

5. Künstliche Bildung von Eisenglanz und Magnetit in den Eisenrückständen der Anilinfabriken.

Von Herrn Dr. WILHELM MÜLLER in Charlottenburg.

In den Hochöfen des Eisen- und Stahlwerkes „Phoenix“ zu Laar bei Ruhrort werden seit einiger Zeit die bei der Anilinfabrikation sich ergebenden Eisenrückstände mit verhüttet.

Das Material, an dem die vorliegenden Beobachtungen angestellt wurden, verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn C. REINHARDT, Chefchemikers des genannten Werkes, welchem ich auch an dieser Stelle nochmals meinen wärmsten Dank aussprechen möchte.

Die Darstellung des Anilins geschieht bekanntlich in der Weise, dass zunächst Benzol ($C^6 H^6$) durch Behandeln mit Salpetersäure in Nitrobenzol ($C^6 H^5 NO^2$) übergeführt und darauf letzteres durch nascirenden Wasserstoff zu Anilin ($C^6 H^5 NH^2$) reducirt wird.

Der zur Reduction erforderliche Wasserstoff wird durch metallisches Eisen und Salzsäure oder auch Essigsäure erzeugt. Nachdem aus dem Gemenge von Anilin und den gebildeten Eisenoxydulsalzen ersteres durch Destillation abgeschieden worden ist, werden die schlammartigen Eisenrückstände behufs thunlichster Entwässerung auf durchlässigen Boden gebracht, von wo sie, nachdem sie eine mehr teigige Consistenz erlangt haben, dem Hüttenwerke zugeführt und hier nochmals im Freien zu Haufen aufgeschüttet werden.

Unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft findet in den aufgehäuften Massen ein lebhafter Oxydationsprozess statt, sodass die damit verbundene Temperaturerhöhung sich bisweilen bis zum Erglühen der Haufen steigert, wobei die den Eisenrückständen noch reichlich beigemengten organischen Substanzen wesentlich mitwirken.¹⁾

Infolge dieser ausserordentlich energischen Oxydation verändert sich die ursprüngliche Masse nicht nur chemisch, sondern

¹⁾ Wie mir Herr C. REINHARDT freundlichst mittheilt, ist es sogar vorgekommen, dass von den die Eisenrückstände transportirenden Schiffen welche in Brand gerathen sind.

auch äusserlich in ganz auffallender Weise: aus der zuvor schwarzbraunen Farbe ist eine rothe geworden; die teigige bis pulverförmige Consistenz ist zumeist in eine derartig feste übergegangen, dass die Haufen zur Beschickung der Hochöfen von den Arbeitern mit Spitzhacken auseinander gebracht werden müssen. Die vorher noch vorhandenen organischen Beimengungen sind verschwunden. Die von besonders intensiver Erhitzung betroffenen Partien sind zusammengefrittet und besitzen ein vollkommen metallisches Ansehen, lebhaften Glanz und stahlgraue Farbe. Sie sind mit zahlreichen kleineren und grösseren Hohlräumen erfüllt, in denen zierlich gebildete Kryställchen sitzen.

Die Form der letzteren wie die einfache Strichprobe ergaben, dass das Endprodukt der in obiger Weise ganz spontan vor sich gegangenen Umänderung der Eisenrückstände der Hauptsache nach Eisenglanz ist.

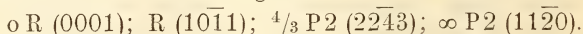
Herr C. REINHARDT hatte die Güte, mir auch von dem aus den chemischen Fabriken bezogenen ursprünglichen Material eine Probe zuzusenden. Eine damit angestellte Untersuchung ergab neben reichlichem Wassergehalt und Beimengungen von organischer Substanz deutliche Chlorreaktion. Es lässt sich demnach annehmen, dass in den die Eisenrückstände abgebenden Anilinfabriken zur Erzeugung des Wasserstoffs Eisen und Salzsäure verwendet worden ist.

Das hierdurch gebildete Eisenchlorür oxydirte sich nach und nach zu Eisenoxychlorid und Eisenchlorid. Unter der Einwirkung der hohen Temperatur und der sich dabei entwickelnden Wasserdämpfe erfolgte die Zersetzung der Chloride zu Eisenoxyd und flüchtiger Salzsäure und die Bildung sublimirten Eisenglanzes vernuthlich in analoger Weise, wie die des vulkanischen Eisenglanzes.

Was nun die zumeist interessirenden, in den zahlreich entstandenen Hohlräumen aufsitzenden, wohl ausgebildeten Kryställchen von Eisenglanz betrifft, so schwanken dieselben von minimalen Dimensionen bis zu 1 cm Durchmesser.

Sie sind von dunkel stahlgrauer bis schwarzer Farbe, zeigen lebhaften Metallglanz, geben einen kirschrothen Strich und werden vom Magneten schwach angezogen.

Es werden an ihnen folgende Formen beobachtet:



Jede dieser Formen kann vorherrschend werden, so dass sich, abgesehen von den Mischtypen, vier verschiedene Krystalltypen ergeben:

- 1) der tafelförmige Typus,
- 2) der rhomboëdrische Typus,
- 3) der pyramidale Typus.
- 4) der prismatische Typus.

Die nach dem tafelförmigen Typus gebildeten Krystalle erreichen die bedeutendste Grösse. Meist von scharfer Umgrenzung, nur hin und wieder gerundet, auch wohl am Rande zerfranst, zeigen sie ausser der herrschenden Basis $oR(0001)$ noch das Hauptrhomböeder $R(10\bar{1}1)$, wodurch entweder regulär sechsseitige, oder dadurch, dass drei gleich gerichtete Rhomböederflächen vorherrschen, mehr dreieckige Täfelchen entstehen. Infolge ganz ungleicher Centraldistanz der Rhomböederflächen kommen aber auch nicht selten vollkommen unregelmässig sechsseitige Täfelchen vor.

Zu diesen Formen gesellt sich ziemlich häufig noch die Deuteropyramide $\frac{4}{3}P2(22\bar{4}3)$, und vereinzelt wurde mit ganz schmalen Flächen noch das Deuteroprisma $\infty P2(11\bar{2}0)$ beobachtet, theils als gerade Abstumpfung der zickzackartigen Randkanten von $R(10\bar{1}1)$, theils, bei etwas stärkerer Entwicklung von $\frac{4}{3}P2(22\bar{4}3)$, als gerade Abstumpfung der Mittelkanten von letzterer Form.

Der rhomboëdrische Typus unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur durch eine stärkere Entwicklung des Hauptrhomböeders, indem hierdurch die Krystalle den tafelförmigen Habitus verlieren und grössere Dickendimension annehmen. Die Entwicklung von $R(10\bar{1}1)$ bis zum Erscheinen seiner Polkanten wurde jedoch nur seltener beobachtet.

Beim pyramidalen Typus wird der ganze Krystall von der Deuteropyramide $\frac{4}{3}P2(22\bar{4}3)$ beherrscht. Die Mittelkanten sind wohl entwickelt und mitunter durch $\infty P2(11\bar{2}0)$ gerade abgestumpft; dagegen fehlt die Abstumpfung der alternirenden Polkanten durch $R(10\bar{1}1)$ nie. Auch die Basis $oR(0001)$ ist stets vorhanden.

Krystalle vom prismatischen Typus fanden sich nur auf einem einzigen kleinen Drusenraum. Es konnten deren fünf mit Sicherheit beobachtet werden, von denen der grösste gegen 2 mm Prismenlänge besass bei etwa dem gleichen Durchmesser in der Richtung der Nebenaxen. Das Deuteroprisma und die Basis herrschen vor; die Combinationskanten beider werden durch $\frac{4}{3}P2(22\bar{4}3)$ abgestumpft, und auf die Prismenkanten ist als gerade Abstumpfung der alternirenden Polkanten von $\frac{4}{3}P2(22\bar{4}3)$ das Rhomböeder $R(10\bar{1}1)$ aufgesetzt.

Es zeigt sich somit, dass trotz der Gleichheit der Bedingungen bei der Bildung des in Rede stehenden Eisenglanzes die Combination der Krystalle im Grunde genommen dieselbe bleibt, dass dagegen der Habitus wechselt, im vorliegenden Falle der denkbar verschiedenste ist, wobei indessen nochmals darauf hingewiesen sein möge, dass die einzelnen Typen nicht unvermittelt neben einander stehen, sondern durch Mischformen in einander übergehen.

Ich hebe obige Bemerkung hervor, da Herr A. ARZRUNI (Zeitschr. f. Kryst. u. Min. XVIII. S. 46 u. f.) sowie Herr BRUNO DOSS (dieselbe Zeitschr. XX. S. 567) an den von ihnen untersuchten sublimirten Hämatiten auf die Beständigkeit des Habitus besonders aufmerksam machen.

Was die Beschaffenheit der Flächen anlangt, so sind dieselben bei vollkommen ebener Ausbildung fast durchweg recht schön spiegelnd; vielfach zeigen sie jedoch eine treppenförmige, im Allgemeinen den benachbarten Combinationskanten parallele Vertiefung, wie dies bei schnell gebildeten Krystallen häufig zu beobachten ist.

Die Winkelmessung ergab:

	Gemessen:	Berechnet (nach Miller):
R : R (Mittelkante)	85° 55′	86°
OR : R	57° 29′	57° 30′
R : ∞ P2	43° 4′	43° 5′
$\frac{4}{3}$ P2 : $\frac{4}{3}$ P2 (Mittelkante)	57° 40′	57° 46′
OR : $\frac{4}{3}$ P2	61° 20′	61° 7′

Um festzustellen, ob der vorliegende künstlich gebildete Eisenglanz auch hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung analoge Beziehungen zu dem vesuvischen aufweist, wurden mehrere Analysen unternommen, die Herr Prof. Dr. VON KNORRE die Güte hatte, im anorganischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Charlottenburg durch die Herren Stud. SÖDING und LÖSCHER ausführen zu lassen.

Herr SÖDING, dem ich als Material mehrere kleine Krystallgruppen ohne sorgfältige Auswahl übergeben hatte, giebt als Mittel zweier Analysen an:

76, 43 $\frac{0}{100}$	F ² O ³
23, 48	Fe O
<hr/>	
99, 91.	

Bei diesem auffälligen Resultat schien es geboten, für eine Wiederholungsanalyse lediglich gut gebildete Eisenglanzkryställchen

auszusuchen. Die Analyse, welche Herr LÖSCHER mit zwei verschiedenen Portionen ausführte, ergab:

I.	II.	
87, 38 %	86, 45 %	Fe ² O ³
12, 45	11, 78	Fe O
<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 99, 83.	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 98, 23.	

Die Krystalle führen also einen nicht unbeträchtlichen Eisenoxydulgehalt.

Auch in dem vesuvischen Eisenglanz giebt Herr C. F. RAMMELSBURG (Handbuch der Mineralchemie II. Aufl. S. 147 u. 148) einen Oxydulgehalt von 3, 11 % an und erklärt die Gegenwart desselben entweder aus einer Beimengung von Magneteisen oder durch die Annahme einer Isomorphie von Fe O und Fe²O³.

Da die Entscheidung, wie der Eisenoxydulgehalt in den vorliegenden Eisenglanzkrystallen zu erklären sei, auf rein chemischem Wege sich nicht treffen lässt, suchte ich sämtliche Krystalldrusen nochmals gründlich mit einer scharfen Lupe ab in der Erwartung, Magneteisen zu finden, und gewährte an verschiedenen derselben deutlich ausgebildete oktaëdrische Krystalle bis zu 2 mm Kantenlänge.

Die Flächen sind nicht in dem Maasse glatt und spiegelnd, dass eine goniometrische Messung vorgenommen werden konnte; allein die Form der Krystalle, als auch der Umstand, dass zwei schön ausgebildete Oktaëder-Zwillinge erkannt werden konnten, sowie endlich der etwas hellere Metallglanz, der schwarze Strich und die stark magnetische Eigenschaft der Krystalle liessen es nicht zweifelhaft erscheinen, dass Magnetitkrystalle vorlagen.

Um diese Wahrnehmung noch weiter durch die chemische Analyse zu bestätigen, wurden einige kleine Drusen, auf denen Eisenglanz- und Magnetit-Kryställchen sassen, im Mörser zu Pulver verrieben und aus letzterem unter Wasser mit dem Magneten der Magnetit ausgezogen. Dieses wurde unter Umrühren mit dem gewonnenen Magnetitpulver mehrmals wiederholt, um etwa mechanisch beigemengten Eisenglanz nach Möglichkeit auszuschliessen.

Die mit dem Magnetitpulver von Herrn LÖSCHER ausgeführte Analyse ergab:

71,18 %	Fe ² O ³
28,72	FeO
<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 99,90.	

Dieses Resultat kommt der theoretischen Zusammensetzung des Magnetits

68.97	%	Fe ² O ³
31.03		FeO

so nahe, dass füglich kein Zweifel an der Behauptung bestehen bleiben kann, dass die beobachteten octaëdrischen Krystalle in der That Magnetit sind. Es ist demnach in gleicher Weise, wie in den Fumarolen des Vesuv, wo sich beide oxydische Eisenverbindungen neben einander bilden, auch im vorliegenden Falle als Sublimationsproduct Eisenglanz und Magnetit entstanden.

Dass nun aber der letztere sich nicht nur neben dem Eisenglanz, sondern auch als Einschluss in demselben gebildet haben dürfte, ist nach den Analysen und aus der Thatsache, dass auch aus gepulverten Eisenglanz-Krystallen mit dem Magneten schwarzes Magnetitpulver in deutlich erkennbarer Menge ausgezosen werden konnte, wohl mit Bestimmtheit wahrzunehmen.

Dass Verwachsungen und sogar regelmässige zwischen beiden Eisenverbindungen bestehen, ist bekannt. SCACCHI und G. VOM RATH (Neues Jahrb. f. Min. etc., 1876. p. 386) beobachteten regelmässig angeordnete Eisenglanz-Krystalle in dem dem Magnetit ganz analog zusammengesetzten Magnoferrit vom Vesuv, und H. BÜCKING (Zeitschr. f. Kryst. u. Min., I. p. 575) beschreibt eine regelmässige Verwachsung von Magneteisen mit Eisenglanz von der Alp Lerchentini im Binnenthal.

Ob die Verwachsung von Magnetit mit Eisenglanz in unserem Falle auch eine regelmässige ist, darüber lässt sich mit dem vorliegenden Material keine Entscheidung treffen.

Aus dem Vorhergehenden lässt sich jedoch schliessen, dass der Oxydulgehalt der Eisenglanz-Krystalle nur beruhen kann auf einer durch die Art ihrer Bildung erklärlichen zufälligen Verwachsung von Magnetit mit Eisenglanz und nicht, wie RAMMELSBURG auch für möglich hält, auf einer Isomorphie von FeO und Fe²O³.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1893

Band/Volume: [45](#)

Autor(en)/Author(s): Müller Wilhelm

Artikel/Article: [Künstliche Bildung von Eisenglanz und Magnetit in den Eisenrückständen der Anilinfabriken. 63-68](#)