies ist der eine Grund, weshalb man die stufenweise Reduktion im strömenden Gase anzweifeln muß.

Weiter: Würde sich beim Reduzieren von Fe_2O_3 im strömenden Gase die Phase Fe_3O_4 überhaupt bilden, so würden natürlich von diesem Punkte an dieselben Erscheinungen bei der Reduktion auftreten müssen, wie bei der Reduktion von Fe_3O_4 als Ausgangsmaterial. Da aber eine Erschwerung der Reduzierbarkeit von Fe_2O_3 tatsäch-

lich nicht auftritt, muß die ausschließliche Bildung der Phase Fe_3O_4 als Übergangsstufe zum Fe auch unterhalb 564° im Verlauf des Reduktionsprozesses angezweifelt werden, zumal da in den Reduktionsendprodukten Fe_3O_4 analytisch nicht nachweisbar ist.

Man scheint also ganz allgemein der auffälligen Tatsache zu begegnen, daß sowohl unterhalb 564° , wo nur Fe_3O_4 und Fe stabil, jedoch FeO instabil ist, als auch oberhalb dieser Temperatur, wo alle drei Phasen stabil sind, die Stufe Fe_3O_4 bei der Reduktion von Fe_2O_3 im strömenden Gase unter Umständen gar nicht erst gebildet wird.

Vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre ist diese Tatsache nicht zu deuten. Man kann sich vielleicht vor-



stellen, daß die im Vergleich zu Fe_3O_4 wesentlich leichtere Reduzierbarkeit von Fe_2O_3 im Zusammenhange steht mit den bei dem Reduktionsvorgang auftretenden Energiepotentialen zwischen

Kern des Kristallites und Außenzone des Kristallites

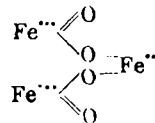
1. Fe_2O_3 Fe
2. Fe_3O_4 Fe

Das größere Potential bei 1. würde dann eine weitergehende und schnellere Reduktion zur Folge haben müssen, weil die „Reaktions-Diffusion“¹⁸⁾ abhängig sein müßte von der Größe des Potentials und weil demgemäß einer erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit eine schnellere und weitergehende Reduzierbarkeit entsprechen müßte. Jedoch weder diese Auffassung noch die Reduktionserschwerung infolge der Adhäsionserscheinungen können den gekennzeichneten Widerspruch erklären.

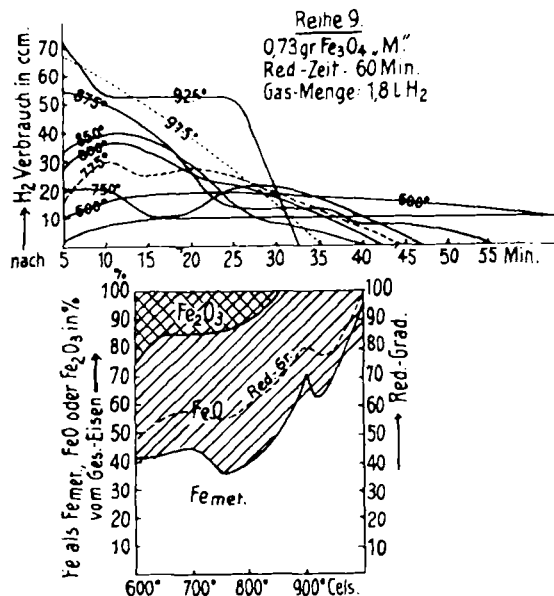
Wir müssen daher zu der Auffassung gelangen, daß der Reduktionsmechanismus vom Standpunkt der Valenztheorie und der Gleichgewichtslehre nicht erfaßt werden kann. Es liegt daher nahe, die Erörterung des Reduktionsmechanismus mit strukturtheoretischen Fragen in Zusammenhang zu bringen, nämlich mit der Feststellung der Anordnung des Sauerstoffatoms im Gitter der verschiedenen Oxydstufen des Eisens. Leider ist bisher nur das Gitter von Magnetit vollkommen erforscht¹⁹⁾. Magnetit zeigt demnach kubischen Aufbau, Spinelltyp, wie $\text{Ag}_2(\text{MoO}_4)$, so daß dem Fe_3O_4 die Strukturformel $\text{Fe}_2^{+++}(\text{Fe}^{\text{++}}\text{O}_4)$ des Ferriferrates

¹⁸⁾ Fry: Diss. Breslau 1919, 25.

¹⁹⁾ Z. B. Ewald, Kristalle u. Röntgenstrahlen, Berlin 1923, 213 u. 303.



zukommt, während bisher von seiten der Chemiker die Auffassung vertreten wurde, daß $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_3$, also Ferroferrit, sei. Die Struktur der anderen Oxyde ist noch nicht vollständig erforscht, so daß man nicht berechtigt ist, aus den vorliegenden Angaben Schlüsse auf den Abbau des O-Atomes beim Reduktionsvorgang zu ziehen. Es möge jedoch einer Vermutung Ausdruck gegeben werden, die in Übereinstim-



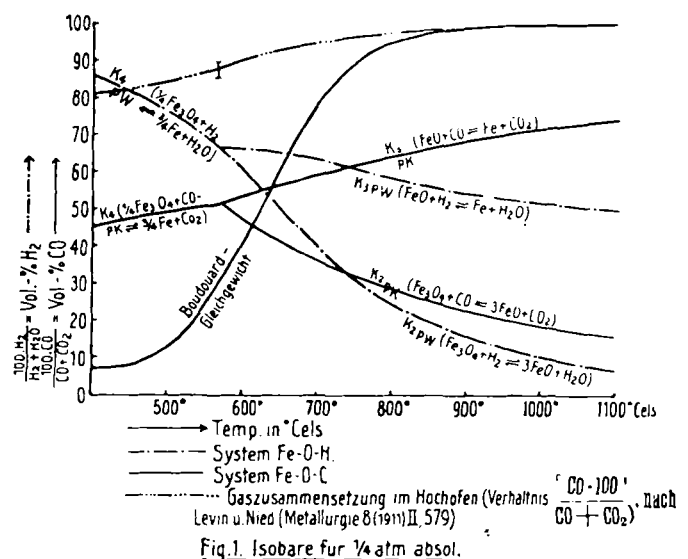
mung mit dem erkannten verschiedenen Verhalten von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 bei der Reduktion stehen dürfte: Es ist denkbar, daß bei den genannten beiden Oxyden der Abbau des Sauerstoffatoms nicht nach einem Gesetz im Sinne der klassischen Valenztheorie und der Gleichgewichtslehre, also stufenweise vor sich geht, vielmehr scheint es, daß der Sauerstoffabbau im Fe_2O_3 zunächst nach einem statistischen Gesetze erfolgt; daß die Sauerstoffatome aus dem Gittergebäude gewissermaßen zufällig und wahllos abgetrennt und entführt werden. Der Wahrscheinlichkeit des Sauerstoffabbaues aus Fe_2O_3 wird eine Beschränkung auferlegt, wenn er sehr langsam erfolgt und wenn die Sauerstoffatome, die im Gitter verbleiben, Zeit und Gelegenheit finden, sich so einzuordnen, wie es der Struktur des Fe_3O_4 entspricht. Dieser Möglichkeit ist entsprochen im statischen Gleichgewichtsbehälter: Bis zur Einstellung des Gleichgewichtes reagiert immer dieselbe Gasmenge²⁰⁾. Das Gleichgewicht hat sich eingestellt, wenn sich ein Teil der verbleibenden Sauerstoffatome so im Gitter eingeordnet hat, daß sich die Phase Fe_3O_4 gebildet hat. Im strömenden Gase jedoch, wo dauernd der Sauerstoff fortgeführt wird, wird auch dauernd dieses Einordnungsbestreben der Sauerstoffatome gestört. Fe_3O_4 ist nun schwerer reduzierbar als Fe_2O_3 , d. h. die Sauerstoffatome des Fe_3O_4 sind durch Wasserstoff schwerer aus ihrer Einordnung im Gitter zu entfernen als die des Fe_2O_3 , weil wahrscheinlich die Sauerstoffatome im Fe_3O_4 fester gebunden sind als im Fe_2O_3 , worauf schon der Salzcharakter des Fe_3O_4 hinweist. Es geht daraus hervor, daß bei der Reduktion von Fe_2O_3 im strömenden Gase um so eher Fe_3O_4 auftreten wird, je langsamer der Ab-

bau erfolgt, und daß im statischen Gleichgewichtssystem schließlich sich immer die Phase Fe_3O_4 bilden muß. Je schneller der O-Abbau aus Fe_2O_3 erfolgt, um so geringer ist die Bildungsmöglichkeit für Fe_3O_4 . Die Schnelligkeit des Sauerstoffabbaues wird natürlich wieder beeinflusst von der Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit, wie wir oben auseinandersetzen.

Es konnte im Vorstehenden gezeigt werden, daß die bisher übliche Erklärung des Reduktionsvorganges im strömenden Gase von Standpunkt der Gleichgewichtslehre und der klassischen Valenztheorie aus unzulänglich ist, und daß die rationelle Erklärung dieses Vorganges an anderen Punkten ansetzen muß. Vielleicht dürfte die Röntgenographie weitere Aufklärungen über den vorliegenden Fragenkomplex bringen.

Das Bestreben aus der Gaszusammensetzung auf den Zustand, in dem sich der Bodenkörper (Erz) im Hochofen befindet, schließen zu wollen, ist von vornherein aussichtslos, denn der Hochofenprozeß spielt sich im strömenden Gase ab und unterscheidet sich daher wesentlich von den Bedingungen, unter denen das chemische Gleichgewicht Geltung hat, das ja im stationären Gleichgewichtsbehälter bestimmt wird. Wir könnten auf Grund von Untersuchungen der Gaszusammensetzung in den einzelnen Hochofenhorizonten lediglich auf die Tendenz der vor sich gehenden Reaktion schließen, niemals aber auf den Zustand des Bodenkörpers.

Im Hochofen haben wir zwischen zwei Hauptgruppen von Reaktionen zu unterscheiden: 1. den Reduktionsreaktionen (heterogenes CO_2 -Gleichgewicht), 2. der Gichtgasreaktion (Boudouard'sches Gleichgewicht). Schon Levin und Niedt²¹⁾ weisen darauf hin, daß die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse keinen Aufschluß darüber gewährt, welche der angeführten Reaktionen sich bei bekannter Gaszusammensetzung vornehmlich abspielt, denn diese Frage hängt nicht von den Gleichgewichtsverhältnissen, sondern von der Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Reaktionen ab.



In unseren Untersuchungen des Reduktionsmechanismus der Eisenoxyde im strömenden Wasserstoff haben wir bewußt die Gichtgasreaktion ausgeschaltet, um nur die erste Gruppe von Reaktionen kennenzulernen, und kamen zu der Feststellung, daß das Gleichgewichtsdiagramm in keiner Beziehung steht

1. zur Reaktionsgeschwindigkeit, wie allgemein bekannt,

²⁰⁾ Vgl. die Versuche von Wöhler und Balz, a. a. O. und Matsubara, a. a. O.

²¹⁾ Metallurgie 8, 579 [1911].

Tafel 1.
System Fe — O — C.

Temp. ° C	Gleichgewicht $\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{FeO}}$			Gleichgewicht $\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}}$			Gleichgewicht $\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}}$		
	Log.	Nun.	Vol.-Proz. CO	Log.	Nun.	Vol.-Proz. CO	Log.	Nun.	Vol.-Proz. CO
	der Gleichgewichtskonstante $\log k_{2pk}$	k_{2pk}		der Gleichgewichtskonstante $\log k_{3pk}$	k_{3pk}		der Gleichgewichtskonstante $\log k_{4pk}$	k_{4pk}	
1100	+ 0,737	5,468	15,49	— 0,449	0,356	73,85	—	—	—
1000	+ 0,643	4,396	18,54	— 0,395	0,403	71,30	—	—	—
950	+ 0,590	3,891	20,45	— 0,365	0,432	69,85	—	—	—
900	+ 0,533	3,412	22,70	— 0,331	0,467	68,23	—	—	—
850	+ 0,471	2,958	25,10	— 0,295	0,507	66,40	—	—	—
800	+ 0,402	2,524	28,40	— 0,256	0,555	64,30	—	—	—
750	+ 0,327	2,123	32,05	— 0,213	0,612	62,00	—	—	—
700	+ 0,243	1,750	36,40	— 0,165	0,684	59,40	—	—	—
650	+ 0,153	1,422	41,32	— 0,112	0,773	56,40	—	—	—
600	+ 0,051	1,125	47,10	— 0,053	0,885	53,15	— 0,026	0,942	51,50
550	—	—	—	—	—	—	— 0,008	0,982	50,48
500	—	—	—	—	—	—	+ 0,013	1,030	49,31
450	—	—	—	—	—	—	+ 0,036	1,086	47,90
400	—	—	—	—	—	—	+ 0,063	1,156	46,45

System Fe — O — H.

Temp. ° C	Gleichgewicht $\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{FeO}}$			Gleichgewicht $\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}}$			Gleichgewicht $\frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{Fe}}$		
	Log.	Nun.	Vol.-Proz. H ₂	Log.	Nun.	Vol.-Proz. H ₂	Log.	Nun.	Vol.-Proz. H ₂
	der Gleichgewichtskonstante $\log k_{2pw}$	k_{2pw}		der Gleichgewichtskonstante $\log k_{3pw}$	k_{3pw}		der Gleichgewichtskonstante $\log k_{4pw}$	k_{4pw}	
1100	+ 1,151	14,16	6,59	+ 0,029	1,069	49,8	—	—	—
1000	+ 0,966	9,247	9,75	— 0,019	0,957	51,15	—	—	—
950	+ 0,862	7,278	12,55	— 0,045	0,902	52,55	—	—	—
900	+ 0,750	5,624	15,11	— 0,074	0,843	54,27	—	—	—
850	+ 0,627	4,236	19,47	— 0,107	0,782	56,18	—	—	—
800	+ 0,492	3,105	24,38	— 0,141	0,723	58,11	—	—	—
750	+ 0,345	2,213	31,19	— 0,179	0,662	60,18	—	—	—
700	+ 0,183	1,524	39,30	— 0,215	0,610	62,20	—	—	—
650	+ 0,002	1,005	50,00	— 0,268	0,540	65,02	—	—	—
600	— 0,199	0,632	61,25	— 0,320	0,479	67,71	— 0,286	0,518	65,9
550	—	—	—	—	—	—	— 0,389	0,408	70,04
500	—	—	—	—	—	—	— 0,506	0,312	76,20
450	—	—	—	—	—	—	— 0,639	0,230	81,85
400	—	—	—	—	—	—	— 0,791	0,162	85,70

2. zum Reduktionsmechanismus, also Reaktionsweg, weil der Abbau des höchsten Oxydes nicht stufenweise erfolgt. Das Hochofengleichgewichtsdiagramm läßt nur erkennen, daß wir in allen Ofenhorizontalen eine stark reduzierende Atmosphäre vorfinden (Kurve I, der Fig. 1), die schnell zur Bildung von metallischem Eisen führen müßte, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug wäre und nicht noch durch „passive Widerstände“ (Verschlackung, Verminderung der freien Oberfläche durch Sinterung und Adhäsionserscheinungen, Gasundurchlässigkeit des Erzes) gehemmt würde.

Aus diesen Ausführungen ziehen wir das Ergebnis, daß die vom Eisenhüttenmann gewünschte Aufklärung des Reduktionsmechanismus aus dem Gleichgewichtsdiagramm nicht zu erwarten ist.

Viel wichtiger erscheint es, das Schergewicht der Erforschung der Reduktionsvorgänge auf die Beobachtung der Verschlackung einerseits, der Sinterung, der Adhäsionserscheinungen (kurz, des Einflusses der freien Oberfläche) und des unterschiedlichen Verhaltens von Feinerz und grobstückigem Erz hinsichtlich der Gasdiffusion und Gasberührung zu legen.

Als wichtigstes Problem erscheint für die Kenntnis des Reduktionsmechanismus die Erforschung der Anordnung des O-Atomes im Gitter bei den verschiedenen Oxyden und die Loslösung bzw. Umstellung desselben im Reduktionsverlauf, eine Aufgabe, die der Röntgenographie zufällt.

[A. 63.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol.

Von Dr. JOSEF WIMMER.

Aus dem Laboratorium des Konsortiums für elektrochemische Industrie München.

(Eingeg. 30./4. 1925.)

In wässriger Lösung werden Alkohole gewöhnlich durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes bestimmt. Diese Methode ist wegen ihrer Einfachheit die gebräuchlichste und bei genauer Bestimmung des spezifischen Gewichtes recht zuverlässig, wenn wirklich ein reines Alkohol-Wassergemisch vorliegt. Sobald jedoch infolge von Anwesenheit anderer Substanzen die physikalische Methode nicht mehr anwendbar ist und chemische Methoden zur Bestimmung herangezogen werden müssen, wird die Alkoholbestimmung umständlich und schwierig. Am häufigsten wird dann die Oxydation des Alkohols mit Chromsäure benutzt. Der Alkohol wird mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiert, und die unverbrauchte Chromsäure mit Jodkalium und Thiosulfat zurücktitriert. Eine andere Methode beruht auf der Überführung der Alkohole in Äthyl- bzw. Methyljodid. Alle diese Methoden erfordern sehr genaues Arbeiten und nehmen viel Zeit in Anspruch, so daß sie für viele Zwecke wenig geeignet sind.

Durch die folgende Methode ist es nun möglich, Methyl- und Äthylalkohol mit ziemlich großer Genauigkeit