S. 335 Zeile 25: Schreibe „ganz Europa“ statt „Mitteleuropa“ (bei Syrphus pyrastri).

S. 612. Streiche das v. vor Dzierzon. Es geht nicht an, daß Brehms Tierleben den berühmten Bienenforscher adelt, schreibe Dr. statt v.!

Das Rosten des Eisens.

Studien und Untersuchungen von Dipl.-Ing. P. MEDINGER.

Rost isset Stachel und isen
Also tuot sorge den wisen
(Warlburgsprüche)

I.

Was ist Rost?

Wohl ein jeder meiner Leser glaubt zu wissen was der Rost ist, und doch stößt man, wenn man eine genaue Definition des Rostes geben soll, auf große Schwierigkeiten. In der Chemie und in der Technik bezeichnet man darunter vielfach verschiedene Dinge. In der Chemie bezeichnet man als Rost allgemein das Oxydhydrat des dreiwertigen Eisens $Fe_2O_3 . xH_2O$. Es mag ja meist der Rost zum großen Teil aus dem Körper dieser Formel bestehen; ganz aber nie, und manchmal enthält er, wenigstens das, was man in der Technik unter dem Namen Rost versteht, wie ich in weiteren Arbeiten zeigen werde, sogar von dieser Verbindung fast gar nichts. Der Techniker bezeichnet mit dem Namen Rost im Allgemeinen jedes Korrosionsprodukt des Eisens. Es kommt ihm eben nur auf das greifbare Resultat an: das Eisen wird zerstört, mehr oder weniger tiefgehend angefressen; was dabei chemisch daraus wird, ist ihm ganz einerlei. Ja, vom technischen Standpunkte aus muß man in das Studium des Rostens sogar die Prozesse einbegreifen, bei denen der Angriff oder die Zerstörung des Eisens ohne die Bildung eines festen, bleibenden Rückstandes auf dem Eisen vor sich geht, wie dies z. B. beim Angriff des Eisens durch Säuren der Fall sein kann. Alle diese Produkte als Rost zu bezeichnen würde eine heillose Verwirrung bewirken, und ich will in meinen Ausführungen als Rost nur den bei der Korrosion des Eisens entstehenden, dem Eisen anhaftenden festen Körper bezeichnen, dabei aber dennoch alle zur Zerstörung des Eisens führenden Prozesse soviel wie möglich mit besprechen. Es ist dies um so mehr berechtigt, als alle diese Prozesse im großen ganzen mit dem Rosten eine gemeinsame Ursache und einen ähnlichen Verlauf haben.

Diesen Rost aber, wie es in fast allen heutigen Lehrbüchern und Veröffentlichungen über dieses Thema geschieht, schlankweg

als den Körper $Fe_2O_3 . xH_2O$ mit z. B. trocken 52,3 % Eisen, 22 % Sauerstoff und 25,7 % Wasser zu bezeichnen, worin das Eisen ausschließlich in der Ferriform vorliegt, ist absolut nicht angängig. Unter 100 Rostproben die man analysiert, wird nicht eine dieser Formel entsprechen, die meisten werden sehr starke Abweichungen von dieser Zusammensetzung zeigen.

Ich habe selbst im Laufe dieser Studien über 40 Rostproben verschiedener Herkunft mehr oder weniger eingehend untersucht, und dabei keine einzige gefunden, die dieser Formel irgendwie entsprochen hätte. Der Eisengehalt schwankte zwischen 30 und 65 %. Schon bei der Untersuchung von Proben, die am gleichen Orte anscheinend unter den gleichen Verhältnissen rosteten, findet man starke Abweichungen in den Resultaten; noch größer aber sind die Differenzen, die die in der Literatur sich findenden Analysenresultate von Rostproben unter einander aufweisen. Von den zahlreichen veröffentlichten Rostanalysen will ich nur die von Donath und Indra [1]) veröffentlichten als Beispiel anführen, um zu zeigen, daß, abgesehen vom Eisengehalt, auch die geforderten 25,7 % Wasser recht wenig stimmen.

	Probe I	II	III	IV
Feuchtigkeit	4,41 %	1,74 %	2,35 %	1,60 %
Gebundenes Wasser . . .	12,21 %	7,53 %	6,23 %	1,55 %
FeO (Ferrooxyd)	2,23 %	2,79 %	6,04 %	1,03 %
Fe_2O_3 (Ferrioxyd)	74,52 %	86,45 %	78,50 %	92,94 %
Sonstige Bestandteile . . .	6,63 %	1,49 %	6,88 %	1,03 %

Bei der Durchsicht der bisher veröffentlichten Analysen des Rostes fällt es auf, daß einzelne Autoren jedesmal den Gehalt des Rostes an Ferro-Oxyd bestimmt haben, andere hingegen den Rost als ausschließlich aus Ferri-Oxyd bestehend hinstellen, oder auch einen Gehalt an Ferroeisen einfach ignorieren, meist wohl in ihrem Eifer, den Rost absolut in eine feste Formel $Fe_2O_3xH_2O$ hineinzuzwängen. Auf Grund meiner zahlreichen Untersuchungen glaube ich nun als absolut sichere Tatsache hinstellen zu können, daß der Rost stets Ferrooxyd, allerdings in verschiedener Menge, enthält. Bei den von mir darauf untersuchten ca. 40 Rostproben schwankte der Gehalt an Ferroeisen zwischen 1,3 und 10 %. Dieser Ansicht sind auch andere Autoren, unter anderm Tilden, der in Rostproben die 250 Jahre an der Luft gelegen hatten, in den äußersten Schichten noch 9,20 % Ferroeisen fand, bei 62,65 % Gesamteisen.[2]) Das stetige Vorkommen von Ferroeisen in dem

[1]) Chem. Zeit. 1911, p. 773.

[2]) Journal of. chem. Society London. Transactions. Vol. 93. Part. II.

Rost und besonders die große Stabilität dieses Ferroeisens gegenüber dem Luftsauerstoff kann sich Tilden nicht anders erklären, als daß der Rost Magnetit (Fe_3O_4) enthalten müsse, der ja bekanntlich in seiner Zusammensetzung von außerordentlicher Stabilität ist.

Dieser Frage, ob der Rost Magnetit enthielte, widmete ich eine lange Reihe von Versuchen. Nachdem alles Nachforschen nach einer chemischen Methode zur — wenn auch nur qualitativen — Bestimmung von Magnetit sowohl in der mir zugänglichen Literatur, als auch bei meinen Kollegen resultatlos verlaufen war, auch andere Versuche, wie das Aufschlemmen des feinst gepulverten Rostes in Flüssigkeiten verschiedener Dichte usw. zu keinem Ergebnis geführt hatten, glaubte ich schließlich angesichts des so verschieden starken Magnetismus des Magnetits und des Rostes auf magnetischem Wege aus dem fein gepulverten Rost eine Absonderung, oder doch zum mindesten eine Anreicherung des Magnetits erreichen zu können. Meine Versuchsanordnung war dabei folgende:

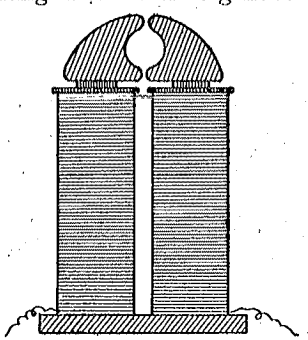


Fig. 1.

Zwischen den zylindrisch ausgeschnittenen Polen eines sehr kräftigen Elektromagneten (8000 Ampèretouren Fig. 1) ließ ich aus einem Glastrichter sehr fein gemahlenen Rost in dünnem Strahle durchfließen. Der an den Polen des Magneten haftende Anteil wurde dann für sich von neuem durchfließen lassen, und diese Operation mit dem jeweilig an den Polen hängen bleibenden Anteil 4—5 mal wiederholt. Es wurde dann sowohl der beim ersten Durchfließen die Pole passierende Anteil, sowie der beim letzten Versuch an den Polen haftende Rost jeder für sich analytisch auf seinen Gehalt an Ferro- und Ferri-Eisen untersucht. Magnetit (Fe_3O_4) verhält sich bei der Analyse als $FeO+Fe_2O_3$, also aus molekularen Mengen von Ferro- und Ferrioxyd zusammengesetzt. Er enthält demnach rund 31 % Ferrooxyd. Da nun Magnetit viel stärker magnetisch ist als Ferrioxyd, so mußte sich bei meinen Versuchen der Magnetit an den Polen abscheiden, oder wenigstens anreichern, wenn der Rost wirklich Magnetit enthielt. Es mußte dann bei der Analyse der an den Polen des Magneten sich schließlich ansammelnde Anteil einen wesentlich höheren Gehalt an Ferroeisen ergeben als der durchfließende Teil.

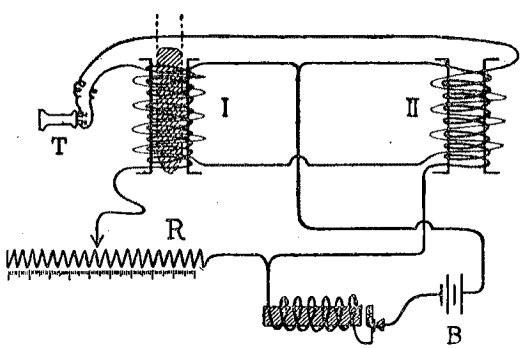
Das Ergebnis der Analyse war folgendes:

Probe I (an den Polen haftend)	Gesamteisen	58,25 %
	Ferrieisen . .	56,00 %
	Ferroeisen .	2,25 %
Probe II (durchgeflossen).	Gesamteisen	58,25 %
	Ferrieisen . .	56,00 %
	Ferroeisen. .	2,25 %

Irgendwelche Trennung hatte demnach nicht stattgefunden,

Ein Gemisch von reinem, gepulvertem, von mir selbst dargestelltem, künstlichem Ferrioxyd mit gepulvertem, natürlichem Magnetit hingegen gab schon beim ersten Durchfließen über 90 % des Magnetit an die Magnetpole ab. An einer Mischung von Rost mit Magnetit hingegen war eine Trennung auf diesem Wege nicht zu erreichen; nur eine geringe Anreicherung des Magnetits konnte festgestellt werden. Als Grund dafür glaube ich den Umstand annehmen zu müssen, daß der Magnetit permanent magnetisch ist, und daß der ziemlich stark magnetische Rost von dem im Magnetfelde stark erregten Magnetit festgehalten wird.

Es ist mir bei diesem Studium aufgefallen, wie wenig die magnetischen Eigenschaften der Eisenoxyde bisher studiert worden sind, und wie wenig zuverläßige Angaben sich darüber in der Literatur vorfinden. Selbst in den besten einschlägigen Werken finden sich hierüber direkt falsche Angaben. Es wäre dies eine dankbare Aufgabe für Physiker, denen die nötigen Meßapparate zur Verfügung ständen. Ich selbst suchte mir an Hand der Hughes'schen Induktionswage, oder vielmehr mittelst eines von mir selbst entworfenen ähnlichen Apparates über diese Fragen einige Klarheit zu verschaffen. Den dazu verwendeten Apparat, den ich mir wegen der heutigen Umstände nur in recht rudimentärer Weise und sehr unvollkommen herstellen konnte, will ich der Idee wegen hier kurz beschreiben. (Fig II.) I und II



(Fig. II.)

sind zwei sehr dünnwandige hohle Holzspulen. Beide haben absolut gleichstarke primäre Wickelungen, die, parallel geschaltet, von einem durch einen Wagner'schen Hammer unterbrochenen Gleichstrom gespeist werden. In den primären Stromkreis der Spule I ist außerdem ein veränderlicher und ablesbarer Widerstand R eingeschaltet. Die sekundären Wickelungen der beiden Spulen, die sich ebenfalls absolut gleich sein müssen, sind gegeneinander geschaltet, sodaß bei absoluter Gleichheit der vier Wickelungen die beiden sekundären Ströme sich gegenseitig aufheben. Ein in den sekundären Stromkreis als Stromanzeiger geschaltetes Telephon T wird dann stromlos, stille sein. Verstärke ich nun in I das Magnetfeld dadurch, daß ich ein dünnwandiges Reagensglas mit z. B. fein gepulvertem Eisen in die Höhlung der Spule I einführe, so wird der induzierte sekundäre Strom der Spule I den der Spule II an Intensität übertreffen, und das Telephon ertönt. Um es wieder zum Schweigen zu bringen, schwäche ich durch Einschalten von Widerstand (R) die Feldstärke in I. Es ist klar, daß der zu diesem Zwecke einzuhaltende Widerstand einen Maßstab abgeben wird für die magnetischen Eigenschaften des in die Spule eingeführten Materiales.

Da ich leider, wie bereits gesagt, wegen der Schwierigkeit der Beschaffung der nötigen Materialien u. a. m. den Apparat einstweilen nicht mit der genügenden Präzision herstellen konnte, ist es mir nicht möglich genaue zahlenmäßige Angaben über die Ergebnisse meiner Untersuchungen zu machen. Ich will mich mit der Feststellung begnügen, daß Ferrooxyd beinahe so stark magnetisch wie das Eisen selbst ist. Ferrioxyd rein, ob künstlich oder natürlich (Hämatit) ist relativ sehr schwach magnetisch, nicht stärker als Pyrit. Jeder Rost ist stark magnetisch, selbst bei sehr geringem Gehalt an Ferroeisen, und diese Eigenschaft ist nicht auf einzelne Teile der Rostmasse beschränkt, sondern kommt ihr völlig gleichmäßig zu. Mechanische Gemische von Ferro- und Ferrioxyd verhalten sich anders als natürlich, durch teilweise Oxydation des Ferrooxyds entstandene. Auch hier, wie bei allen Trennungsversuchen, konnte ich feststellen, daß alle untersuchten Rostproben das oft nur spurenweise vorhandene Ferrooxyd durch die ganze Masse verteilt, gebunden enthielten.

Auf die Tatsache, daß manche Autoren bei ihren Untersuchungen nur minimale Spuren von Ferroeisen im Roste fanden, andere relativ hohe Gehalte an Ferrooxyd anführen, ist schon zu Anfang hingewiesen worden. Bei meinen Untersuchungen konnte ich einwandfrei feststellen, was auch schon von anderer Seite mehr oder weniger klar ausgesprochen war, daß Rost, solange er mit metallischem Eisen in Verbindung ist, stets starken Gehalt an

Ferroeisen aufweist. Trennt man aber den Rost vom Eisen und läßt ihn gepulvert an der Luft liegen, so nimmt der Gehalt an Ferroeisen langsam ab. Die verschiedenen Befunde der einzelnen Untersucher mögen also darin wenigstens zum Teil ihre Erklärung finden, daß die einen frisch vom Eisen entnommenen Rost untersuchten, die andern längere Zeit an der Luft aufbewahrten Rost. Merkwürdig bleibt dabei, daß die letzten Spuren des Ferroeisens anscheinend nicht zu entfernen sind. Wenigstens gelang mir dies nicht durch abwechselndes Befeuchten und Trocknenlassen während 16 Monaten mehrerer Proben von feingepulvertem Rost an der Luft. Der Gehalt an Ferrooxyd fiel dabei nicht unter ein Prozent. Und solange auch nur Spuren an Ferrooxyd vorhanden sind, bleibt der Rost sehr stark magnetisch, und zwar gleichmäßig durch seine ganze Masse. Dieses, wie auch das absolut negative Resultat aller Trennungsversuche bringt mich zu dem Schlusse, daß wir uns den Rost zu denken haben als bestehend aus komplexen Molekulen von Ferro- und Ferrioxyd mit Wasser, von der schematischen Formel $xFeO\ yFe_2O_3\ zH_2O$, worin x y und z variabel sind. Von allen von mir untersuchten Rostproben enthielt keine metallisches Eisen; alle ohne Ausnahme dagegen waren stark magnetisch und enthielten Ferroeisen.

Außer Eisenoxyden enthält der Rost noch andere Körper und Verbindungen, vor allem stets Wasser, teils in gebundener Form, teils als Feuchtigkeit. Wir bezeichnen den Rost daher mit Recht als Oxydoxydulhydrat.

Der Rost weist bekanntlich alle Farbennüancen auf von lebhaft gelbrot bis braunschwarz. Die Angabe mancher Autoren, daß die Farbe des Rostes nur von dem Wassergehalte abhänge, trifft nicht zu, der Gehalt an Ferrooxyd und an andern Körpern spielt dabei ebenfalls eine gewisse Rolle.

Als Umwandlungsprodukt des Eisens enthält der Rost natürlich auch die in dem zerstörten Eisen enthaltenen fremden Beimengungen wie Silicium, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Mangan usw. Und zwar werden sich diese Körper mit Ausnahme des Graphitkohlenstoffes, nicht im elementaren Zustande darin vorfinden, sondern in Form von Eisen- und Sauerstoffverbindungen, als Kieselsäure, Silikat, Phosphat, Sulfat u. s. w. Es werden sich recht häufig diese Begleitsubstanzen in dem Roste in weit höherem Prozentsatze vorfinden, als sie in dem ursprünglichen Eisen enthalten waren. Bei der Einwirkung von säurehaltigen Flüssigkeiten z. B. wird das Eisen selbst teilweise in Lösung gehen und mit der Flüssigkeit fortgeführt werden, und so reichern sich die unlöslicheren Beimengungen an. Diese Körper bilden denn auch den unlöslichen Anteil des Rostes. Ihre Menge beträgt in der Regel

3 bis 4%, kann jedoch in einzelnen Fällen, wie ich später zeigen werde, bis über 30% steigen. Diese in verdünnten Säuren unlöslichen, und zum Teil recht schwer angreifbaren Bestandteile des Rostes sind es denn auch, die das vollständige Entrosten des Eisens so schwierig gestalten. Ich werde in einer späteren Folge dieser Studien dieses Thema besonders behandeln, will aber hier noch erwähnen, daß man bei gradueller Entfernung des Rostes die Anreicherung dieser Begleitkörper sehr oft mit der Luppe oder dem Mikroskop deutlich verfolgen kann. Auch werde ich zeigen, wie die Natur dieser Begleitsubstanzen des Rostes in manchen Fällen einen Schluß gestattet über die Ursache der Zerstörung des Eisens.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß der Rost ein um $^2/_3$ bis $^3/_4$ größeres Volumen einnimmt als das Eisen, aus dem er entstanden ist, und deshalb eine regelrechte Sprengwirkung ausüben kann. Im Britisch Museum in London sieht man gallische Schwerter, die in ihrer massiv-bronzenen Scheide verrostet sind und diese dabei der Länge nach aufgesprengt haben.

Ornithologisches

aus dem Jahre 1916.

(Als Fortsetzung der Mitteilungen auf Seite 101, Jahrgang 1915).

Von Mitte Dezember 1915 bis Vorfrühling 1916 sind die Saatkrähen im Merschertal und auch in vielen anderen Gegenden des Landes überaus zahlreich vertreten. (Abnahme Anfang März).

Dichte Schaaren von Schwanzmeisen zeigen sich in der ersten Hälfte des Monates Februar 1916, sowie im November und Dezember, in Wäldern und in Gärten.

Gegen die Mitte des Monates Februar, bei Schneefall, näherten sich auffallend zahlreiche Sumpf-, Blau-, und Kohlmeisen den menschlichen Wohnungen, natürlich wegen Futtermangels draußen in Wald und Feld.

Am 11. Februar beobachtete ich im Walde „Burgberg", oberhalb der Kirche von Lintgen, circa 3 Dutzend Exemplare der Wacholderdrossel (Turdus pilaris, luxemburgisch = „Jakert„). Bekanntlich überwintert der Vogel scharenweise bei uns. An gleichem Ort gewahrte ich, am 21. Februar, zahlreiche, recht zutraulich sich benehmende Haubenmeisen in einem dichten Fichtenbestand.