

335. Siegfried Hilpert: Genetische und konstitutive Zusammenhänge in den magnetischen Eigenschaften bei Ferriten und Eisenoxyden.

(Eingegangen am 8. Juni 1909; vorgelegt in der Sitzung vom Verf.)

Die Zahl der bisher bekannten ferromagnetischen Materialien ist sehr begrenzt. Unter den Elementen finden sich nur drei mit ausgeprägten magnetischen Eigenschaften, unter denen auch das Eisen freilich die stärkste permeable Substanz darstellt, die wir überhaupt besitzen. Wenn demnach auch die höchsten Grade der Magnetisierbarkeit bei einem Element auftreten, so darf man doch daraus keineswegs den Schluß ziehen, daß es sich hier tatsächlich um eine atomistische Eigenschaft handelt; denn sie verschwindet nicht nur fast vollständig in den Salzen des Eisens¹⁾, sondern sogar schon seine Legierungen sind unmagnetisch, sobald darin das Eisen mit anderen Metallen zu binären Verbindungen zusammengetreten ist. Nur beim Auftreten von Mischkrystallen bleibt die Permeabilität bis zu einem gewissen Grade erhalten²⁾. Umgekehrt ist es in neuester Zeit gelungen, aus unmagnetischen Elementen magnetische Legierungen herzustellen, unter denen hauptsächlich die Heuslerschen Legierungen, dem ternären System Mangan-Kupfer-Aluminium angehörig, und einige andere Manganlegierungen zu nennen sind³⁾. Hiernit ist bis jetzt die Reihe der ferromagnetischen Metalle abgeschlossen. Was eigentlich in ihnen die magnetischen Eigenschaften bedingt, darüber sind wir noch völlig im unklaren. Auf die Möglichkeit, daß diese Ursachen bis zu einem gewissen Grade rein chemischer Natur sein können, deutet die Existenz der Heuslerschen Legierungen, sowie die Eigenschaften einiger von Wedekind untersuchten Manganverbindungen⁴⁾ mit großer Wahrscheinlichkeit hin. Weiterhin können rein physikalische Einflüsse eine entscheidende Rolle spielen. Zur Entscheidung dieser Frage bilden nun die Metalle ein sehr ungeeignetes Arbeitsgebiet. Der metallische Zustand erschwert alle chemischen Operationen aufs äußerste, und zum Nachweis der Verbindungen ist man lediglich auf rein physikalische Methoden angewiesen. Ferner

1) Ich sehe hier ab von der geringen Magnetisierbarkeit, die allen Eisensalzen eigentümlich ist und tatsächlich eine atomistische Eigenschaft darstellen scheint; jedenfalls zeigt hier das Eisen ein typisch paramagnetisches Verhalten, die Permeabilität bleibt mit wachsender Feldstärke konstant und ist stets nur ein geringer Bruchteil von dem großen Wert des reinen Metalls.

2) Ztschr. f. physik. Chem. **65**, 74 [1908].

3) Vergl. Ztschr. f. anorgan. Chem. **61**, 265 [1909].

4) Vergl. hierüber Ztschr. f. physik. Chem. **66**, 614 [1909].

ist es unmöglich, Metalle in kompaktem Zustand anders als krystallinisch zu erhalten. Es erscheint daher aussichtsreicher, eine andere Körperklasse zum Ausgangspunkt der Untersuchungen zu wählen, nämlich die ferromagnetischen Oxyde.

Der älteste Vertreter dieser Klasse ist der Magneteisenstein, dessen Eigenschaften schon im Namen zum Ausdruck kommen. Es finden sich jedoch auch in der Literatur Bemerkungen über analog zusammengesetzte Substanzen, ohne daß sie jedoch irgendwie gesammelt und im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften bearbeitet worden wären. Die Fragestellung ist hier im allgemeinen folgendermaßen zu formulieren: Ist es möglich, in der Reihe der ferromagnetischen Oxyde bestimmte chemische Kombinationen oder Gruppen aufzufinden, deren Vorhandensein eine Grundbedingung für das Auftreten der magnetischen Eigenschaften bildet, und sind die letzteren ähnlichen Umwandlungen unterworfen, wie dies beim reinen Eisen der Fall ist? Besonderes Interesse besitzt fernerhin der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und magnetischer Permeabilität; denn es ist noch eine strittige Frage, ob die beiden Eigenschaften überhaupt in irgend einer Weise mit einander zusammenhängen. Leider bieten jedoch genaue Messungen dieser physikalischen Größen außerordentliche Schwierigkeiten, da es kaum möglich ist, aus den spröden Oxyden geeignete Stücke herzustellen. Ich werde mich daher im Folgenden auf die Wiedergabe meiner rein chemischen Versuche beschränken, die ich in der Richtung der oben skizzierten Fragestellung ausgeführt habe. Eine Reihe physikalischer Messungen hoffe ich nach ihrem Abschluß an anderer Stelle veröffentlichten zu können.

Über die magnetischen Eigenschaften der Ferrite und des Eisenoxyduls.

Bei der Zusammenstellung der bisher bekannten magnetischen Oxyde fällt zunächst die Tatsache auf, daß sie sich durchweg vom Eisenoxyd herleiten. Dieses selbst ist in seinen gewöhnlichen Modifikationen unmagnetisch, dagegen besitzen seine Verbindungen mit Basen diese Eigenschaft teilweise sogar in hohem Maße. Das Eisenoxyd trägt einen ebenso amphoteren Charakter wie die Tonerde; es bildet schon in wäßriger Lösung, hauptsächlich aber im Schmelzfluß mit Basen Verbindungen, die im allgemeinen Ferrite genannt werden. Die Zahl der hier möglichen Verbindungen ist sogar eine recht große. Ich habe gemeinsam mit Hrn. Kohlmeyer das Schmelzdiagramm zwischen Calciumoxyd und Eisenoxyd ausgearbeitet¹⁾, und aus

¹⁾ Eine kurze Wiedergabe dieser Arbeit soll in einem der nächsten Hefte dieser Berichte erfolgen.

diesem hat sich ergeben, daß zwischen beiden Komponenten nicht weniger als 5 Verbindungen auftreten, nämlich $3\text{CaO}, 1\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $1\text{CaO}, 1\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}, 3\text{Fe}_2\text{O}_3$, $1\text{CaO}, 3\text{Fe}_2\text{O}_3$. Magnetisch sind von diesen Verbindungen nur die 3 letzten; sobald der Kalkgehalt größer wird, als der Zusammensetzung des Metaferrits entspricht, schwindet auch sofort die Magnetisierbarkeit. Das Bleioxyd verhält sich wiederum ganz anders wie der Kalk. Hier konnten wir zwischen Bleioxyd und Bleimetaferrit aus dem Schmelzdiagramm keine Andeutung einer Verbindung entnehmen.

Sind also im Schmelzfluß ganz verschiedene Verbindungstypen vorhanden, so lassen sich durch Fälln in wäßriger Lösung im allgemeinen nur Metaferrite von der allgemeinen Formel $\text{MeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ herstellen¹⁾. Da es eine überaus mühsame und zeitraubende Arbeit ist, die Schmelzdiagramme zwischen Eisenoxyd und den in Betracht kommenden Basen aufzustellen, habe ich mich in der vorliegenden Untersuchung mit Ausnahme der Ferroverbindungen lediglich auf die Metaferrite beschränkt. Es ist auch schon eine Anzahl dieser Verbindungen in der Literatur beschrieben, ohne daß jedoch dabei das Auftreten der magnetischen Erscheinungen in den einzelnen Phasen der Darstellung, sowie das Vorhandensein von Umwandlungen angegeben wäre. Bei der Auswahl der Oxyde habe ich mich auf die wichtigsten Vertreter der in Betracht kommenden einzelnen Gruppen beschränkt. Immerhiu ist ihre Zahl groß genug, um aus ihren Eigenschaften allgemeine Schlüsse ziehen zu lassen. Die von mir erhaltenen Ergebnisse sind in diesem Abschnitt kurz wiedergegeben. Um die schon von anderen Autoren erhaltenen Resultate von den meinigen zu unterscheiden, habe ich jedesmal den Namen des Betreffenden an der Stelle eingefügt, au der die Wiedergabe meiner Beobachtungen beginnt. Die Zahlenangaben für die Temperatur der magnetischen Umwandlungen sind nur annähernd richtig, da mir kein Magnetometer zur Verfügung stand. Es handelte sich meistens nur um die Feststellung, ob diese Umwandlungen überhaupt stattfinden²⁾.

Kalium- und Natriumferrite können in wäßriger Lösung durch Kochen von gefällttem Eisenoxyd mit starken Laugen erhalten

¹⁾ List, diese Berichte **11**, 1512 [1878].

²⁾ Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß die gepulverte Substanz in einem Reagenrohr zwischen die Pole eines Elektromagneten so gebracht wurde, daß die Kraftlinien in der Hauptsache wenige Millimeter über dem Boden des Reagensglases verliefen. Die Substanz hing dann in der Höhe der Kraftlinien an den Wandungen und fiel herunter, sobald beim Erhitzen des Glases durch ein Paraffin- oder Salpeterbad die Umwandlungstemperatur überschritten wurde. Wenn beim Abkühlen der magnetische Zustand

werden (van Bemmelen und Klobbie)¹⁾. Die so erhaltenen Kristalle sind auch gegen ein starkes elektromagnetisches Feld indifferent. Dagegen lassen sich durch Schmelzen des Eisenoxyds mit Alkalicarbonaten schwach magnetische Körper herstellen, die beim Erhitzen über 150° ihre Permeabilität verlieren.

Calcium- und Bariumferrite können nach 2 Methoden erhalten werden, durch Fällung von Ferrichlorid mit Hydroxydlösungen (List), oder aber durch gemeinsames Erhitzen der Oxydgemische. Bei der ersten Darstellungsmethode sind die Niederschläge unter Wasser unmagnetisch. Die Magnetisierbarkeit tritt erst beim Glühen gegen 800° ein. Die nur gemischten Oxyde dagegen werden erst nach dem Schmelzen magnetisch, wenn auch die Verbindung beider Komponenten, wie ich zusammen mit Hrn. Kohlmeier festgestellt habe, schon früher eingetreten ist. Das Calciumferrit schmilzt bei 1200° und zeigt bei etwa 160° einen Umwandlungspunkt, bei dessen Überschreiten es seinen Magnetismus vollständig verliert. Beim Erkalten kehrt es in seinen ursprünglichen Zustand zurück.

Magnesiumoxyd gibt ebenfalls nur unmagnetische Fällungen, die erst beim Glühen magnetisch werden.

Zinkferrit fällt aus Lösungen unmagnetisch aus, wird aber auch beim Glühen magnetisch (List). Es zeigt in der Form des Minerals Franklinit einen Umwandlungspunkt bei 61° (Wologdine)²⁾. Bleiferrit kann dargestellt werden durch Fällen aus wäßriger Lösung oder durch Erhitzen der gemischten Oxyde (List). Die Fällung aus wäßriger Lösung ist unmagnetisch; sie wird, wie auch das Oxydgemisch erst magnetisch, wenn die Temperatur von 700° überschritten ist. Bei 1000° sintert es dann zu einer harten Masse zusammen, die etwa bei 200° einen magnetischen Umwandlungspunkt besitzt.

Die Darstellung des Manganoferrits, das List durch Fällung erhalten haben will, mißlang mir vollständig. Bei der Neutralisation äquivalenter Mengen von Ferri- und Manganosalzlösungen trat augenscheinlich die Bildung von Ferromanganit ein; der im ersten Moment hellrote Niederschlag färbte sich schmutzighraun und hatte nach kurzer Zeit die charakteristische Färbung der Manganite angenommen. Ich habe ihn nicht weiter untersucht, da es bei der Möglichkeit viel-

wieder eintrat, kroch das Pulver die Wandungen hinauf an seinen ursprünglichen Platz zurück. Die Temperatur wurde durch ein dünnröhrtiges Thermoelement gemessen, das sich in der Substanz befand. Die Methode gibt natürlich nur annähernde Resultate, und die Messungen sollen wiederholt werden, sobald mir bessere Apparate zur Verfügung stehen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **46**, 497 [1892].

²⁾ Compt. rend. **148**, 777 [1909].

facher Umsetzungen zwischen beiden Oxydationsstufen der Metalle nur sehr unwahrscheinlich war, daß man zu einem einheitlichen Manganoferrit gelangen könne.

Das Cuproferrit stellte ich dar durch Zusammenschmelzen von Cuprooxyd und Eisenoxyd bei 1250° im Platinschiffchen. Zur Vermeidung der Oxydation wurde die Operation im Stickstoffstrom vorgenommen. Die schön krystallisierte Masse war nur schwach magnetisch, wie auch auch die übrigen in dieser Gruppe behandelten Ferrite.

Weitaus stärker magnetisch sind die jetzt folgenden Verbindungen des Cupri-, Kobalto- und Ferrooxyds mit Eisenoxyd. Sie zeichnen sich ferner vor den anderen Ferriten schon durch die Fähigkeit aus, gleich aus wäßriger Lösung im magnetischen Zustand gefällt zu werden. Bei der gemeinsamen Fällung von Cupro- und Ferrisalz mit der berechneten Menge Alkali entsteht nach kurzem Kochen das Cuproferrit als schwarze flockige Masse, die beim Glühen gegen 900° krystallinisch wird¹⁾. Man kann sich leicht massive Stücke des Kupferferrits herstellen, wenn man Kupferoxyd und Eisenoxyd mit einander sorgfältig mischt, unter hydraulischem Druck preßt und dann bei 1000° sintert. Leitfähigkeit und Permeabilität sind von derselben Größenordnung wie beim Magneteseisenstein. Der Umwandlungspunkt des Kupferferrits liegt bei 280°.

Das Kobaltferrit ist anscheinend schon früher in einer mir nicht zugänglichen Arbeit von Elliot²⁾ beschrieben worden. Ich habe es auf folgende Weise dargestellt: Kobaltnitrat und Eisenchlorid wurden in Wasser gelöst, der Gehalt der Lösungen quantitativ bestimmt und nun die in berechneten Mengen gemischten Lösungen mit Normalnatronlauge gefällt, der Niederschlag durch Dekantieren ausgewaschen und schließlich abfiltriert. Das Kobaltferrit zeigte große Neigung, kolloidal in Lösung zu gehen, sobald die Flüssigkeit einigermaßen von Salzen befreit war. Durch Ammoniak ließ es sich leicht wieder niederschlagen, ohne daß es bei dieser Operation merkbar an Magnetisierbarkeit eingebüßt hätte. Nach dem Trocknen bildete das Gel ein amorphes schwärzliches Pulver, das bei 280—290° seinen Magnetismus vollständig verlor, um ihn beim Abkühlen in der ursprünglichen Stärke wieder zu erhalten. Auf die Verwertung dieser Beobachtung werde ich am Schluß dieser Arbeit noch zu sprechen kommen.

Ebenso läßt sich das Ferriferit durch Fällung von äquivalenten Gemengen zwischen Ferri- und Ferrosalzlösung mit Ammoniak herstellen. Man erhält nach dem Aufkochen einen schön absitzenden,

¹⁾ Vergl. auch Walden, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1354 [1908].

²⁾ Magnetic Combinations. Göttingen 1862.

feinkörnigen, schwarzen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Abfiltrieren schon im Vakuum über Schwefelsäure nahezu wasserfrei wird. An der Luft erhitzt, färbt es sich durch Oxydation sofort rot. Nach Wologdine liegt der magnetische Umwandlungspunkt bei 525°.

Ganz eigenartige Erscheinungen konnte ich beobachten, als ich versuchte, kombinierte Ferrite durch Zusammensintern von Bleioxyd, Kupferoxyd und Eisenoxyd herzustellen. Ich wandte verschiedene Mengenverhältnisse an: 1 PbO, Fe₂O₃:1 CuO, Fe₂O₃ und 1 PbO, Fe₂O₃:2 CuO, Fe₂O₃. Die Oxydgemische wurden langsam in einem Rose-Tiegel auf 900—1000° erhitzt. Sie sinterten hierbei äußerst gleichmäßig zu ziemlich massiven Stücken zusammen, die beim raschen Abkühlen mindestens ebenso stark magnetisch waren wie das reine Cupriferrit, trotzdem dieses durch etwa 60% des schwach magnetischen Bleiferrits verdünnt war. Diese Tatsache ist nur durch die Bildung eines neuen Komplexes zu erklären, der noch die weitere Eigentümlichkeit zeigt, daß er nur bei hoher Temperatur beständig ist. Kühlt man nämlich die Masse langsam innerhalb von 5—6 Stunden ab, so wird sie sehr schwach magnetisch. Durch abermaliges Erhitzen auf 900° und darauf folgendes Abschrecken läßt sich der frühere Zustand leicht wieder herstellen. Bei der bekannten Kompliziertheit des ternären Diagramms ist es natürlich unmöglich, a priori eine Aussage zu machen, ob es sich hier um eine Verbindung oder vielleicht nur um magnetische Mischkristalle handelt. Zudem schwindet die Permeabilität sofort, sobald man die Masse zusammenschmilzt, wozu etwa die Temperatur von 1300° erforderlich ist. Hierbei kann also auch das Schmelzdiagramm keinen Aufschluß bringen. Noch durch eine andere Eigenschaft ist dieses Komplexferrit sehr merkwürdig. Trotz der hohen Permeabilität, die nach der auf ballistischem Wege ausgeführten Messung etwa ein Drittel von der des Eisens beträgt, ist die Substanz nahezu ein Isolator: ihr Widerstand ist um das 10⁹-fache größer als der des Eisens.

Ich fasse noch einmal kurz die Resultate zusammen: schwach magnetisch sind die Ferrite der Alkalien und alkalischen Erden, des Zink- und Cuproxyds, stark magnetisch dagegen die Ferrite des Cupri-, Kobalto- und Ferroxyds. Die erstgenannten schwach magnetischen Ferrite müssen auf höhere Temperatur erhitzt werden, bevor sich die magnetischen Eigenschaften überhaupt zeigen; bei den drei letztgenannten sind sie sofort nach dem Ausfällen aus wäßriger Lösung vorhanden. Diese verschiedenen Eigenschaften prägen sich schon in der Farbe des Niederschlags aus. Die unmagnetischen Fällungen sind hellrot, die magnetischen dagegen fast schwarz. Alle Ferrite zeigen dieselbe Eigentümlichkeit wie das Eisen, daß sie beim Überschreiten

gewisser Temperaturen unmagnetisch werden. Auf Grund dieses Materials läßt sich jetzt wohl mit Sicherheit der Satz aufstellen, daß die Verbindungen des Eisenoxyds stets dann magnetische Modifikationen bilden, wenn es in ihnen als Säure auftritt.

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, ob nicht auch das Eisenoxydal Träger stark magnetischer Eigenschaften sein kann. Das ist in hohem Maße unwahrscheinlich. Die Ferrosalze sind einschließlich des Silicats paramagnetisch. Ich habe jedoch zur Prüfung der Frage noch einige weitere Versuche angestellt. Zunächst trug ich in geschmolzenes Calciumferrit bei 1300° ein Gemisch von Ferrum reductum und Eisenoxyd ein, so daß dadurch die Schmelze auf die Zusammensetzung $\text{CaO}, \text{Fe}_3\text{O}_4$ gebracht wurde. Das Produkt war nach dem Erkalten schwächer magnetisch als reines Calciumferrit. Den Oxydulgehalt der Substanz konnte ich partiell noch weiter vermehren, indem ich zwischen zwei größeren Stücken derselben längere Zeit einen elektrischen Lichtbogen brennen ließ, durch den die Ein- und Austrittsstellen auf außerordentlich hohe Temperatur erhitzt wurden¹⁾. Gerade an diesen Stellen war die Magnetisierbarkeit auf einen außerordentlich geringen Grad herabgesetzt worden. Eine Schmelze von der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{FeO}$ (durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Eisenoxyd in berechneten Mengen bei 1200° im Stickstoffstrom hergestellt) zeigte auch im starken elektromagnetischen Felde keinerlei Anzeichen von Magnetisierbarkeit. Somit ist diese Eigenschaft auch im Eisenoxyduloxyd nur auf die saure Funktion des Eisenoxyds zurückzuführen.

Über magnetisches Eisenoxyd.

Mit dem oben aufgestellten Satz, daß für das Auftreten ferromagnetischer Eigenschaften die Verbindung des Eisenoxyds mit Basen eine notwendige Vorbedingung sei, steht zunächst noch die Tatsache anscheinend im Widerspruch, daß es auch ein reines oxydulfreies und doch stark magnetisches Eisenoxyd gibt. Diese Modifikation ist schon seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Entdeckt wurde sie von Malagutti²⁾, der auch zugleich ihre wichtigsten Entstehungsweisen angegeben hat. Nach ihm soll magnetisches Eisenoxyd entstehen durch Calcinieren von gefällttem Eisenoxyduloxyd und von organischen Eisensalzen einschließlich des Ferrocarbonats an der Luft.

¹⁾ Bei sehr hoher Temperatur gibt Eisenoxyd so viel Sauerstoff ab, daß sein Eisengehalt noch größer wird als es dem Oxyduloxyd entspricht. Vergl. darüber die Patentschrift Nr. 193367 über die Herstellung von Elektroden aus geschmolzenem Eisenoxyd.

²⁾ Ann. chim. phys. [3] 69, 223 [1863].

Diese Beobachtungen wurden teils angezweifelt, teils bestätigt; man war stets geneigt, die Magnetisierbarkeit auf einen geringen Oxydulgehalt zurückzuführen. In neuester Zeit erhielt noch Hauser ein magnetisches Eisenoxyd bei der Oxydation der von ihm entdeckten Verbindung $2\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁾. In allen Beschreibungen des magnetischen Eisenoxyds findet sich die Tatsache vermerkt, daß es beim starken Erhitzen seinen Magnetismus vollständig verliert und in gewöhnliches Eisenoxyd übergeht.

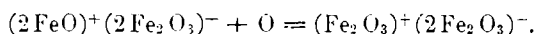
Zunächst war zu entscheiden, ob bei der Entstehung aus Oxalat oder Acetat die salzartige Natur des Ausgangsmaterials von irgend welcher Bedeutung ist. Dann hätte das Nitrat durch Calcinieren bei niedriger Temperatur ebenfalls ein magnetisches Produkt liefern müssen. Doch ergab hier der Versuch ein vollkommen negatives Resultat. Somit kam nur noch der Vorgang der Oxydation in Frage. Dem widerspricht die Bildung aus Oxalat und Carbonat in keiner Weise; denn es ist kaum möglich, diese Reaktion ohne partielle Reduktion durchzuführen. Zur Lösung der Frage aber, welches der sauerstoffärmeren Oxyde zum magnetischen Eisenoxyd hinführt, sind die bis jetzt angewandten Darstellungsmethoden unzureichend. Denn die Oxydation des trockenen Materials an der Luft verläuft so ungleichmäßig, daß es ganz ausgeschlossen ist, bestimmte Zwischenprodukte nachzuweisen. Ich führte daher die Oxydation unter Wasser aus und benutzte als Oxydationsmittel eine ammoniakalische Persulfatlösung oder 30-prozentiges Wasserstoffsperoxyd. Nur durch diese ganz intensive Oxydationswirkung war es möglich, die auftretenden Zwischenprodukte zu überspringen und direkt zum Eisenoxyd zu gelangen. Jetzt genügte zur Entscheidung der Frage eine Versuchsreihe.

Zunächst wurde eine oxydulfreie Lösung von Ferrosulfat unter Luftabschluß mit der berechneten Menge von Natronlauge gefällt. Der entstandene weißgraue Niederschlag von Ferrohydroxyd blieb auch nach längerem Kochen unmagnetisch. Durch Oxydation mit Persulfatlösung ging er momentan in ein rotes und ebenso unmagnetisches Eisenoxyd über. Als dagegen die Ferrohydroxydfällung durch längeres Schütteln an der Luft langsam oxydiert wurde, nahm sie unter starker Dunkelfärbung schwach magnetische Eigenschaften an und ergab nach der Oxydation mit Persulfat ein ebenso schwach magnetisches Eisenoxyd. Je weiter ich so die langsame Oxydation mit Luft fortschreiten ließ, um so stärker magnetisch wurde die Fällung und auch ihr Oxydationsprodukt. Weitaus die stärksten Grade der Magnetisierbarkeit erreichte ich, als frisch ausgefälltes Eisenoxydul-

¹⁾ Diese Berichte 40, 1958 [1907].

oxyd unter kochendem Wasser mit Persulfat oxydiert wurde. Die Reaktion verlief hier viel langsamer als bei den oxydulreicheren Fällungen. Das so entstandene Eisenoxyd war so stark magnetisch, daß es sich mit einem Stahlmagneten bis über die Oberfläche der Flüssigkeit ziehen ließ. Nach dem Trocknen bildete es ein hochrotes Pulver, das nach vorläufigen Messungen genau ebenso stark magnetisch zu sein scheint, wie das ursprüngliche Eisenoxyduloxyd¹⁾. Zur Oxydulbestimmung wurde 1 g der Substanz unter Luftabschluß in Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat versetzt. Schon der erste Tropfen ergab eine Rotfärbung.

Vermehrt man in der obigen Versuchsreihe die Menge des Ferrisalzes über ein Molekül, so wird die Permeabilität wieder geringer, und die aus reinem Ferrisalz erhaltenen Fällungen reagieren auch im starken elektromagnetischen Felde nicht mehr²⁾. Es kann somit kein Zweifel obwalten, daß das Eisenoxyduloxyd von der Zusammensetzung Fe_3O_4 die Oxydationsstufe ist, der das magnetische Eisenoxyd seine Eigenschaften verdankt. Es liegt daher die Annahme außerordentlich nahe, daß hier die Oxydation des Oxydulrestes stattgefunden hat, ohne daß dadurch eine Veränderung in seinen basischen Funktionen im Molekül eingetreten ist. Die Reaktion ist dann in der folgenden Weise zu formulieren:



Beim magnetischen Eisenoxyd findet sich also der basische und der saure Charakter derselben Substanz in einem Molekül vereint, es ist ein Ferriferrit. Dies System stellt jedoch eine Zwangslagerung dar und ist instabil. Es verliert bei hoher Temperatur seine Magnetisierbarkeit und geht in gewöhnliches Eisenoxyd über. Bei 400° erfordert die Umwandlung Tage, bei 500° verläuft sie innerhalb einiger Stunden und bei 700° fast momentan. Diese Umwandlung ist aber wohl zu unterscheiden von den gewöhnlichen reversiblen Modifikationsänderungen, denen alle magnetischen Substanzen unterworfen sind. Die reversible Umwandlung erfolgt auch beim magnetischen Eisenoxyd und zwar bei derselben Temperatur wie beim Oxyduloxyd, etwas oberhalb von

¹⁾ Ich bin augenblicklich im Begriff, gemeinsam mit Hrn. Dr. Westphal etwaige Permeabilitätsänderungen bei dieser Reaktion quantitativ zu bestimmen.

²⁾ Die von Kauffmann, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 738 [1901], beschriebene Oxydationsstufe von der Zusammensetzung $2\text{FeO}, 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ fällt durch ihre merkwürdigen chemischen Eigenschaften aus dieser Reihe heraus. Sie soll daher noch besonders auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht werden.

500°. Die Übereinstimmung der magnetischen Eigenschaften ist also außerordentlich überraschend¹⁾.

Die obige Konstitutionsformel wird noch weiter dadurch gestützt, daß es mir gelungen ist, das Kobaltferrit in analoger Weise in Kobaltiferrit überzuführen. Zu diesem Zweck wurde das Kobaltferrit direkt nach der Fällung mit ammoniakalischer Persulfatlösung eine Stunde gekocht. Daß hierbei eine Oxydation stattgefunden hatte, ging aus dem gänzlich veränderten Verhalten des Niederschlages hervor. Die Neigung, kolloid zu werden, war vollständig geschwunden, und das Auswaschen machte keinerlei Schwierigkeiten. Getrocknet wurde zunächst im Vakuum über Schwefelsäure, dann bei 150° unter Überleiten von Sauerstoff bis zur Gewichtskonstanz. Um den Sauerstoffgehalt des Produktes zu bestimmen, wurde es zuerst bei 400°, dann bei 600° durch gereinigten Wasserstoff zu Metall reduziert.

Angewandt 0.2788 g Sbst. Gewichtsverlust 0.0818 g. Ber. 29.47 %, gef. 29.34 %.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure löst sich die Substanz unter starker Chlorentwicklung. Trotzdem hier also die chemischen Eigenschaften ergeben haben, daß die Oxydation zum Kobaltioxyd in der Tat stattgefunden hatte, blieb nicht nur die magnetische Permeabilität vollständig erhalten, sondern auch der Umwandlungspunkt lag noch in derselben Höhe wie beim Kobaltferrit, nämlich bei 280°. Diese Tatsache wäre nicht zu erklären, wenn während der Oxydation eine Spaltung des Oxyds in seine Komponenten stattgefunden hätte. Somit kann man für das Kobaltiferrit mit Sicherheit die Konstitutionsformel $(\text{Co}_2\text{O}_3)^+ (2 \text{Fe}_2\text{O}_3)^-$ in Anwendung bringen, wodurch wieder die analoge Formel für das magnetische Eisenoxyd äußerst wahrscheinlich wird. Sicherlich hat in beiden Fällen die Oxydation an einem Teile des Moleküls stattgefunden, der als Träger der magnetischen Eigenschaften nicht in Betracht kommt.

Ueber das Hausersche Eisenoxyduloxyd und den Verlauf der Oxydation überhaupt.

Die von Hauser entdeckte Oxydationsstufe entspricht der Zusammensetzung $2 \text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$. Sie entsteht aus dem entsprechenden Carbonat durch Zersetzung mit heißer Kalilauge unter Luftabschluß. Mit dieser Substanz habe ich noch eine Reihe von Versuchen ange-

¹⁾ Diese beiden Modifikationen des magnetischen Eisenoxyds stehen also unter einander im Verhältnis der Enantiotropie, während sie sich dem gewöhnlichen unmagnetischen Eisenoxyd gegenüber monotrop verhalten.

stellt, bei deren Ausführung ich von Hrn. Dr. Hauser aufs liebenswürdigste unterstützt wurde. Zunächst ergab sich, daß das Oxyd in frischem Zustande sich auch in starken Feldern gänzlich unmagnetisch verhält — ein weiterer Beweis für den oben aufgestellten Satz, daß das Oxydul als solches keinerlei ferromagnetische Eigenschaften bedingt. Oxydiert man den schwarzen Niederschlag mit Wasserstoffsperoxyd, so erhält man ein gelbrotes unmagnetisches Eisenoxyd. Man kann mit großer Wahrscheinlichkeit den Reaktionsverlauf in folgender Weise formulieren: $(2 \text{ Fe O}) + (\text{Fe}_2 \text{ O}_3)^- + \text{O} = (\text{Fe}_2 \text{ O}_3)^+ (\text{Fe}_2 \text{ O}_3)^-$. Leider gibt es aber keinen Weg, auf dem die angegebene Konstitutionsformel weiter geprüft werden könnte; denn physikalische Methoden wie Potentialbestimmungen versagen bei diesen Nichtleitern vollständig. Nimmt man jedoch bei der Oxydation nicht Wasserstoffsperoxyd, sondern begnügt sich mit langsamem Durchleiten von Luft, so wird der Niederschlag durch die Bildung von $\text{Fe}_3 \text{ O}_4$ immer stärker magnetisch. Hierdurch erklärt sich auch der Widerspruch, der sich zwischen meinen Beobachtungen und den von Hauser publizierten Angaben ergibt. Es hatte damals keine ganz frische Fällung zur magnetischen Untersuchung gedient. Oxydiert man das Hausersche Oxyduloxyd trocken an der Luft, so erhält man ein Eisenoxyd, dessen Magnetisierbarkeit viel kleiner ist als bei dem Material, das durch Oxydation von $\text{Fe}_3 \text{ O}_4$ entsteht. Bei der raschen Oxydation an der Luft wird also teilweise die Zwischenstufe des $\text{Fe}_3 \text{ O}_4$ übersprungen.

Hiermit ist der Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit als maßgebend für das Auftreten von Zwischenprodukten eingeführt worden. Es wird aufgefallen sein, daß ich nirgends die Annahme von Peroxydaten gemacht habe, von höheren Oxyden des Eisens, etwa wie sie von Manchot formuliert worden sind. Diese Annahme von Peroxydaten hat sich in der Tat nirgends als notwendig erwiesen. Gibt man ihre Möglichkeit zu, so kann man ihr Auftreten nur bei der direkten Oxydation des Oxyduls annehmen. Bei diesem findet dann die Anlagerung des Sauerstoffes zunächst unter Bildung eines Peroxydats statt, das seinerseits wiederum mit unverändertem Hydroxydul unter Bildung von Oxyduloxyd reagiert. Merkwürdig bleibt dann nur noch die Tatsache, daß bei hohen Sauerstoffkonzentrationen diese Rückbildung ausschließlich nur bis zum Eisenoxyd erfolgt, während bei einer geringeren Menge aktiven Sauerstoffes Oxyduloxyd gebildet wird. Denn wäre im ersten Falle $\text{Fe}_3 \text{ O}_4$ als Zwischenprodukt aufgetreten, so hätte sich seine Anwesenheit auf jeden Fall in ferromagnetischen Eigenschaften des Eisenoxyds bemerkbar gemacht. Gerade diese vermögen mit großer Sicherheit über die Natur der Zwischenprodukte Aufschluß zu geben.

Über die Oxydationsprodukte des Ferrocarbonats.

In der Natur finden sich große Lager von Eisenoxyd, die in vielen Fällen stark magnetisch sind, ohne daß auch nur eine Spur von Oxydul in ihnen nachweisbar wäre. Zur Erklärung dieser magnetischen Eigenschaften sind die bisher angewandten Reaktionen zur Herstellung von magnetischem Eisenoxyd nicht maßgebend, denn sie waren bisher so geleitet worden, daß mit Ausnahme des Eisenoxyds keine freie Säure in dem Verlauf unmittelbar eingriff. In der Natur dagegen hat man immer mit der Gegenwart der Kohlensäure zu rechnen, und ein großer Teil der Eisenoxydlager verdankt seine Entstehung der Zersetzung und Oxydation des Ferrocarbonats. Der Mechanismus dieser Reaktion ist in neuester Zeit von Just¹⁾ eingehend untersucht worden. Da sich jedoch in dieser Arbeit keine Andeutungen über die magnetischen Eigenschaften der Oxydationsprodukte finden, habe ich einige Versuche in derselben Richtung angestellt, natürlich ohne die diffizile Versuchsanordnung, die für die reaktionskinetische Untersuchung notwendig war. Es ergab sich Folgendes: Wenn man durch eine Suspension von Ferrocarbonat in Wasser oder durch eine Bicarbonatlösung Luft hindurchleitet, erfolgt die Oxydation ziemlich rasch, das Produkt ist gelbrot gefärbt und vollständig unmagnetisch. Dasselbe Resultat erhält man, wenn die Oxydation durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder starke Erwärmung beschleunigt wird. Wird dagegen der Luftzutritt beschränkt, indem man Ferrocarbonat in einen mit einem Steigrohr versehenen Kolben unter siedendem Wasser erhitzt und den Stopfen nur von Zeit zu Zeit lüftet, so findet zunächst nicht die Bildung von Eisenoxyd, sondern von schwarzem magnetischem Oxyduloxyd statt. Aus diesem entsteht dann durch fortgesetzte Oxydation magnetisches Eisenoxyd.

Die Erklärung für diesen Reaktionsverlauf fällt natürlich verschieden aus, je nachdem man als Zwischenprodukt ein Peroxydat annehmen will oder nicht. Man muß sich hier auch daran erinnern, daß Hauser eine bestimmte Verbindung als Zwischenprodukt hat isolieren können, nämlich das schon erwähnte Ferriferro-ammoniumcarbonat²⁾ von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jedenfalls wird durch die Gegenwart der Kohlensäure die Neigung des Eisenoxyduls mit dem Eisenoxyd zu reagieren sehr stark herabgedrückt, da hierbei die Konkurrenz zweier Säuren um eine Basis vorhanden ist. Erniedrigt man den Partialdruck der Kohlensäure, indem man die Oxydation bei der Siedehitze vornimmt, und beschränkt man zugleich den

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chemie **63**, 385 [1908].

²⁾ Diese Berichte **38**, 2707 [1905].

Luftzutritt, so daß die Oxydationsgeschwindigkeit eine starke Verringerung erfährt, so sind auch die Bedingungen für die Bildung des Eisenoxyduloxys gegeben. Aus diesem kann durch weitere Oxydation nur magnetisches Eisenoxyd entstehen. Es lassen sich so noch eine ganze Reihe geologisch interessanter Reaktionen mit großer Leichtigkeit ausführen. Ich will hier nur andeuten, daß die Oxydation der Eisensulfide höchst wahrscheinlich auch stets über das Oxyduloxyd verläuft. Da sehr häufig durch vorhandene Pseudomorphosen die ursprüngliche Zusammensetzung eines Eisenlagers sichergestellt ist, wird man auf Grund der magnetischen Eigenschaften jetzt mit viel größerer Sicherheit auf den Gang der geologischen Reaktion Schlüsse ziehen können, als es bisher der Fall war.

Zusammenfassung der Resultate.

Als Gesamtergebnis dieser Arbeit läßt sich jetzt der Satz aufstellen, daß in der Reihe der ferromagnetischen Eisenoxydverbindungen die chemische Grundlage für das Auftreten der magnetischen Eigenschaften nur in der sauren Funktion des Eisenoxys beruht. Umgekehrt aber bedingt ein solches Verhalten des Eisenoxys noch nicht in allen Fällen auch das Eintreten der ferromagnetischen Eigenschaften. Dies ist zumal bei schwach magnetischen Ferriten von der Temperatur abhängig, die bei der Herstellung des Ferrits in Anwendung gebracht worden ist. Jedoch war es bei jedem der untersuchten Ferrite möglich, eine magnetische Modifikation zu erzeugen. Ferner haben alle Ferrite mit den ferromagnetischen Metallen die Eigenschaft gemeinsam, daß sie Umwandlungstemperaturen besitzen, bei deren Überschreiten die magnetischen Eigenschaften vollständig verschwinden. Diese Veränderungen sind im allgemeinen reversibel. Zu ihrer Erklärung führt Tammann¹⁾ den Begriff des Raumbitters ein, während er als eigentlichen Träger des Ferromagnetismus das Molekül annimmt. Daß für das Auftreten ferromagnetischer Eigenschaften überhaupt das Raumbitter vollkommen überflüssig ist, geht aus der Existenz der magnetischen Gele mit Sicherheit hervor, in denen man unmöglich ein Raumbitter annehmen kann. Weiterhin zeigen aber einige dieser Substanzen bei 300° eine durch Verschwinden des Magnetismus außerordentlich deutlich bemerkbare Umwandlung. Sofern man nicht annehmen will, daß schon bei dieser Temperatur das Eintreten einer mikrokristallinen Struktur stattgefunden hat, ist man zu der Auffassung genötigt, daß hier tatsächlich die Umwandlung einer Substanz in amorphem Zustande erfolgt ist.

¹⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. 65, 83 [1908].

Doch soll dieser sehr merkwürdige Vorgang noch näher untersucht werden. Zuletzt gibt aber die Umwandlung des schwarzen Eisenoxyduloxyds in rotes Eisenoxyd, die ohne merkbare Änderung der magnetischen Eigenschaften vor sich geht, ein interessantes Problem für die Elektronentheorie, da hier augenscheinlich die Lichtabsorption, und damit auch die elektrische Leitfähigkeit, in keinem Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften steht.

Charlottenburg, Metallbütenmännisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

336. H. Alders und A. Stähler: Zur Kenntnis der Bleiphosphate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juni 1909.)

Phosphate des Bleies sind seit Berzelius bekannt, dem es unter anderem gelang, das tertiäre Salz $Pb_3(PO_4)_2$ darzustellen¹⁾. Mitscherlich²⁾ zeigte später, daß man beim Fällen von Bleiacetat mit Natriumphosphat bei gewöhnlicher Temperatur zum weitaus größten Teil das sekundäre Salz $PbHPO_4$ erhält, während dieselbe Operation, bei Siedehitze ausgeführt, tertiäres Phosphat ergibt. Später wies Heintz³⁾ nach, daß sich bei Gegenwart von Chlorionen ein Doppelsalz von Bleiphosphat und Bleichlorid isolieren läßt, und behauptete, daß die Wahrnehmung von Berzelius, beim Fällen von Bleinitrat mit Natriumphosphat entstände ein Doppelsalz aus Bleiphosphat und Bleinitrat, auf einem Irrtum beruhte, doch stellte später Gerhardt⁴⁾ fest, daß die äußeren Fällungsbedingungen bei der Bildung von Bleisalzen eine große Rolle spielen, daß z. B. bei der Behandlung von überschüssigem Bleinitrat mit Dinatriumphosphat bei gewöhnlicher Temperatur tatsächlich das Doppelsalz entsteht, während in der Siedehitze sich nur Bleiphosphat bildet.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an obige mehr als 60 Jahre zurückliegende Untersuchungen an. Sie wurde veranlaßt durch eine Wahrnehmung von Stähler und Scharfenberg⁵⁾, daß der beim Versetzen von wäßrigen Bleisalzlösungen mit Natriumphosphat entstehende

¹⁾ Ann. chim. phys. **2**, 151.

²⁾ Ann. chim. phys. **19**, 359.

³⁾ Pogg. Ann. **99**, 122.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **64**, 284; **68**, 286; **72**, 83.

⁵⁾ Diese Berichte **38**, 3869 [1905].