

Zur Identifizierung des Chininsäure-esters sowie der Ketogruppe wurde das Keton in Alkohol gelöst und die entsprechende Menge alkoholische Pikrinsäurelösung zugegeben. Das Pikrat fiel als hellgelbes feines Krystallmehl aus. Es hatte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 170°.

8.354 mg Sbst.: 0.895 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{26}H_{27}O_{10}N_6$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.36.

Das Pikrat wurde in Alkohol gelöst und mit der erforderlichen Menge einer alkohol. Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt. Es fiel als bald ein orange gefärbtes Krystallmehl aus, das aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Schmp. 252° (Zers.).

4.779 mg Sbst.: 9.559 mg CO₂, 1.794 mg H₂O. — 6.035 mg Sbst.: 0.835 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{32}H_{32}O_{11}N_8$. Ber. C 54.60, H 4.54, N 15.90. Gef. C 54.55, H 4.20, N 15.96.

142. Richard Siegfried Hilpert, Alex Hoffmann und Fritz Heinrich Huch (Röntgenographischer Teil: Alex Hoffmann): Untersuchungen über die Natrium-, Lithium- und Kupferferrite und ihre Überführung in Nitride.

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

(Eingegangen am 22. März 1939.)

Die Untersuchung der Ferrite hat sich bisher wesentlich auf die Metaferrite beschränkt, weil sie krystallochemisch am leichtesten zu bearbeiten waren. Zwischen diesen und dem Eisenoxyd sind aber noch Kombinationen vorhanden, welche auffällige Eigenschaften besitzen. So tritt das Maximum der Magnetisierbarkeit in den Spinellreihen nicht bei den Metaferriten, sondern bei höheren Gehalten an Eisenoxyd auf, vorwiegend bei dem Mol.-Verhältnis $2MeO \cdot 3Fe_2O_3$. Ferner hat die Untersuchung der Krystalle ergeben, daß hier Variationen innerhalb weiter Konzentrationsbereiche möglich sind, ohne daß eine Änderung des Krystallsystems auftritt. Dagegen fehlen noch Untersuchungen, durch welche das in den Ferriten vorhandene Eisenoxyd durch chemische Umsetzungen charakterisiert wird. Einen solchen Weg fanden wir in der Reaktion der Ferrite mit gasförmigem Ammoniak.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Eisenoxyd bei 400° tritt, wie wir kürzlich berichtet haben, zunächst nur Reduktion unter Bildung von Fe₃O₄ ein. Bei Steigerung der Temperatur auf 420° geht die Reaktion sofort weiter und führt unter völliger Eliminierung des Sauerstoffs zu dem Nitrid Fe₂N, das man auch aus dem Metall mit Ammoniak erhalten hat.

Die Reduktion wurde mit Proben von 0.5—1 g durchgeführt. Sie dauerte 2—3 Tage und wurde fortgesetzt, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr festzustellen war. Zur gleichmäßigen Erwärmung des durchströmenden, vorher mit festem Kaliumhydroxyd getrockneten Ammoniakgases wurde in den vorderen Teil des Röhrenofens eine Kupferspirale als Vorwärmer geschaltet. Das andere Ende des Ofens war gegen die Außenluft durch eine Waschflasche mit Wasser abgeschlossen. Es wurde ein mäßig schneller Gasstrom (etwa 20—30 Blasen pro Minute) durch den Ofen geleitet.

Dieses Nitrid haben wir aus Eisenoxyden verschiedener Herstellung, wenn auch mit verschiedener Geschwindigkeit, erhalten.

In der Tafel 1 sind Dauer der Einwirkung und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei 400° und 430° angegeben.

Tafel 1.

	Gef. FeO %	Gef. Fe %	Reakt.- dauer in Stdn.	Reduktions- produkte	Ber. FeO %	Ber. Fe %
Eisenoxyd und Ammoniak bei 400°						
Fe ₂ O ₃ aus Oxalat (Schering)..	30.9	72.7	14	FeO. Fe ₂ O ₃	31.0	72.4
Fe ₂ O ₃ durch Fällung mit NH ₄ OH	30.7	73.0	14	FeO. Fe ₂ O ₃	31.0	72.4
Fe ₂ O ₃ durch Fällung mit NaOH.	22.1	69.9	70	FeO. 2 Fe ₂ O ₃	22.6	71.4
Fe ₃ O ₄ (Haber u. Kauffmann).	30.4	72.8	3 1/2	FeO. Fe ₂ O ₃	31.0	72.4
Eisenoxyd und Ammoniak bei 430°						
Fe ₂ O ₃ aus Oxalat (Schering)..	88.8	11.3	36	Fe ₂ N	88.9	11.1
Fe ₂ O ₃ (durch Fällung mit NH ₄ OH)	88.8	11.2	160	Fe ₃ N	88.9	11.1
Fe ₂ O ₃ durch Fällung mit NaOH.	88.6	9.7	300	Fe ₂ N*)	—	—
γ-Fe ₂ O ₃	88.8	11.2	63	Fe ₂ N	88.9	11.1

Eisen nach Zimmermann-Reinhard, Stickstoff nach Mikro-Dumas.

*) Die Differenz gegen 100 wird wahrscheinlich auf den Gehalt von Kieselsäure zurückzuführen sein.

Am raschesten reagieren die Oxyde, welche auf hohe Temperaturen erhitzt worden sind, während die gefällten und bei 300° entwässerten Oxyde bis zur Beendigung der Reaktion höhere Temperaturen und längere Zeit brauchen. Es ist auffällig, daß bei diesen Reaktionen die Präparate, denen man nach den bisherigen Erfahrungen eine größere Oberfläche zuschreibt, langsamer reagieren als diejenigen, welche am dichtesten gepackt sind.

Diese Reaktion ergibt also die Möglichkeit, in den Ferriten den Zustand des Eisenoxyds zu beurteilen. Wir berichten zunächst über die Ferrite des Natriums, Lithiums und Kupfers.

Natriumferrite.

Zur Darstellung der Natriumferrite werden innige Gemische von wasserfreier Soda und Eisenoxyd auf 800—900° erhitzt. Da auch bei einem Überschuß an Natriumcarbonat nur soviel Kohlendioxyd entwickelt wird, als der Bildung des Metaferrits entspricht, bildet dieses also die äußerste Grenze der aus Carbonaten darstellbaren Natriumferrite. Vom äquimolekularen Gemisch an ist die Spannung des Kohlendioxyds so groß, daß auch bei Überleiten von Kohlendioxyd das Natriumcarbonat vollständig zersetzt wird. Wir haben die folgenden Ferrite dargestellt:



Die braune Farbe des Metaferrits vertieft sich mit steigendem Gehalt an Eisenoxyd, so daß die Ferrite mit 10 und 20 Fe_2O_3 grauschwarz sind. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ zeigt ein eigenes rhomboedrisches Gitter vom Typ des Natriumhydrofluorids¹⁾. Durch Vermehrung der Eisenoxydkomponente bis zum Mol.-Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ entstehen neue Gitter, über die wir noch nichts aussagen können. Beim Mol.-Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ zeigt das Röntgendiagramm nur die Linien des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Die Empfindlichkeit gegen Wasser und Kohlensäure wird um so kleiner, je oxydreicher das Ferrit ist.

Durch kochendes Wasser werden alle Natriumferrite quantitativ zersetzt. Zunächst entstehen Hydrate, die nach dem Trocknen bei 100° etwa der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Durch 2—3-stdg. Erhitzen auf 200—300° lassen sich die Hydrate vollständig entwässern unter Bildung nicht ferromagnetischer Oxyde. Aus dem Röntgendiagramm ist zu schließen, daß es sich um sehr grobkristallisierte Substanzen handelt, deren Diagramm die Linien des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zeigt. Das Mol.-Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ machte eine Ausnahme, indem das aus ihm entstehende Oxyd neben den Linien des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ noch die des Ferrits erkennen ließ, obgleich es alkalifrei war.

Bei der Einwirkung von Ammoniak bei 420° werden die Substanzen dunkel, und die Endprodukte sind grauschwarze Pulver. In der Tafel 2 sind die analytischen Ergebnisse zusammengestellt.

Tafel 2. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Ausgangsmaterial	Gef.	Gef.	Gef.	Atomverhältnis	Ber.	Ber.	Ber.
	Fe %	N %	Na %		Fe %	N %	Na %
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	72.4		21.3	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	72.3		20.8
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	64.7	4.4	13.2	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{N}$	64.3	4.0	13.2
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	71.2	6.2	9.3	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{N}$	70.8	5.9	9.7
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	74.6	7.2	7.2	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{N}$	74.6	7.0	7.7
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	77.1	7.9	6.2	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Fe}_2\text{N}$	77.1	7.7	6.3
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$	80.7	8.7	4.2	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Fe}_2\text{N}$	80.1	8.7	4.7
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$	82.8	9.4	3.1	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Fe}_2\text{N}$	82.7	9.3	3.4
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{Fe}_2\text{O}_3$	85.8	10.1	1.6	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{Fe}_2\text{N}$	85.6	10.2	1.8

Stickstoff nach Mikro-Dumas, Natrium als Chlorid nach Abtrennung durch Hydrolyse, Eisen nach Zimmermann-Reinhard.

Aus diesen Ergebnissen geht vor allem hervor, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen das Metaferrit durch Ammoniak nicht angegriffen wird. Auch nach längerer Versuchsdauer trat keine Änderung des Gewichts ein. Dagegen wurde schon bei dem Mol.-Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ eine Hälfte des Eisenoxyds zu Fe_2N reduziert, während die andere Hälfte unangegriffen blieb. Es verhalten sich also die im Ferrit vorhandenen Eisenoxydmoleküle verschieden. Die Nitridbildung erfolgte um so leichter, je höher der Überschuß an Eisenoxyd war, nur blieb immer ein Anteil des Eisenoxyds unverändert, der etwa einem Mol. entspricht. Naturgemäß wird bei den eisenreicheren Kombinationen eine genaue Bestimmung des Eisenoxydgehaltes nicht mehr möglich.

¹⁾ S. Goldsztaub, Bull. Soc. franc. Minéral. 58, 6 [1935].

Eine Eigenschaft ist allen diesen Nitriden gemeinsam: sie sind nicht oder nur schwach ferromagnetisch.

Durch längeres Kochen mit Wasser werden die Nitride vollständig hydrolysiert, wobei der Stickstoff z. Tl. in Ammoniak übergeht. Auf diese Weise wurde auch das Natrium für die quantitative Bestimmung abgetrennt. In Säuren lösen sich die Nitride unter geringer Wasserstoffentwicklung.

Das Eisenoxyd geht, soweit es Stickstoff aufnimmt, in das Nitrid Fe_2N über, dessen Linien in den Röntgendiagrammen allein vorhanden sind.

Lithiumferrite.

Von den Lithiumferriten ist bisher nur das Metaferrit genauer untersucht worden²⁾. Es kristallisiert, wenn es über 600° hergestellt ist, isomorph mit NaCl bzw. FeO , und ist ebenso wie dieses kaum ferromagnetisch.

Bei Vermehrung der Eisenoxyd-Komponente erfolgt zum Unterschied von den Natriumferriten die Bildung ferromagnetischer Ferrite mit einem Spinellgitter, zu denen das Ferrit $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ bereits gehört. Beim Mol.-Verhältnis 1 : 5 ist die Bildung der eigentlichen Spinellphase erreicht, da dann 4FeO sich mit $4\text{Fe}_2\text{O}_3$ verbunden haben. Sehr auffällig ist die völlige Veränderung, welche die Verbindung $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ erfährt, wenn die Eisenoxyd-Komponente um einen geringen Betrag vermehrt wird. Es tritt eine ganz neue Phase auf, in deren Diagramm vom Spinell nichts mehr zu erkennen ist. Bei $\text{Li}_2\text{O} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ sind nur die Linien des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vorhanden. Nach qualitativer Abschätzung nimmt auch die Magnetisierbarkeit des Ferrits beim Übergang in die neue Phase ab. Diese großen Verschiedenheiten zwischen den einzelnen Mol.-Verhältnissen zeigen sich auch in dem chemischen Verhalten. Während das Metaferrit durch Wasser sofort hydrolysiert wird, nimmt die Beständigkeit mit steigendem Eisenoxydgehalt zu, so daß das Ferrit $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ in verdünnter Salzsäure praktisch unlöslich ist, während die eisenoxydreichere Phase mit $6\text{Fe}_2\text{O}_3$ wieder leicht löslich ist. Die Schwerlöslichkeit ist also an das Spinellgitter geknüpft.

Die Curie-Punkte der wichtigsten Verbindungen sind von Professor Forrer, Straßburg, bestimmt worden. Bei $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ liegen sie bei 632° , bei $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ bei 637° , praktisch also bei derselben Temperatur, trotz verschiedener Krystallstruktur. Man muß daraus schließen, daß hier Zusammenhänge wirksam sind, welche durch die Krystallstruktur nicht beeinflusst werden. Es handelt sich hier nicht um einen Einzelfall, denn wir haben ähnliche Erscheinungen auch an anderer Stelle beobachtet. Die Momente sollen noch genau gemessen werden.

Tafel 3. Reduktion der Lithiumferrite mit NH_3 bei 430° .

Ausgangsmaterial	Gef.	Gef.	Gef.	Atomverhältnis	Ber.	Ber.	Ber.
	Fe %	N %	Li %		Fe %	N %	Li %
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$	88.3	8.8	1.0	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{Fe}_3\text{N} \cdot 4\text{Fe}_2\text{N}$. .	88.7	8.9	1.1
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	85.8	6.4	2.8	$2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Fe}_3\text{N}$.	85.7	6.4	2.1
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	72.2	3.1	4.0	$(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)_3 \cdot 2\text{Fe}_3\text{N}$	72.1	3.1	4.5
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	—	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	—

²⁾ E. Posnjak u. T. F. W. Barth, *Physic. Rev.* **38** [2], 2234 [1931].

Der Unterschied gegenüber den Natriumferriten zeigt sich auch bei der Umsetzung mit Ammoniak. Zwar bleibt auch hier das Metaferrit unverändert. Bei dem Mol.-Verhältnis $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ wird ebenfalls nur ein Eisenoxyd angegriffen, das aber in ein anderes Nitrid, nämlich Fe_3N , übergeht. Dieses Produkt ist stark magnetisch. Bei dem Mol.-Verhältnis $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ wird das Eisenoxyd stärker angegriffen, so daß auf $2\text{Li}_2\text{O}$ nur 1 Eisenoxyd übrigbleibt. Der Rest geht auch hier in das Nitrid Fe_3N über. Bei der Kombination mit $10\text{Fe}_2\text{O}_3$ wird die Gesamtmenge des Fe_2O_3 in ein Nitrid übergeführt, dessen Stickstoffgehalt in der Mitte zwischen Fe_3N und Fe_2N liegt. Diese Beobachtung ist insofern interessant, als sie beweist, daß gewichtsmäßig kleine Mengen an Basen das Eisenoxyd in seinen kristallographischen und vor allem auch in seinen chemischen Eigenschaften weitgehend verändern. Das erklärt die spezifische Wirkungsweise der alkalisierten Katalysatoren.

Kupferferrite.

Die Kupferferrite sind durch Glühen eines Gemisches von Kupferoxyd und Eisenoxyd bei 1200° dargestellt worden, wobei zwischen den Wärmebehandlungen die Präparate fein zerkleinert wurden. Wie wir früher festgestellt haben, kristallisiert das Metaferrit und ebenso das Mol.-Verhältnis $2\text{CuO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit dem Spinelltyp³⁾. Bei dem Mol.-Verhältnis $\text{CuO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ treten die Linien des α -Eisenoxyds auf, die bei Steigerung des Eisenoxydgehaltes auf $\text{CuO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ noch fast allein vorhanden sind³⁾. Die Kupferferrite lassen sich mit Ammoniak ebenfalls bei 420° zum Nitrid reduzieren, wobei der Gesamtsauerstoff eliminiert wird. Die Analysenergebnisse sind in Tafel 4 zusammengestellt.

Tafel 4. Zusammensetzung der mit Ammoniak bei 430° reduzierten Kupferferrite.

Ausgangsmaterial	Gef.	Gef.	Gef.	Atomverhältnis	Ber.	Ber.	Ber.
	Fe %	N %	Cu %		Fe %	N %	Cu %
$\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	59.6	5.2	34.0	$3\text{Cu} \cdot 2\text{Fe}_3\text{N}$	59.1	5.1	34.4
$2\text{CuO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	68.0	5.7	26.4	$\text{Cu} \cdot \text{Fe}_3\text{N}$	68.4	5.7	25.9
$\text{CuO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	73.9	6.0	21.0	$3\text{Cu} \cdot 4\text{Fe}_3\text{N}$	73.1	6.1	20.8
$\text{CuO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	78.6	6.5	14.3	$\text{Cu} \cdot 2\text{Fe}_3\text{N}$	78.5	6.6	14.9
$\text{CuO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	82.0	6.7	12.1	$3\text{Cu} \cdot 8\text{Fe}_3\text{N}$	81.6	6.8	11.6
$\text{CuO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	83.9	6.9	9.0	$3\text{Cu} \cdot 10\text{Fe}_3\text{N}$	83.5	7.0	9.5

Stickstoff nach Mikro-Dumas, Eisen nach Zimmermann-Reinhard, Kupfer als Sulfid gefällt und als Oxyd bestimmt.

Danach verläuft die Nitridbildung hier anders als bei den Alkaliferriten. Unabhängig vom Mol.-Verhältnis der Ferrite entstehen nur Nitride vom Typus Fe_3N . Wir setzen hier voraus, daß der Stickstoff nur an Eisen gebunden ist; dafür spricht, daß das Kupferoxyd unter den gleichen Bedingungen mit Ammoniak stickstofffreies metallisches Kupfer bildet, und daß bei der Zersetzung mit Säuren stickstofffreies Kupfer zurückbleibt.

³⁾ Hilpert u. Wille, Ztschr. physik. Chem. (B) 18, 291 [1932]; Hilpert u. Schweinhagen, Ztschr. physik. Chem. (B) 31, 1 [1935].

Für das Metaferrit kann man eine plausible Erklärung durch eine chemische Betrachtung geben. In seinem Molekül sind Cu und Fe aneinander gebunden, entsprechend der Formel $\text{OCu} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Diese Bindung wird durch die Reduktion zu Nitrid nicht gelöst, so daß Valenzbeträge des Eisens hierdurch beansprucht werden. Daher der niedrige Stickstoffgehalt. Nach dem Röntgendiagramm besitzt dieses Nitrid ein ähnliches Gitter wie Fe_3N , in dem die Linien des Kupfers nicht zu erkennen sind. Die oben gegebene Erklärung steht damit im Einklang. Sie kann aber nicht auf die eisenoxydreichereren Ferrite ausgedehnt werden, bei denen andere Gründe maßgebend sein müssen. Die aus ihnen entstehenden Nitride besitzen ein völlig anderes Gitter. Die Linien der Röntgendiagramme lassen sich so deuten, daß eine Metallphase vorliegt, welche die Nitride unter starker Erweiterung des Gitters aufgenommen hat. Auffallend ist besonders die Tatsache, daß die Komponente der Ferrite, welche röntgenographisch mit rhomboedrischer Struktur auftritt, hier das Nitrid Fe_3N bildet. Sie ist also verschieden von dem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im reinen Eisenoxyd. Die Gegenwart des Kupfers allein ist hierbei nicht die Ursache, denn ein Gemisch von Kupferoxyd mit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wird zu Kupfer und Fe_2N reduziert.

Das Ferrit $2\text{CuO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$, das noch reiner Spinell ist, nimmt insofern eine besondere Stellung ein, als dessen Magnetisierbarkeit nach Messungen von Hrn. Fallot⁴⁾ in Straßburg ein deutliches Maximum in der Reihe bildet. Während wir hier eine chemische Verbindung mit besonderen magnetischen Eigenschaften angenommen haben, halten die HHrn. A. E. van Arkel, E. J. Verwey und M. G. van Bruggen⁴⁾ es für wahrscheinlich, daß die Steigerung der Magnetisierbarkeit des Metaferrits auf $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zurückzuführen ist. Die chemischen und physikalischen Gründe, die gegen diese Vermutung sprechen, sind schon früher an anderer Stelle dargelegt worden⁵⁾. Wir können jetzt noch einen neuen Grund anführen: Es können keine Anteile von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in irgendeiner Form vorhanden sein, da sich die Gesamtmenge des Eisenoxyds gegen Ammoniak anders verhält als $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Unsere Versuche zeigen, daß es überhaupt unmöglich ist, aus der Krystallstruktur ohne weiteres Rückschlüsse auf den chemischen Charakter eines Oxyds zu ziehen. Dies gilt für die Ferrite des Spinelltyps, wie für die mit rhomboedrischen Anteilen.

Allgemein zeigen die Erfahrungen in dieser Reihe ebenso bei den Lithiumferriten, daß Bestandteile, welche in der Menge ganz zurücktreten, das chemische Verhalten der anderen Komponente so maßgebend beeinflussen können, daß Reaktionen völlig verschieden verlaufen. Es ist daher unbedingt notwendig, bei der Beurteilung über den chemischen Aufbau von Oxydverbindungen neben dem Röntgendiagramm auch noch chemische Umsetzungen zu berücksichtigen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sprechen wir für die Überlassung der Röntgenapparatur unseren herzlichsten Dank aus.

⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 331 [1936].

⁵⁾ Hilpert, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 963 [1936].