

## Elektronenbeugung und die Oberflächenstruktur der säurefesten Legierung (Fortsetzung): Fe-W in Salzsäure.

Von Shigeto YAMAGUCHI.

(Eingegangen am 11. November, 1941.)

**Einleitung.** Erst durch die vorliegende Forschung wurde vollständig bewiesen, dass die in HCl säurefest werdende Oberfläche einer Fe-W Legierung kompakt mit kleinen Kristallen von  $\text{WO}_2$  (Wolframdioxyd) bedeckt ist. Dies ist ein augenscheinliches Beispiel der "selektive Oxydation", wie sie man schon an der Oberfläche von Duriron in Schwefelsäure erkannte.<sup>(1)</sup> Hier wurde auch die atomistische Struktur der Grenze zwischen dem Grundmetall und dem sich auf demselben bildenden Dioxyd deutlich.

**Experimente.** Zum Versuch wurde ein Stück der bearbeiteten Fe-W Legierung (W, 4%) verwandt. Wo es in Salzsäure (10%) bei Zimmertemperatur eingetaucht wurde, beobachtete man auf ihm die schwache Entwicklung von Gasblasen, die nur sehr vorübergehend war. Seine Oberfläche wird nach diesem Verfahren sowohl von grauer Farbe als auch säurefest, so dass nicht Metall an sich, sondern etwas Beständiges daran aufs neue dargestellt wäre. Auf diese Oberfläche wurden Elektronen angestrahlt, um die in Tab. 1 beschriebenen Gitterabstände, die dem Oberflächenprodukt charakteristisch sind, zu kennen. Dadurch, dass man sie

(1) S. Yamaguchi, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, **38** (1941), 409; *Dies Bulletin*, **16** (1941), 332.

mit denen durch Röntgenstrahlenforschung bekannten aus  $\text{WO}_2$ ,<sup>(2)</sup>  $\text{WO}_3$ ,<sup>(3)</sup>  $\text{W}$ ,<sup>(3)</sup>  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,<sup>(3)</sup>  $\text{FeO}$ ,<sup>(3)</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>(3)</sup> vergleicht, konnte nachgewiesen werden, dass es nichts anderes als  $\text{WO}_2$  (Wolframdioxyd) ist (vid. Tab. 1).

Tabelle 1.

Gitterabstände $\text{WO}_2$ -Kristalls nach Röntgenmethode	Beobachtete Gitterabstände	Millersche Bezeichn.	Beobachtete Intensität
3.44	3.44	110	schwach
2.78	2.77	001	mässig
2.41	2.41	101	mässig
2.16	2.16	111	schwach
1.72	1.725 } (doppelt)	220	stark
1.71	1.72 }	121	stark
1.62	1.62	300	sehr sch.
—	1.28 (diffus)	—	sehr sch.

Ein Elektronenbeugungsversuch wurde wieder für die Oberfläche angestellt, die nur sehr kurz in das Aetzmittel ( $\text{HCl}$ , 10%) eingetaucht wurde, den eigenen metallischen Glanz also noch nicht verlor. Dieses Beugungsbild bestand aus denjenigen Ringen, die das Vorhandensein reinen Eisens ( $\alpha$ -Fe von körperzentriertem Raumgitter), d.h. Grundmetalls und sehr kleiner Menge von  $\text{WO}_2$  wahrnehmen lassen (vid. Tab. 2).

Tabelle 2.

Gitterabstände von $\alpha$ -Fe <sup>(4)</sup>	Beobachtete Gitterabstände	Millersche Bezeichn.	Substanz
—	2.42	101	$\text{WO}_2$
2.02	2.02	110	Fe
1.43	1.43	200	Fe
1.17	1.18	211	Fe
1.01	1.01	220	Fe

**Diskussion und Konklusion.** Chemisch bekannt ist bereits, dass Wolfram bei Zimmertemperatur in  $\text{HCl}$  jeder Konzentration unlöslich und auch bei  $110^\circ\text{C}$ . nur sehr wenig angegriffen ist.<sup>(5)</sup> Eisen ist dagegen in  $\text{HCl}$  verhältnismässig löslich. Wie in dem vorhergehenden Bericht über Duriron ausgeführt, verlässt das Grundmetall in Aetzmittel der leicht angegriffene Bestandteil, während der säurefeste an derselben Stelle fest

(2) V. M. Goldschmidt, *Naturwiss.*, **14** (1926), 295.

(3) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn und L. K. Frevel, *Indust. & Eng. Chem.*, **30** (1938), 457.

(4) E. A. Owen und E. L. Yates, *Phil. Mag.*, **15** (1933), 472.

(5) cf. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, "Wolfram gegen Säure."

bleibt. Nach der vorliegenden Forschung, entspricht dem letzteren Wolfram, und es bleibt noch als  $\text{WO}_2$  auf der Metallocberfläche stehen, wenn es die Korrosion durch Aetzmittel auch erlitten hat. Dies ist ganz ähnlich der Erscheinung (selektive Oxydation), die schon mit Duriron in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beobachtet wurde.<sup>(1)</sup>

Die Bildungswärme von  $\text{WO}_3$  ist grösser als die von  $\text{WO}_2$ ;<sup>(6)</sup> in der Tat, findet die Bildung des ersten häufiger als die des letzteren statt. Allein in dem Falle tritt beständig  $\text{WO}_2$  auf, wo dieses Oxyd im Berühren mit dem Grundmetall hergestellt wird. Es handelt sich daher darum, dass das W-Atom freilich sechs Valenzelektronen besitzt, und sich unter gewissen Bedingungen doch  $\text{WO}_2$  bildet.

Die Tabellen oder Aufnahmepalte sind imstande zu bedeuten, dass sich nur die Netzebene (101) von  $\text{WO}_2$ -kristall zu Anfang bildet, bevor die anderen Netzebenen auf dem Grundmetall mit Wachsen desselben Kristalls vollendet aufgebaut worden sind. Das  $\text{WO}_2$ -Kristall besitzt die tetragonale Struktur von Cassiterit ( $\text{SnO}_2$ )<sup>(7)</sup>, wie sie man durch ihr Modell in Fig. 1 zeichnen darf. Die Netzebenen (101)<sup>n</sup> vermögen sich vor allem zu entwickeln, während sich noch keine anderen auf dem Grundmetall zeigen. Diejenigen, die an das Grundmetall grenzen, müssen mit

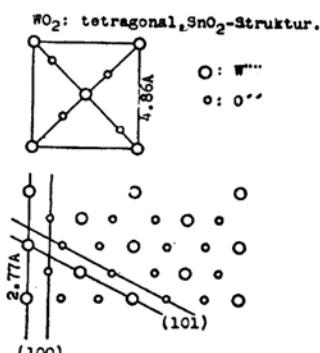


Fig. 1.

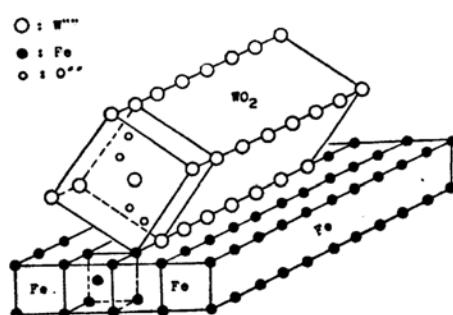


Fig. 2.

Notwendigkeit solche Ebenen sein, die mit den Millerschen Bezeichnungen ausser der (101) anzuweisen sind. Als solche sind zwar manche möglich, und unter ihnen ist doch die (100) die mögliche. Diese Netzebene ist bald nur aus Kation zusammengesetzt, bald aus Anion allein. Aus verschiedenen Gründen, besonders unter den gegenwärtigen Bedingungen ist nicht wahrscheinlich, dass die Anion-Schicht unmittelbar auf das Grundmetall stossen möge.\* Die Netzebene (100) des  $\text{WO}_2$ -Kristalls, die nur aus  $\text{W}^{***}$  besteht, kann unmittelbar mit der (100) von  $\alpha$ -Fe fast genügend übereinstimmen, denn der erstere ist an der Gitterabstände (2.77 Å), d.h. an der Entfernung zwischen zwei W-Atomen in der (100), dem letzteren (2.86 Å) annähernd gleich. Diese Berührungsweise hilft wohl dem Grundmetall und dem Oxyd sich fest zu verbinden (vid. Fig. 2).

(6) J. A. M. Liempt, *Rec. Trav. Chim.*, **50** (1931), 343.

(7) R. W. G. Wyckoff, *The Structure of Crystals*, second edition, (1931), 231.

\* Wenigstens gibt es keine Anziehungskraft zwischen Metall und  $\text{O}^{\prime \prime}$  von Neon-Struktur.

Das W<sup>···</sup>Ion im WO<sub>3</sub>-Kristall besitzt noch zwei Valenzelektronen, um quantenmechanische Resonanz<sup>(8)</sup> oder die metallische Bindung zu veranlassen, d.h., ihm ist die Bindung durch die unlokalisierten Elektronen mit Metall möglich. Die Bindungsart, wie sie in Fig. 2 gezeichnet wird, macht infolgedessen die Adhäsion des Oxyds mit dem Grundmetall ( $\alpha$ -Fe) immer stärker. Dies darf man etwa "eine oberflächliche Legierung" nennen.

Zum Schluss sei es gestattet, Herrn Dr. Ichiro Iitaka und Herrn Prof. Takejiro Murakami für ihre Leitung dieser Arbeit Dank auszusprechen. Herrn Prof. S. Mizushima danke ich auch bestens für seine Interesse für diese Forschung. Bei dieser Gelegenheit möchte ich dafür meinen Dank zum Ausdruck bringen, dass diese Untersuchung von "Corrosion Committee" in "Nippon Gakuzyutsu Shinkokwai" finanziert wurde.

*Institut für physikalische und  
chemische Forschung, Tokio.*

---

---

(8) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 1940, 401.