

444. Richard Siegfried Hilpert, Karl-Heinz Maier und Alex Hoffmann (Röntgenographischer Teil von A. Hoffmann): Neue ferromagnetische Eisenoxyde durch Hydrolyse von basischem Eisenchlorid.

[Aus d. Institut f. Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 22. November 1938.)

Um einen Einblick in den Aufbau fester Substanzen zu erhalten, hat man in der letzten Zeit mehrfach Reaktionen studiert, bei denen Wechselwirkungen zwischen festen Substanzen und gasförmigen oder flüssigen Phasen stattfinden. Liegt hierbei die feste Substanz in kristallinem Zustand vor, so betrachtet man allgemein die Reaktion als einen Austausch von Gruppen, indem Bestandteile der Lösung in den Kristall wandern und dort den Platz einnehmen, der von den austretenden Gruppen verlassen worden ist. Ein Beispiel dieser Art ist die Hydrolyse des basischen Eisenchlorids FeOCl , die kürzlich von Goldsztaub¹⁾ insbesondere röntgenographisch untersucht worden ist. Goldsztaub hat sich hierbei lediglich auf die Hydrolyse mit Wasser beschränkt und die Reaktion unter dem eben charakterisierten Gesichtspunkt betrachtet. Wir haben die Untersuchung dieser Reaktion nochmals aufgenommen, weil hier ein ungewöhnlich interessanter Fall vorliegt.

Tauscht man nämlich Chlor gegen Hydroxyl aus, so erhält man FeO(OH) . Hydroxyde dieser Zusammensetzung sind in der Literatur beschrieben, auf ganz anderen Wegen gewonnen und vielfach untersucht worden. Man unterscheidet zwei mit α und γ bezeichnete Reihen, die auch unter den Mineralien ihre Analoga haben, nämlich Goethit und Lepidocrocit (Rubin-Glimmer). Der Unterschied besteht vor allen Dingen darin, daß die γ -Hydroxyde bei der Entwässerung in ferromagnetische Eisenoxyde, die α -Hydroxyde dagegen in nicht ferromagnetische Eisenoxyde übergehen.

Ein charakteristisches Merkmal für die angegebenen Darstellungsmethoden der γ -Reihe besteht darin, daß sie von der 2-wertigen Stufe des Eisens ausgehen und durch einen besonders geleiteten Oxydationsprozeß zum 3-wertigen Eisen kommen²⁾. Auch die normale Darstellung des ferromagnetischen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erfolgt stets auf dem Wege der Oxydation der 2-wertigen Stufe.

Auf Grund dieser Erfahrung muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß die Oxydation des 2-wertigen Eisens eine notwendige Voraussetzung zur Entstehung von $\gamma\text{-FeO(OH)}$ bzw. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist. Diese Frage konnte durch die Untersuchung der aus FeOCl entstehenden Hydroxyde und Oxyde geklärt werden.

Wir haben nun gefunden, daß die hydrolytische Spaltung des Eisenoxychlorids sowohl zu Hydroxyden der γ - wie der α -Reihe führen kann, und daß es von den Bedingungen abhängt, in welcher Richtung die Reaktion verläuft.

Betrachtet man zunächst die magnetischen Eigenschaften der bei der Verseifung entstehenden Produkte, so ergibt sich folgendes Bild: Die

1) Thèse Paris 1934, 59ff., Bull. Soc. franç. Minéral. 58, 6 [1935].

2) vergl. Glemser, B. 71, 158 [1938], wo auch die Darstellungsmethoden erörtert sind.

Hydroxyde sind in allen Fällen völlig unmagnetisch. Aus ihnen entstehen durch Entwässerung gegen 250° Oxyde, die je nach den zur Verseifung angewandten Mitteln magnetisch oder unmagnetisch sind, vergl. Tafel 1.

Tafel 1.

20-proz. NH ₃	stark ferromagnetisch
20-proz. NaOH	stark ferromagnetisch
5-proz. NaOH	schwach ferromagnetisch
5-proz. Na ₂ CO ₃	nicht ferromagnetisch
Wasser 60°	stark ferromagnetisch
Wasser 100°	nicht ferromagnetisch

Daß die formal so einfach erscheinende Reaktion ganz verschieden verlaufen kann, läßt darauf schließen, daß sie nicht in einem Austausch von Chlor durch Hydroxyl besteht, sondern daß das verseifende Agens als Molekül mitwirkt. Wir haben den Verlauf der Umsetzung vorläufig in einem Fall, bei der Behandlung des basischen Eisenchlorids mit Ammoniak, genauer verfolgt. Bringt man Eisenoxychlorid mit wäßrigem Ammoniak zusammen, so beobachtet man, daß sich das Präparat weit dunkler färbt als mit Wasser. Erst bei Beendigung der Reaktion hellt sich die Substanz wieder auf. Abgesehen von der vorübergehenden Dunkelfärbung bleiben die Krystalle äußerlich unverändert.

Das dunkle Zwischenprodukt enthält Ammoniak, und zwar so viel, daß es etwa der Zusammensetzung FeOCl·FeO(NH₃) entspricht. Wie der Stickstoff gebunden ist, haben wir noch nicht festgestellt. In methylalkoholischem Ammoniak verläuft die Reaktion in analoger Weise. Aus gasförmigem Ammoniak werden 2NH₃ auf 1FeOCl aufgenommen. Auch hier bilden sich dunkle Produkte, die bei der Beendigung der Reaktion wieder hell werden.

Es ist verständlich, daß sich durch Verseifung eines ammoniakhaltigen Zwischenproduktes andere Hydroxyde bzw. Oxyde bilden als bei Anwendung von Soda oder Natronlauge. Die Verschiedenheit zeigt sich nicht nur in den ferromagnetischen Eigenschaften, sondern in dem verschiedenen Wassergehalt der Hydroxyde. Arbeitet man mit Ammoniak, so entspricht das entstehende Hydroxyd genau der Zusammensetzung FeO(OH) bzw. Fe₂O₃(H₂O). Beim Erwärmen auf 200° im Vak. bleibt das Oxyd noch vollkommen unverändert. Gegen 250° verliert es plötzlich sein Wasser, um in ein ferromagnetisches Oxyd überzugehen.

Hr. Prof. Forrer in Straßburg hat an diesem Hydroxyd die Veränderung der magnetischen Eigenschaften beim Erhitzen verfolgt³⁾. Hierbei haben sich Tatsachen ergeben, die für die Beurteilung der chemischen Vorgänge sehr wichtig sind.

Bei langsamem Erhitzen (25° in 50 Min.) tritt bei 250° plötzlich Ferromagnetismus auf, der bis 275° ansteigt und bei weiterem Erhitzen wieder abfällt. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur steigt die Magnetisierbarkeit, um bei abermaligem Erwärmen etwa in gleichem Gang wieder zu fallen. Erhitzt man weiter auf 320°, so tritt eine Diskontinuität der Linie auf. Es entsteht ein neues Oxyd, dessen Curie-Punkt zwischen 520° und 550° liegt.

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 207, 670 [1938].

Der Curie-Punkt des bis 320° bestehenden Oxydes liegt extrapoliert bei 360° . Ferner hat Hr. Forrer festgestellt, daß die Geschwindigkeit des Erhitzens eine sehr große Rolle spielt. Erhitzt man verhältnismäßig schnell, so bildet sich der ferromagnetische Körper erst bei 280° , und bei 290° wird er endgültig völlig unmagnetisch. Bei ganz raschem Erhitzen findet derselbe Vorgang bei 270 — 280° statt.

Aus dem Hydrat entstehen also bei langsamem Erhitzen hintereinander zwei verschiedene magnetische Eisenoxyde, deren Curie-Punkte bei 360° und 520 — 550° liegen.

Bei der röntgenographischen Untersuchung gaben sowohl die Hydroxyde wie die durch vorsichtige Entwässerung entstehenden Oxyde sehr flau Diagramme, welche zunächst keine scharfen Linien erkennen ließen. Bei längerem Erwärmen der Oxyde auf 100° traten die Linien des γ - Fe_2O_3 , wenn auch undeutlich, hervor. Unter dem Polarisationsmikroskop erwiesen sich die Hydroxyde wie die Oxyde als doppelbrechend, mit Auslöschung parallel zur Längsachse der Krystalle. Diese Feststellung bezieht sich also auf das zuerst auftretende Oxyd mit dem Curie-Punkt 360° (extrapoliert).

Die über 320° entstehende Modifikation ergab mit Curie-Punkt von 520° das Gitter des α - Fe_2O_3 . Sie ist über 500° instabil und verliert bei längerem Erhitzen über diese Temperatur ihren Ferromagnetismus, ohne das Gitter zu ändern. Das bei raschem Erhitzen entstehende unmagnetische Oxyd ergab das gleiche Diagramm, woraus aber durchaus nicht der Schluß gezogen werden kann, daß diese Oxyde auch wirklich identisch sind. Diese Frage soll noch durch genaue magnetische Messungen geklärt werden. Eines ist jedenfalls sicher: daß eine Beziehung zwischen Krystallstruktur und magnetischen Eigenschaften hier nicht zu erkennen ist. Die Tatsache, ob ferromagnetische Eigenschaften auftreten oder nicht, hängt von der Schnelligkeit der Erwärmung bei der Entwässerung ab oder auch von der Temperatur, auf welche man das entwässerte Oxyd erhitzt. Ein ferromagnetisches rhomboedrisches Eisenoxyd hat Forestier⁴⁾ durch Spaltung des Berylliumferrits, $4\text{BeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, erhalten. Sein Curie-Punkt liegt aber bei 220° , so daß zweifellos zwei voneinander verschiedene rhomboedrische Eisenoxyde mit ferromagnetischen Eigenschaften vorliegen.

Die Darstellung von FeOOH durch Oxydation von Ferrosalzen ist von Glemser⁵⁾ eingehend diskutiert worden. Sowohl nach dem dort beschriebenen Verfahren (Zusatz von Hexamethylentetramin) wie nach der Vorschrift von Hahn und Hertig⁶⁾ entstehen Hydrate, die beim Erhitzen ihr Wasser verlieren und in magnetische Oxyde übergehen. Zu der gleichen Gruppe gehört das von A. Krause und Mitarbeitern (langsame Oxydation von Ferrocyanat)⁷⁾ dargestellte FeOOH . Alle diese Produkte enthalten nämlich etwa 15% H_2O , annähernd entsprechend dem Molverhältnis $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Daß bei diesen Oxydationsvorgängen unter verschiedenen Bedingungen immer Produkte mit fast gleichem Wassergehalt entstehen, läßt darauf schließen, daß es sich nicht um einen Zufall bzw. um eine einfache Adsorption handelt, sondern daß Hydrate vorliegen, die mehr Wasser gebunden enthalten, als der Zusammensetzung FeOOH entspricht. Beim Erhitzen auf 200° im Vak. haben

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **193**, 733 [1931]. ⁵⁾ B. **71**, 158 [1938].

⁶⁾ B. **71**, 1729 [1938]. ⁷⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 205 [1934].

Fricke und Feichtner⁸⁾ zunächst einen Wassergehalt entsprechend der Zusammensetzung $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten, der auch bei höheren Temperaturen nicht ganz verschwindet. Das vollständig andere Verhalten der aus Eisenoxychlorid hergestellten Hydroxyde und Oxyde zeigt, daß sie mit den durch Oxydation erhaltenen Präparaten nicht identisch sind. Dasselbe gilt für das $\gamma\text{-FeOOH}$ von Welo und Baudisch⁹⁾, das bei 400° irreversibel in paramagnetisches $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ übergeht.

Wir kommen zu dem Schluß, daß auf verschiedenen Wegen auch verschiedene Hydroxyde und Oxyde erhalten werden, während die röntgenographisch festgestellten Veränderungen sich auf wenige Typen beschränken. Dasselbe haben wir vor kurzem für den Magnetit festgestellt, der in zwei chemisch verschiedenen Formen auftritt, die sich durch ihr Verhalten gegen Chlor prinzipiell unterscheiden. Die eine Gruppe addiert Chlor bzw. Sauerstoff unter Bildung von FeOCl , Fe_2O_3 oder $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, die andere nicht. Man könnte auf die Idee kommen, daß hier an sich keine wirklich verschiedenen Formen vorlägen, sondern nur Zwischenzustände vor Erreichung einer endgültigen Krystallordnung.

Nachdem nun Forrer¹⁰⁾ kürzlich festgestellt hat, daß die Formen auch physikalisch verschieden sind — die Magnetite, welche kein Chlor addieren, zeigen bei -118 bis -138° eine charakteristische Anomalie im Gang der magnetischen Eigenschaften, die Chlor addierenden Magnetite dagegen nicht —, besteht kein Zweifel, daß hier trotz gleicher Röntgendiagramme und gleicher chemischer Zusammensetzungen verschiedene Formen vorliegen. Analoge, durch die Erhitzungstemperatur bedingte Verschiedenheiten sind ebenso bei dem rhomboedrischen Eisenoxyd vorhanden; sie werden aber erst sichtbar, wenn sie zu Magnetit reduziert werden, dessen Verhalten gegen Chlor von der Vorgeschichte des Eisenoxyds abhängt. Damit ist die Reihe der Verschiedenheiten noch nicht erschöpft. Auch die Magnetite, welche Chlor addieren, können unter sich verschieden sein. — Zur Herstellung von Magnetiten aus wässriger Lösung werden zwei Wege häufig benutzt: die Fällung eines äquimolekularen Gemisches von Ferri- und Ferrosalz mit Alkali und die Oxydation von Ferrohydroxyd mit Nitrat in ammoniakalischer Lösung (nach Haber-Kaufmann). Im ersten Fall entsteht ein Produkt mit 16%, im zweiten Fall ein anderes mit 26% FeO. Sie wurden mit Ammoniak bei 380° behandelt, wobei in beiden Fällen Produkte mit dem gleichen, genau auf die Zusammensetzung $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ stimmenden Gehalt von 31% FeO erhalten wurden. Diese Reduktionsstufe stellt sich also unabhängig von der Vorgeschichte des Oxydes ein. Die Magnetisierbarkeit bei Sättigung und extrapoliert auf absolut 0° wurde von Hrn. Forrer gemessen. Sie sind nicht etwa gleich, sondern verhalten sich wie 6:8.6 (gefälltes Ferroferrit gegen Produkte nach Haber-Kaufmann). Trotz gleicher Zusammensetzung, gleicher Röntgendiagramme und gleichen Verhaltens gegen Chlor sind diese Magnetite also nicht identisch. Es gibt daher keine Standardpräparate von Magnetit und Eisenoxyd, denen man bestimmte physikalische Eigenschaften zusprechen kann. Es ist notwendig, die Entstehung dabei anzugeben. Zur Kennzeichnung dieser Unterschiede genügt auch nicht die

⁸⁾ B. 71, 140 [1938].

⁹⁾ C. 1938 II, 1017.

¹⁰⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 207, 281 [1938].

heute übliche Einteilung in eine α - und eine γ -Reihe. Die Unterschiede gehen zweifellos tiefer, als daß man sie nur durch Variation von accidentiellen Eigenschaften, wie aktiven Punkten, Korngrößen etc. erklären könnte.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Eisenoxychlorids FeOCl .

An Stelle der früher angegebenen komplizierten Verfahren — Erhitzen von Eisenchlorid mit unzureichenden Mengen Wasser — haben wir unmittelbar Eisenoxyd mit wasserfreiem Eisenchlorid erhitzt. Hierbei ergab sich, daß die Eisenoxyde sich völlig verschieden verhielten, und daß dieser Unterschied auf die Temperatur zurückzuführen war, die das Eisenoxyd bei der Darstellung durchlaufen hatte. War das Oxyd auf 800° und darüber erhitzt worden, so destillierte das Eisenchlorid oberhalb seines Siedepunktes ab, ohne daß das Eisenoxyd in Reaktion trat. War das Eisenoxyd nicht über 800° erhitzt worden, so trat unter Bildung eines sehr feinschuppigen FeOCl die Umsetzung ein. Diese Reaktion kann also als Prüfung benutzt werden, um festzustellen, ob ein Eisenoxyd auf höhere Temperaturen erhitzt worden ist.

Auch die hochgeglühten Eisenoxyde lassen sich mit Eisenchlorid in Reaktion bringen, wenn man sie mit diesem im verschlossenen Rohr erhitzt, wie dieses Goldsztaub bereits getan hat. Zweckmäßig arbeitet man mit einem Überschuß von Eisenchlorid, das man entweder abdestilliert oder einfacher mit Äther oder eiskaltem Wasser auswäscht, und dann sofort im Vak. trocknet. Eisenoxychlorid ist auch im verschlossenen Gefäß nur begrenzte Zeit haltbar. Besonders rasch zersetzen sich die dem Licht zugekehrten Teile.

Verseifung des FeOCl .

Nach dem Eintragen des basischen Eisenchlorids in 20-proz. wäßriges Ammoniak wurde nach kurzer Zeit das hellrotbraune Produkt dunkelbraun, um nach etwa 10 Min. einen hellbraunen Farbton anzunehmen. Der auffällige Glanz der feinen Kryställchen blieb während der ganzen Umsetzung erhalten. Dann wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Völlige Abspaltung des Chlors erfolgte auch bei mehrtägigem Stehenlassen in der Kälte.

Zur Analyse der Zwischenprodukte wurde ein Präparat verwandt, das durch Behandlung von 10 g basischem Chlorid mit 200 ccm 13-n. Ammoniak in der Kälte nach 60 Min. entstanden war. Es wurde abgesaugt, ausgewaschen und bei 105° 3 Stdn. getrocknet. Das Ammoniak wurde zur Bestimmung abdestilliert.

Gef. NH_3 8.6%, 7.9%, Fe 56.7%, 57.2%, Cl 18.98%, 18.56%, entspr. einem Verhältnis von $2\text{Fe}:2\text{O}:1\text{Cl}:1\text{NH}_3$.

Mit Ammoniak in Methanol wurde ein dunkelbraun-violettes Produkt erhalten, das bei der Analyse 12.9% NH_3 , 51.5% Fe und 12.9% Cl ergab. Bei der Behandlung mit NH_3 -Gas wurde 0.1 g Substanz in einem verhältnismäßig großen Schiffchen angesetzt. Das Ammoniak wurde durch festes Kaliumhydroxyd getrocknet und im lebhaften Strom über das Schiffchen geleitet.

Die ersten 15% (1 Mol. Ammoniak) wurden rasch aufgenommen, die weiteren Mengen bis 31% (2Mol.) sehr viel langsamer. Bis zur Aufnahme von

15% blieb das Präparat dunkel, um dann wieder hell zu werden. Es finden hierbei zwei Reaktionen statt. 1) Die Anlagerung von Ammoniak und 2) die Abspaltung unter Bildung von Ammoniumchlorid. Die so erhaltenen Zwischenprodukte wurden durch Wasser rasch zersetzt.

Außer mit Ammoniak wurde noch mit Natronlauge verschiedener Konzentration und mit verd. Schwefelsäure gearbeitet. Alle so gewonnenen Hydrate ließen sich im Gegensatz zu den durch Fällung erhaltenen Eisenoxydhydraten leicht chlorfrei waschen. In Tafel 2 sind die äußeren Erscheinungen, Wassergehalt und das Gitter der Hydrate, zusammengestellt:

Tafel 2.

Umgesetzt mit	Farbe	Wassergehalt %	Gitter des Hydrats Hydrat
Konz. Ammoniak	gelb	10	—
1-proz. Ammoniak	rot	7.5	$\alpha(?)^*$
20-proz. NaOH	hellbraun	8	$\alpha(?)^*$
10-proz. NaOH	hellbraun	ca. 6	α
1-proz. NaOH	rot	4—5	α
Verd. Schwefelsäure	rot	—	α

*) schwache breite Interferenzen.

Es geht daraus hervor, daß der höchste Wassergehalt, der auch der Zusammensetzung FeOOH entspricht, nur bei der Reaktion mit 13-n. Ammoniak erhalten wird. Alle anderen Hydrate sind wasserärmer und zeigen bereits das Gitter des $\alpha\text{-FeOOH}$. Der Wassergehalt wurde bestimmt, nachdem die Präparate im Trockenschrank bei 105° bis zur Konstanz getrocknet waren. Die weitere Entwässerung wurde dann jedesmal mit 0.5 g Substanz in elektrischen Öfen vorgenommen. Bei unserer Versuchsanordnung war bei 250° das Wasser etwa bis auf 0.3—0.5% entfernt worden, während bei den Messungen von Forrer an der gleichen Substanz der Ferromagnetismus erst bei 250° auftritt. Es muß noch festgestellt werden, ob bei den Zwischenzuständen sich eine scharfe Abhängigkeit der magnetischen Sättigung vom Wassergehalt feststellen läßt. Bei 350° unter gleichen Bedingungen war jedenfalls das Wasser bis auf geringe Spuren vertrieben.

Beim Behandeln mit Wasser in der Kälte wird das Chlor sehr langsam abgespalten. Auf dem Wasserbad bei etwa 60° und ständiger Erneuerung des Wassers durch Dekantieren wurden Hydrate erhalten, die beim Erhitzen noch magnetisches Oxyd ergaben, während durch Erhitzen der wässrigen Suspension auf $90\text{—}100^\circ$ die Reaktion in wenigen Minuten zu Ende war, wobei ein hellrotes Eisenoxydhydrat entstand, das beim Entwässern in gänzlich unmagnetisches $\alpha\text{-Eisenoxyd}$ überging.