

Ein Weg zur Darstellung reiner Produkte liegt vielleicht in einer sorgfältigeren Abstimmung des Reduktionsmittels. Bei Anwendung von reinem Wasserstoff oder Kohlenoxyd setzt man den Partialdruck des Sauerstoffs und der gasförmigen Oxydationsprodukte gleich null, so daß die Umkehrung der Reaktion an Stellen, wo sie zu weit gegangen ist, nicht erfolgen kann.

Charlottenburg. Metallhüttenmännisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

666. Siegfried Hilpert und Ernst Kohlmeyer: Über Calciumferrite.

(Eingegangen am 23. November 1909.)

Die Spinelle treten im allgemeinen neben der großen Gruppe der Silicate etwas in den Hintergrund; und doch ist trotz der relativ kleinen Zahl ihrer Vertreter die Kenntnis dieser Reihe für die Mineralsynthese von großer Wichtigkeit. Denn die dreiwertigen Oxyde, unter ihnen vor allem die Tonerde, bilden neben den einfachen Verbindungstypen MeO , Me_2O_3 noch zahlreiche Komplexe mit Kieselsäure und Silicaten, wobei es heute noch durchaus ungeklärt ist, ob die Kieselsäure auch dem dreiwertigen Oxyd gegenüber als Säure auftritt, sobald noch andere Basen vorhanden sind. Zu dieser Gattung von Verbindungen gehören neben vielen Mineralien auch technisch wichtige Tonerde-Kieselsäure-Komplexe, wie die Hochofenschlacken. Hier ist die Frage nach der Funktion der Tonerde sogar von großer praktischer Bedeutung, nämlich für die Basizitätsberechnung der Schlacke¹⁾. Für ein systematisches Studium dieser ternären Systeme ist eine genaue Kenntnis der Spinell-Reihe eine notwendige Vorbedingung, und es hätte hier, auch unter den Gesichtspunkten der Mineralsynthese, wohl am nächsten gelegen, die Calciumaluminat zu bearbeiten. Es waren jedoch verschiedene Gründe, die uns bewogen, statt deren die Calciumferrite zu wählen. Zunächst hofften wir, in rein physikalischer Hinsicht bezüglich der Leitfähigkeit und des Magnetismus neue Gesetzmäßigkeiten aufzufinden. Sodann schienen uns die Ferrite in ihrer technischen Bedeutung zumal für hüttenmännische Prozesse noch nicht genügend gewürdigt. Schließlich glaubten wir auf Grund einiger Literaturdaten, daß wir hier relativ niedrige Schmelzpunkte finden würden, eine Hoffnung, die sich später als recht trügerisch erwies.

¹⁾ Vergl. Mathesius, Stahl und Eisen 1908, 1121.

Eine Zusammenstellung der Literatur über Ferrite findet sich in einer Arbeit, die der eine von uns kürzlich veröffentlicht hat¹⁾; sie enthält jedoch namentlich Hinweise auf Präparate, welche durch Glühen der Oxydgemische oder durch Ausfällen aus wäßriger Lösung dargestellt wurden. Im Schmelzfluß erhalten wurde bis jetzt das Monocalciumferrit von Tholander²⁾, Zulkowsky³⁾, Schott⁴⁾ (1200°) und Mostowitsch⁵⁾ (1240°). Ferner schmolz Schott das Di- und Tricalciumferrit (1500° und 1530°).

Da aus diesen vereinzelt Daten über das System $\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ nichts zu entnehmen ist, stellten wir eine größere Reihe von Schmelzen verschiedener Zusammensetzung her und untersuchten sie in der üblichen Weise, zunächst durch thermische Analyse, sodann unter allgemeineren chemischen und physikalischen Gesichtspunkten.

Über das Schmelzdiagramm.

Die Durchführung der thermischen Analyse erwies sich als recht schwierig, da sämtliche Schmelzpunkte zwischen 1200° und 1600° lagen, ein Temperaturgebiet, in dem auch die Untersuchung der Metalllegierungen oft nicht zu ganz schlüssigen Resultaten führt. Bei den Oxydschmelzen erscheint eine weitere Schwierigkeit in ihrer sehr geringen Leitfähigkeit für Wärme; sie bewirkt, daß thermische Effekte teils verspätet, teils gar nicht am Pyrometer bemerkbar werden. Um dem zu begegnen, mußten wir den Abkühlungsvorgang verhältnismäßig langsam gestalten, dann aber auch einen Ofen wählen, dessen eigene Abkühlungskurve möglichst annähernd eine gerade Linie ist, damit die durch die Schmelzen herbeigeführten Änderungen derselben auch leicht abgelesen werden können.

Als Tiegelmateriale kam nur Platin in Frage, da Porzellan, Marquardtmasse usw. mit den Schmelzen sofort in Reaktion treten. Die Notwendigkeit, Platintiegel zu benutzen, verursachte große Schwierigkeiten in der Wahl der Öfen. Heräus-Öfen konnten der hohen Temperatur wegen nur für einige Schmelzen benutzt werden; ganze Platinrohre, wie sie in amerikanischen Instituten teilweise angewandt worden sind, waren uns zu kostspielig. Als Widerstandsmateriale kam somit nur noch Kohle in Frage, die wieder besondere Vorkehrungen zum Schutze des Platins vor reduzierenden Gasen verlangte; denn

¹⁾ Diese Berichte **42**, 2248 [1909].

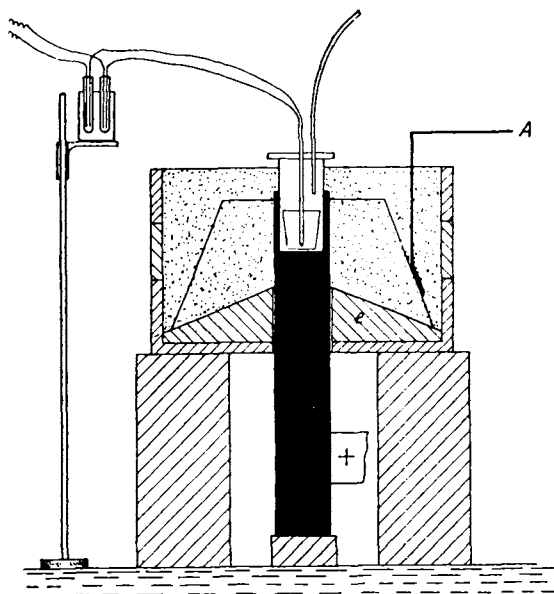
²⁾ Tholander. Experimentelle Untersuchungen über die Reduktion von Eisenerzen. Wien 1878.

³⁾ Zulkowsky, Erhärtung der hydraulischen Bindemittel, 1889.

⁴⁾ Dissertation Heidelberg, 1906, S. 101.

⁵⁾ Transactions of the Chem. Inst. of Min. Eng. **40**, 51 [1909].

auch geringe Spuren derselben führen die sofortige Zerstörung des Tiegels herbei. Bei der Wahl der Ofenkonstruktion war, wie schon erwähnt, auf möglichst linear verlaufende Abkühlung Wert zu legen. Nach mannigfachen Fehlschlägen kamen wir auf eine Form der Kohle-Widerstandsöfen, wie sie ursprünglich von Borchers¹⁾ vorgeschlagen und von Simonis²⁾ weiter ausgearbeitet wurde. Die beistehende Zeichnung (Fig. I) gibt einen Schnitt durch den Ofen und zugleich



Figur I.

unsere Versuchsanordnung. Die eine Elektrode besteht in einem abgestumpften Kegelmantel aus starkem Eisenblech mit Stromzuführung bei A, die andere aus einem Stab aus gepreßter Retortenkohle, der oben eine zur Aufnahme des Tiegels bestimmte Aushöhlung zeigt. e ist ein Kegel aus geschmolzener Magnesia mit einer zylindrischen Ausbohrung in der Mitte, durch welche der Kohlestab hindurchgeführt wird. Das Ganze wird in ein System von Schamotteringen eingebaut, die Hohlräume werden mit körniger, graphitischer Kohle ausgefüllt. Der Strom tritt durch die Eisenelektrode ein und geht durch das Kohlepulver zur anderen Elektrode, deren Oberfläche durch den

¹⁾ Die elektrischen Öfen, Halle 1907, S. 71.

²⁾ Sprechsaal 1908, Heft 16.

Magnesiastumpf stark verkleinert ist. Dadurch findet hier eine starke Konzentration der Stromlinien statt und damit auch eine Erhitzung der Kohlenelektrode auf sehr hohe Temperatur. Der Durchmesser des Ofens beträgt etwa 50 cm, der der Kohlenelektrode 8–10 cm¹⁾. Dieser breite Stab bedingt zwar einen starken Wärmeabfluß, er kühlt aber dadurch so gleichmäßig ab, daß die Eigenkurve des Ofens innerhalb weiter Grenzen fast geradlinig verläuft. Der Herausofen in vertikaler Anordnung kühlt zunächst sehr schnell ab; der Vorgang verlangsamt sich aber nach kurzer Zeit so, daß die Ofenkurve einer Hyperbel gleicht.

Eine weitere Schwierigkeit bestand in der Wahl des Materials für den Tiegel, der den Platintiegel mit Schmelze vor der Einwirkung des Kohlenoxyds schützen muß. Wir fanden schließlich in der Spinellmasse von Heinecke von der Zusammensetzung $2\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ ein Material, welches den Anforderungen einer gewissen Haltbarkeit und Gasdichtigkeit genügte. Die unten geschlossenen Zylinder, welche uns die hiesige Porzellanmanufaktur lieferte, brannten wir selbst gasdicht. Hierzu war wiederholtes, stundenlanges Erhitzen auf 1600° unbedingt erforderlich. Nach jedesmaligem Erkalten wurden die durch Schwindung entstandenen feinen Risse durch Auftragen von in Wasser aufgeschlämmt Spinellmasse wieder gedichtet, eine Operation, die sich auch bei hochgebrannten Tiegeln zwischen der Ausführung der Schmelzen als notwendig erwies. Zum weiteren Schutz gegen Kohlenoxyd, sowie um die Dissoziation des Eisenoxydes möglichst herabzudrücken, wurde während des Erhitzens Sauerstoff eingeleitet. Auf den Spinelltiegel wurde ein mit einem kreisförmigen Ausschnitt versehener Deckel aus hochgebrannter Schamotte gelegt, durch den die Zuführung des Sauerstoffs und des Thermoelementes erfolgte. Mit dieser Anordnung haben wir 50 Schmelzen ausgeführt und dabei die Platintiegel häufig bis 1600° erhitzt. Freilich ging es nicht ohne Unfälle ab, die jedesmal den Verlust des Platintiegels im Gefolge hatten.

Die Temperaturmessung geschah mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement, dessen Lötstelle sich nackt in der Schmelze befand. Damit es sicher gehandhabt werden konnte, befand es sich in einer Röhre aus Marquardt-Masse, die kurz über dem Platintiegel endigte. Die Temperaturablesung geschah alle 10 Sekunden und wurde mit einem Chronographen von Richards aufgezeichnet.

Als Ausgangsmaterial dienten Eisenoxyd aus Oxalat und reinstes Calciumoxyd von Kahlbaum. Beide Komponenten wurden in der Gesamtmenge von jedesmal 35 g äußerst innig mit einander verrieben und zunächst locker in den Tiegel eingefüllt; dann wurde das Thermoelement eingesetzt und das Gemisch mit Wasser befeuchtet. Das brachte zwei Vorteile; die Masse backte zusammen, so daß der Einsatz größer gewählt werden konnte; andererseits erstarrte die Sub-

¹⁾ Der Stromverbrauch beträgt bei dieser Dimensionierung 230 Amp. bei 15–20 Volt Klemmenspannung.

stanz, so daß der Tiegel mit Inhalt am Thermoelement leicht hochgehoben und in den Ofen eingebaut werden konnte. Bei 900° wurde die Substanz steinhart, es hatte also eine Veränderung stattgefunden. Gewöhnlich wurde noch 100° über den Schmelzpunkt erhitzt und dann die Abkühlungskurve aufgenommen. Häufig wurden Schmelz- und Erstarrungsvorgänge auch mit dem Auge verfolgt; die Beobachtung einer in Weißglut befindlichen Schmelze ist jedoch trotz der Anwendung einer blauen Brille recht austreugend, so daß sie nur bei einem Teil der Schmelzen geschah.

Das Durchrühren der Schmelze mit einem Platindraht erwies sich als äußerst gefährlich. Bei Temperaturen über 1200° ist die Schweißbarkeit des Platins sehr groß. Sobald der Draht oder das Thermoelement die Tiegelwände berührten, saßen sie auch meistens sofort fest und konnten erst nach dem Erkalten mit Mühe losgelöst werden.

Das Thermoelement wurde geeicht durch die Bestimmung der Schmelzpunkte von Antimon, Gold und Palladium, bei den beiden letztgenannten Metallen unter Anwendung der Drahtmethode.

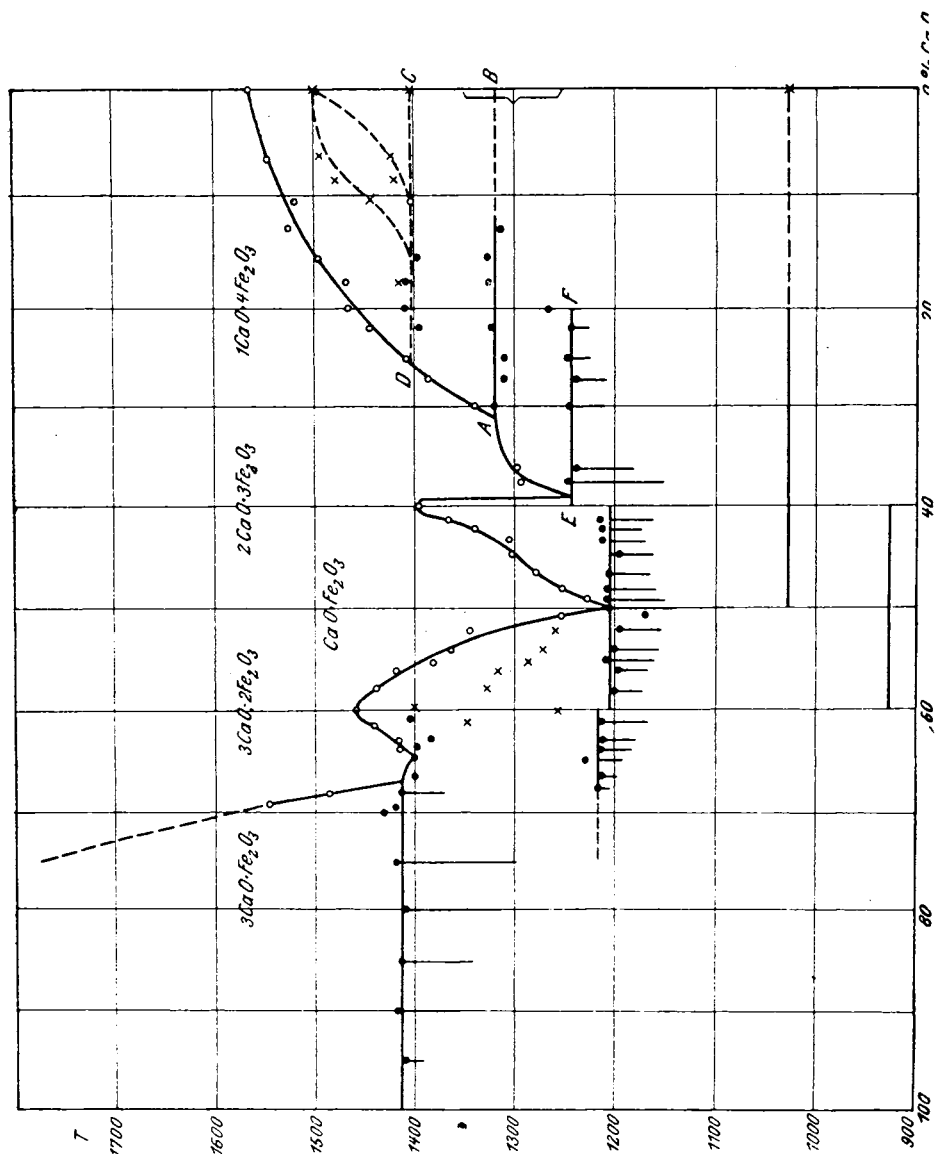
Es wurden gefunden:

	Schmelzpunkt	Fixpunkt
für Antimon	630°	630°
» Gold	1064°	1064°
» Palladium	1527°	1541°

Wir wählten diesen von Nernst und Wartenberg für Palladium angegebenen Schmelzpunkt, um die Korrekturen möglichst klein zu machen. Der höhere Schmelzpunkt von Holborn und Valentiner würde für den Spineltiegel Temperaturen voraussetzen, bei denen er geschmolzen wäre.

Die Resultate der thermischen Analyse sind aus dem Diagramm (Fig. II, S. 4586) ersichtlich. Die Zusammensetzung der Schmelzen ist in dieser Arbeit, sofern nicht ausdrücklich anderes bemerkt ist, überall in Mol.-Prozenten angegeben. Zur besseren Übersicht sind im Diagramm die primären Ausscheidungen mit kleinen Kreisen, eutektische Krystallisationen und Umwandlungen mit Punkten, Unregelmäßigkeiten in der Abkühlungskurve oder sekundäre Schmelzpunkte mit Kreuzen bezeichnet.

Die Gemische, die durch Zusatz von wenigen Prozenten Eisenoxyd zum Kalk entstanden, waren nicht vollständig schmelzbar, die Masse wurde über 1400° teigig. Ihre vollständige Erstarrung erfolgte bei 1410° unter Wärmeentwicklung. Die Haltezeiten erreichten ihr Maximum bei 75% Calciumoxyd. Die Schmelze mit 95% enthielt den Kalk in schönen Krystallen, deren Menge mit steigendem Eisenoxydgehalt abnahm, bis sie bei 75% verschwanden. Letzteres Pro-



Figur II.

dukt stellte eine schwarze Masse dar, die nach kurzer Zeit in ein graues Pulver zerfiel. Die erste vollständige Schmelzung konnten wir bei 69 % Calciumoxyd durchführen, die primäre Ausscheidung erfolgte hier bei 1550°; bei weiterem Zusatz von Eisenoxyd sank sie rasch, um in ein bei 1400° liegendes Eutektikum einzumünden. Man kann

demnach das Calcium-orthoferrit, $3\text{CaO} \cdot 1\text{Fe}_2\text{O}_3$, als eine unter Zersetzung schmelzende Verbindung ansehen, deren Bildungstemperatur bei 1410° liegt. In ihrem Zerfallen bei gewöhnlicher Temperatur erinnert sie an das Verhalten des Orthosilicats.

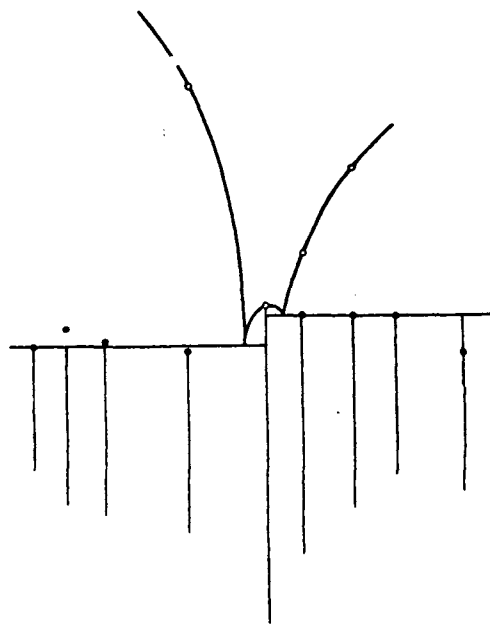
Die Linie der primären Ausscheidungen erreichte ein Maximum bei 60 % Calciumoxyd entsprechend der Formel $3\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$. Der hier angegebene Schmelzpunkt ist möglicherweise etwas zu hoch, da die Hauptmenge der Substanz bei einer etwas tiefer liegenden Temperatur erstarrte. Zugleich machte sich bei 1220° eine in festem Zustande erfolgende Umwandlung bemerkbar, die bei 62% Calciumoxyd (also etwa der Formel $5\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ entsprechend) ihre maximale Dauer erreichte. Die Zusammensetzungen der möglichen Verbindungen liegen hier so nahe bei einander, daß es aussichtslos erscheint, eine ganz präzise Entscheidung zu treffen; die mikroskopische Untersuchung der äußerst feinkörnigen und bröckeligen Materialien konnte auch keine definitiven Resultate liefern. Im Diagramm ist die Verbindung bei 60% Calciumoxyd eingetragen¹⁾.

Bei weiterem Zusatz von Eisenoxyd sanken die Temperaturen der primären Ausscheidungen rasch; es erschien ein Eutektikum bei 1200° , dessen Haltezeiten bei der Zusammensetzung $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ unter Wegfall der primären Ausscheidung ihr Maximum erreichten. Wird noch mehr Eisenoxyd zugegeben, so steigt die Schmelztemperatur wieder. Es erscheint also die Substanz, die eigentlich ein Spinell sein sollte, im Diagramm als Eutektikum; sie zeigt den niedrigsten Schmelzpunkt der ganzen Reihe. Makroskopisch krystallisiert sie in langen Nadeln; die Untersuchung der Dünnschliffe, die wir Hrn. Dr. Nacken verdanken, ergab deutlich zwei Strukturbestandteile. Der eine war rot durchscheinend, der andere war undurchsichtig und zeigte auch bei der Drehung der Polarisationssebene keine Aufhellung. Nach langem Erhitzen auf 1000° schien die Substanz homogener zu werden, dagegen ergab Abschrecken bei 1400° in Quecksilber kein anderes Produkt. Daß bei der Zusammensetzung $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ eine Verbindung liegt, geht mit Bestimmtheit aus der Kurve der spezifischen Volumina (Fig. IV, S. 4590), mit großer Wahrscheinlichkeit aus ihrer Leitfähigkeit hervor.

¹⁾ In einer vorläufigen Notiz (Carnegie Institution Year Book 1908, S. 98) erwähnt Day folgende Verbindungen zwischen Calciumoxyd und Tonerde: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, deren Eigenschaften, soweit dies aus den kurzen Mitteilungen zu erschen ist, in manchen Punkten mit denen der Ferrite übereinstimmen. Durch das Chem. Zentrabl. wurde uns nach Absendung die ausführliche Publikation (Amer. Journ. Science 1909, Oktoberheft) bekannt. Danach besteht zwischen Ferriten und Aluminaten hinsichtlich der Verbindungstypen und der Schmelzerscheinungen eine weitgehende Analogie.

Daß Calcium-metaferrit nicht in Oktaedern krystallisiert wie das Magnesiumferrit, ist bei den Abweichungen, welche die beiden Basen auch in anderen Mineralien von einander zeigen, nicht weiter verwunderlich. Auch der Chrysoberyll krystallisiert z. B. rhombisch.

Für das Verhalten des Calcium-metaferrits sind die beiden Erklärungen möglich: Die Substanz krystallisiert tatsächlich als Eutektikum, und die chemische Bindung tritt erst nach erfolgter Erstarrung ein. Darauf deutet die Umwandlungslinie bei 920° und die allmähliche Homogenisierung beim Erhitzen auf 1000° . Oder aber die Löslichkeit der beiden nächstliegenden Verbindungen ist im Calcium-metaferrit so gering, daß das Maximum experimentell nicht erkennbar ist (in Fig. III angedeutet). Jede geringe Abweichung von der richtigen Zusammensetzung hat das Auftreten des Eutektikums zur Folge.



Figur III.

Eine besondere Besprechung verlangt nur noch der Teil des Diagramms, welcher das

Verhalten der eisenoxydreichen Schmelzen wiedergibt. Hier wird das System dadurch kompliziert, daß die zunehmende Dissoziation des Eisenoxys immer mehr zur Oxydulbildung führt, die sich auch durch das Erscheinen von oktaedrischem Magnetit in den Schmelzen zu erkennen gibt. Von der Aufstellung eines Raumdiagramms haben wir Abstand genommen, da sich die Verhältnisse auch in der Ebene einigermaßen klar legen lassen. Bei langer Schmelzdauer wuchsen

die Haltezeiten auf der Linie CD , bei der ersten Abkühlung und demgemäß geringem Oxydulgehalt trat dasselbe auf der Linie AB ein. Die erstere gehört also dem ternären System $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, die letztere dem binären System $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ an. Die Temperaturlage der primären Ausscheidungen wurde durch vermehrte Oxydulbildung kaum beeinflusst. Da

das Eutektikum EF bei der Zusammensetzung $1\text{CaO} \cdot 4\text{F}_2\text{O}_3$ endet, liegt hier möglicherweise eine Verbindung vor.

Um die Dissoziation nach Möglichkeit zu unterdrücken, arbeiteten wir bei den eisenoxydreichsten Schmelzen in folgender Weise: Das gepulverte Gemisch wurde im Heraeus-Ofen bei 1200° zu einem harten Klumpen gesintert und dann stückweise in den auf 1600° erhitzten Platintiegel geworfen. Nach dem Schmelzen wurde sofort die Abkühlungskurve aufgenommen. Auf diese Weise wurde auch der Schmelzpunkt des Eisenoxyds zu 1565° bestimmt¹⁾. Dabei hatten sich nur 3.1 % Oxydul gebildet. Das geschmolzene Eisenoxyd bildet rhomboedrische, wohl mit Eisenglanz identische Schuppen. Ebenso wurde der Schmelzpunkt des Eisenoxyduloxyds (aus Ferrum reductum und Eisenoxyd) zu 1527° bestimmt. Es hatte also auch hier trotz des großen Oxydulgehalts keine große Schmelzpunktveränderung stattgefunden. Beide Schmelzpunkte sind bezogen auf den des Palladiums bei 1541° . Das Eisenoxyd zeigte beim Abkühlen auch mit dem Auge leicht zu beobachtende Umwandlungspunkte.

Zum Schluß wollen wir ausdrücklich bemerken, daß wir das Diagramm vollkommen im Anschluß an unsere Versuchsergebnisse entworfen und demgemäß auch Unstimmigkeiten, wie sie z. B. hier und da in der Dauer der eutektischen Krystallisationen lagen, mit aufgenommen haben, um eine Nachprüfung zu erleichtern.

Im allgemeinen ist überhaupt bei derartigen Arbeiten der Interpretation ein größerer Spielraum gelassen, als es auf anderen Gebieten der Chemie der Fall ist. So läßt sich in den ausgezeichneten Arbeiten des Carnegie-Instituts über die Calciumsilicate durch andere Verbindungen der Umwandlungspunkte ein verändertes Diagramm erzielen, ohne daß man dadurch den Experimentalergebnissen Zwang antut. Es wird auf dem Gebiet der Oxydschmelzen noch langer Arbeitserfahrungen bei hohen Temperaturen bedürfen, ehe vollkommene Sicherheit erreicht werden wird, und wir können unsere Arbeit nur als einen vorläufigen Versuch in dieser Richtung betrachten.

Physikalische Eigenschaften.

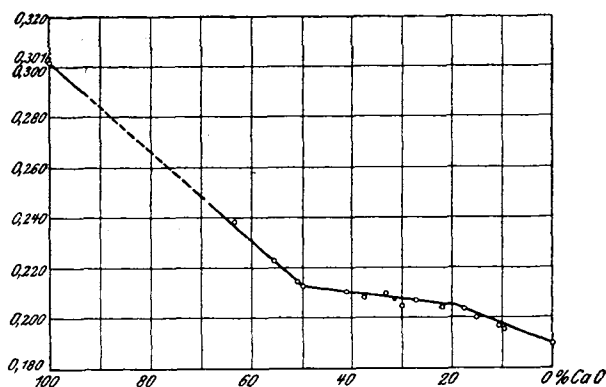
Die Farbe der Schmelzen variiert je nach ihrem Gehalt an Kalk. Die an Eisenoxyd reichsten sind schwarz und teilweise fast metallisch glänzend, wie das geschmolzene Eisenoxyd selbst (Eisenglanz). Zu der tiefschwarzen Farbe trägt wohl auch der Oxydulgehalt bei. Mit zunehmendem Kalkgehalt hellt die Farbe auf, das

¹⁾ Diese Daten sind bereits in einer Notiz des einen von uns, *Metallurgie* 1909, 323, veröffentlicht worden.

Calcium-metaferrit ist dunkelbraun, die bei 66% liegende Verbindung rotbraun. Das Calcium-orthoferrit ist wieder vollkommen schwarz, ohne daß hier jedoch Oxydulgehalt vorhanden wäre. Diese kalkreichsten Schmelzen in der Nähe des Orthoferrits zeigen dieselbe Eigentümlichkeit wie das entsprechende Orthosilicat; sie zerfallen nach dem Erkalten und bilden dann ein hellgraues Pulver.

Alle oxydreichen Schmelzen von 50—20% Kalk ziehen sich beim Erstarren zusammen, der Tiegelboden beult sich stark nach innen ein; bei den kalkreichen Schmelzen dagegen findet eine starke Ausdehnung statt, so daß die Tiegel manchmal kugelförmig aufgeblasen sind. Das Metaferrit bildet genau die Grenze, es behält sein Volumen bei. Wir konnten beobachten, daß in allen Fällen, in denen starke Ausdehnung beim Erstarren stattfand, zugleich auch die Wärmeeffekte einen heftigen Charakter trugen. Möglicherweise besteht hier ein Zusammenhang.

Einen analogen Verlauf zeigt die Kurve der spezifischen Volumina (Fig. IV). Hierbei wurde für Eisenoxyd der reziproke Wert von 5.19, für Calciumoxyd der reziproke Wert von 3.32 eingesetzt. Die Bestimmungen wurden bei kalkreichen Materialien unter Terpentinöl, bei den anderen unter Wasser vorgenommen. Der Knick, der sich auf der Kurve bei der Zusammensetzung $\text{CaO.F}_2\text{O}_3$ zeigt, ist durchaus charakteristisch und weist mit Bestimmtheit auf das Vorhandensein einer chemischen Verbindung hin.



Figur IV.

Die Größen des Magnetismus und der Leitfähigkeit zahlenmäßig festzustellen, war uns noch nicht möglich. Bei diesen Messungen ist die Formgebung die wichtigste Vorbedingung, die aber bei den überaus spröden, hochschmelzenden Oxyden schwer erfüllbar ist. Wir haben uns daher vorläufig auf rein qualitative Feststellungen beschränkt.

Von 0—27 % Calciumoxyd sind alle Schmelzen stark magnetisch, etwa in derselben Größenordnung, wie der Magneteisenstein, der ja auch bei manchen Schmelzen in erheblicher Menge anwesend ist. Von 27—50 % nimmt die Permeabilität ab, bei 67 % ist sie kaum noch bemerkbar und bei noch höherem Kalkgehalt von paramagnetischer Größenordnung.

Die Leitfähigkeit ist beim geschmolzenen (3 % Oxydul enthaltenden) Eisenoxyd ungemein gering, etwa das 10^{-10} -fache des Eisens. Ob hier nur Übergangswiderstände zwischen den Krystallen vorhanden sind, oder ob tatsächlich die Leitfähigkeit des Materials so gering ist, mag zunächst unerörtert bleiben. Auffallend ist jedenfalls die Tatsache, daß sowohl Eisenglanz wie auch Magnetit den Strom weit besser leiten.

Dasselbe gilt auch von den kalkarmen Ferriten mit hohem Oxydulgehalt, deren Leitfähigkeit von der Größenordnung des Magnetits ist. Bei einem Kalkgehalt von über 40 % sinkt sie auf einen ganz minimalen Wert herab, um genau bei der Zusammensetzung des Metaferrits wieder merklich zu werden. Der Zusatz von weiteren 2 % Kalk genügt, um den Widerstand außerordentlich zu steigern. Somit liegt bei dem Metaferrit ein ausgesprochenes Maximum der Leitfähigkeit vor, das wieder für das Vorhandensein einer Verbindung spricht. Interessant ist besonders die Frage, ob bei den Oxydschmelzen dieselben Gesetzmäßigkeiten Gültigkeit haben, die bei den Metallegierungen aufgefunden worden sind. Bei den letzteren wird bekanntlich bei Mischkrystallbildung die Leitfähigkeit stark herabgesetzt, während sie sich bei einfacher Nebeneinanderlagerung der Komponenten aus der Mischungsregel berechnen läßt¹⁾. Bei geschmolzenen Salzen ist bereits eine vollkommene Abweichung von diesen Prinzipien festgestellt worden²⁾. Da in der Reihe der Calciumferrite keine Mischkrystallbildung festgestellt werden konnte, so scheint auch hier, wenn man das Verhalten der Schmelzen zwischen 40 % und 60 % Kalk betrachtet, die bei Metallen gültige Regel nicht erfüllt zu sein. Die genaue experimentelle Prüfung dieser Verhältnisse bildet eine besondere, wahrscheinlich auch schwierige Arbeit, die wir später auszuführen hoffen.

Chemische Eigenschaften.

Hier interessierte vor allem die Angreifbarkeit der Ferrite durch Wasser und verdünnte Säuren, und es ergab sich, daß sie gegen solche Agenzien weit stabiler sind, als die entsprechenden Sili-

¹⁾ Gürtler, Ztschr. anorg. Chem. **51**, 397 [1906].

²⁾ Benrath, Ztschr. phys. Chem. **64**, 693 [1908].

cate. Wir prüften zunächst das Calcium-metaferrit und verwandten zwei verschieden hergestellte Produkte. Das eine war äußerst fein gepulverte Schmelze, das andere jedoch lediglich durch Zusammensintern eines innigen Gemisches von Calcium- und Eisenoxyd bei 1000° erhalten worden.

Die Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich, deren Zahlen die in Lösung gegangenen Gew.-Prozente Kalk resp. Eisenoxyd bedeuten. Angew. je 0.5 g Sbst.

	Kochen mit 750 ccm Wasser	Schütteln mit 250 ccm CO ₂ -haltigem Wasser	Schütteln mit 200 ccm 10-N-Salzsäure	
	%	%	%	
geschmolzenes und gepulvertes Ferrit . .	11—12	5.6	13.8 CaO,	8.4 Fe ₂ O ₃
gesintertes Ferrit . .	10	5.4	9 »	7 »

Beide Produkte verhalten sich annähernd gleich, das gesinterte zeigt sogar eine etwas größere Stabilität. Daraus geht hervor, daß die Vereinigung beider Komponenten weit unterhalb des Schmelzpunktes stattfindet. Freier Kalk wäre bei der Behandlung in Lösung gegangen. Um die Angreifbarkeit der kalkreichen Ferrite gegen Wasser zu prüfen, haben wir je 0.5 g derselben mit 200 ccm Wasser geschüttelt. Die Lösung wurde nach 15 Stunden abgossen, durch frisches Wasser ersetzt, das nach weiterem 30-stündigem Schütteln analysiert wurde. Es ergab sich, daß beim zweiten Male nur ganz unwesentliche Mengen in Lösung gegangen waren. Es ist also nicht möglich, den Kalk vollkommen zu extrahieren.

Zusammensetzung	Einwage	gelöst wurden während		% der Einwage	% des vorhandenen CaO
		der ersten 15 Stunden	der weiteren 30 Stunden		
	g	g	g		
50 Mol.-Proz. CaO	0.5065	0.0042	—	0.83	3.19
52 » »	0.4995	0.007	0.0010	1.60	5.81
60 » »	0.4995	0.0044	0.0012	1.12	3.25
66.7 » »	0.5003	0.0050	0.0004	1.08	2.61
75 » »	0.5001	0.0614	0.0008	12.44	24.28

Es ist nicht uninteressant, diesen Ergebnissen eine Reihe von Zahlen gegenüberzustellen, die bei der analogen Behandlung von geschmolzenen Calciumsilicaten erhalten worden sind¹⁾.

¹⁾ Philippi, Dissertation, Charlottenburg 1908.

Zusammensetzung	gelöst mit H ₂ O	mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure
	%	%
3 CaO, 1 SiO ₂	22.8 CaO, 1 SiO ₂	73.4 CaO, 15 SiO ₂
2 » 1 »	12.4 » 1.8 »	64.8 » 25.7 »
1 » 1 »	9.6 » 3.5 »	48.2 » 42.4 »
2 » 3 »	8.7 » 4.1 »	38.5 » 47.2 »

Es ergibt sich also, daß die Silicate durch wäßrige Agenzien stärker angegriffen werden, als die Ferrite. Die Unterschiede sind geringer bei den stark basischen Schmelzen, dagegen sehr ausgeprägt bei den Verbindungen. Möglicherweise handelt es sich hier nur um Oberflächenwirkung, obgleich sowohl Silicate wie Ferrite in gleich feingepulvertem Zustande zur Verwendung gekommen sind. In praktischer Hinsicht ist die geringe Löslichkeit der Ferrite von großer Bedeutung für die Zement-Industrie. Man setzt neuerdings den Zementen, welche dem Meerwasser ausgesetzt werden sollen, vor dem Brennen größere Mengen Eisenoxyd statt Tonerde zu, wodurch ihre Beständigkeit bedeutend erhöht wird.

Über unsere Versuche bezüglich der hydraulischen Eigenschaften wollen wir anderweitig ausführlicher berichten. Es sei nur Folgendes erwähnt: Alle Ferrite, die mehr als 50 % Eisenoxyd enthalten, nehmen auch bei langer Berührung in fein gepulvertem Zustande kein Wasser auf, können also auch nicht abbinden. Merkbare Reaktion zeigt erst das Metaferrit, das etwa $\frac{1}{8}$ Mol. Wasser bindet. Wirklich harte, zementartige Produkte ergeben nur die Schmelzen zwischen 60 und 70 % Calciumoxyd, während das α -Ferrit bei längerer Berührung mit Wasser zu einem grauen Pulver zerfällt.

Über das Verhalten von Eisenoxyd gegen Silicate haben wir nur wenige Versuche ausgeführt. So haben wir ein innig verriebenes Gemenge von Eisenoxyd mit 1 Mol. Calcium-metasilicat bei 1220° zusammengeschmolzen. Das Produkt war schwarzrot und deutlich ferromagnetisch. Es hatte also trotz der Gegenwart der Kieselsäure Ferritbildung stattgefunden, da Ferrosilicat wie das Eisenoxyd selbst unmagnetisch ist. Daß zwischen Silicaten und Ferriten Komplexverbindungen möglich sind, geht aus folgendem Versuche hervor; ein Gemisch von der Zusammensetzung K₂CO₃, 2 SiO₂, 3 Fe₂O₃ wurde bei dunkler Rotglut zu einem Glase zusammengeschmolzen; dasselbe wurde fein gepulvert und mit $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure 12 Stunden geschüttelt. Dabei gab es so wenig Eisenoxyd ab, daß die Flüssigkeit kaum die Rhodanreaktion zeigte. Durch Flußsäure wurde das Produkt rasch zersetzt.

Die Reduzierbarkeit des Eisenoxyds zeigt sich in den Ferriten stark herabgesetzt. Während krystallisiertes Eisenoxyd im Wasser-

stoffstrom seinen Sauerstoff bei 330° abzugeben beginnt, tritt diese Reaktion beim Calcium-metaferrit erst bei 380° ein, und bei sehr kalkreichen Ferriten ist diese Temperatur noch höher gerückt (410°). Es zeigte sich hier dieselbe Erscheinung, wie beim Eisenoxyd selbst, daß die Reaktion durchaus kontinuierlich bis zum Eisen verlief, ohne daß bestimmte Zwischenprodukte faßbar gewesen wären. Schon bei ganz geringen Sauerstoffverlusten trat bei der Behandlung mit Säuren Wasserstoffentwicklung auf.

Die chemischen Eigenschaften der Ferrite werden weiter im hüttenmännischen Teil dieser Arbeit besprochen, der an anderer Stelle veröffentlicht werden soll.

Charlottenburg. Metallhüttenmännisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

667. Hermann Haakh: Chinhydrone aus Chloranil und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 23. November 1909.)

Im letzten Heft der »Berichte« veröffentlichte A. Werner eine vorläufige Mitteilung über Additionsverbindungen von Kohlenwasserstoffen mit fetten Nitrokörpern¹⁾.

Der Inhalt dieser Abhandlung berührt sich sehr nahe mit einer vor einigen Monaten von mir beobachteten Bildung von »Chinhydronen« aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chloranil. Ich bringe deshalb diese Reaktionen jetzt schon zur allgemeinen Kenntnis.

Die in Frage stehenden Verbindungen entsprechen vollkommen den Merkmalen, die Schlenk²⁾ neulich als Charakteristika für Chinhydrone zusammengestellt hat. Zum Teil zeigen sie auch die von Schlenk am Beispiel von Hydrochinonäther und Chinon besonders schön beobachtete Eigenschaft, aus der stark gefärbten, beim Erwärmen entstandenen Schmelze beim Abkühlen wieder in das farblose Gemisch der Komponenten auseinander zu gehen.

Erwärmt man das zusammengeriebene Gemisch von Stilben und Chloranil im Wasserbad oder vorsichtig über freier Flamme, so bildet sich ein dunkelviolettes »Chinhydron«, dessen Farbe beim Erkalten wieder verschwindet. Löst man die noch nicht verblaßte Schmelze in Benzol, so erhält man eine schwach rot gefärbte Lösung.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 4324 [1909]. ²⁾ Ann. d. Chem. **368**, 278 [1909].