

man im Vakuum ein und löste den Rückstand in Äthanol, wobei 4,3 g 1-[N'-Methylpiperidyl-(4')]-4-äthyl-4-hydroxymethyl-pyrazolidin-3,5-dion sofort kristallisierten. Man kristallisierte zweimal aus Methanol-Äther um. Die Verbindung schmilzt dann bei 194–200° unter Zersetzung. Sie ist hygroskopisch und bildet ein Hemihydrat (Analyse siehe Tab. 8, Nr. 6).

Umsetzung von 1-[N'-Methylpiperidyl-(4')]-4,4-diäthyl-pyrazolidin-3,5-dion mit Dimethylcarbamoylchlorid. Zu einer Lösung von 5,06 g 1-[N'-Methylpiperidyl-(4')]-4,4-diäthyl-pyrazolidin-3,5-dion in 50 ml abs. Chloroform tropfte man bei Zimmertemperatur eine Lösung von 2,15 g Dimethylcarbamoylchlorid in 10 ml Chloroform und erwärmte die Lösung anschliessend 6 Std. zum Sieden. Dann dampfte man die Lösung im Vakuum zur Trockne ein und kristallisierte den Rückstand mehrmals aus Äthanol um. Das Hydrochlorid des 1-[N'-Methylpiperidyl-(4')]-3-dimethylcarbamoyloxy-4,4-diäthyl-pyrazolin-5-ons (VIII) wurde so in einer Ausbeute von 75% erhalten. Smp. 226–231° (Zers.).

$C_{16}H_{28}O_3N_4 \cdot HCl$	Ber. O 13,3	N 15,5	Cl 9,8%
(360,88)	Gef. „ 13,7	„ 15,2	„ 9,6%

Zusammenfassung

In der vorliegenden Mitteilung wird eine neue Gruppe von Pyrazolidin-3,5-dionen beschrieben. Diese unterscheiden sich von den bisher bekannten Pyrazolidin-dionen dadurch, dass sie am Stickstoffatom 1 eine basische heterocyclische oder basische aliphatische Funktion besitzen. Verschiedene Vertreter dieser Gruppe zeichnen sich im pharmakologischen Versuch durch antiphlogistische und zum Teil auch analgetische Wirkungen aus.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
SANDOZ, Basel

222. Über die Oxydation von Magnetit zu γ -Fe₂O₃¹⁾

Vorläufige Mitteilung

von W. FEITKNECHT und H. W. LEHMANN

(20. VIII. 59)

1. Einleitung. – Kürzlich hat der eine von uns²⁾ darüber berichtet, dass in wässriger Lösung hergestellter Magnetit schon bei Zimmertemperatur unter Erhaltung der äusseren Form und des Gitters weiteroxydiert wird. Dabei erwies sich die Geschwindigkeit der Oxydation und der erreichte Oxydationsgrad stark abhängig von der Grösse der Magnetitkriställchen. Im folgenden soll über die Ergebnisse von Versuchen berichtet werden, in denen Magnetite verschiedener Herstellungsart bei Temperaturen zwischen ca. 100° und 200° mit molekularem Sauerstoff zu γ -Fe₂O₃ oxydiert wurden. Es wurde vor allem die Geschwindigkeit der Oxydation gemessen und die damit parallel gehenden strukturellen Änderungen röntgenographisch verfolgt. Über die technische Herstellung von γ -Fe₂O₃ hat kürzlich ROBL³⁾ zusammenfassend berichtet.

¹⁾ 8. Mitt. über die Oxydation von Oxyden, Hydroxyden und Hydroxysalzen; 7. vgl. ²⁾.

²⁾ W. FEITKNECHT, Z. Elektrochem. **63**, 34 (1959); hier weitere Literaturangaben über den Gegenstand.

³⁾ R. ROBL, Angew. Chem. **70**, 367 (1958).

2. Herstellung und Eigenschaften der verwendeten Magnetite. -- 1. *Magnetit nach LEFORT*⁴⁾. Eine Lösung 0,2-m. an FeCl_3 und 0,1-m. an FeSO_4 wird mit konzentriertem NH_3 im Überschuss gefällt und mit ausgekochtem Wasser bis zum Ausbleiben der Sulfatreaktion ausgewaschen. Dabei macht es auf die Zusammensetzung und die Teilchengröße wenig Unterschied, ob die Fällung bei Zimmertemperatur oder bei 100° vorgenommen wird. Es ist bekannt, dass der so hergestellte Magnetit einen Überschuss an Fe^{3+} besitzt. Unsere Werte liegen etwas tiefer als die von FRICKE & ZERRWECK⁵⁾ angegebenen.

2. *Magnetit aus $\text{Fe}(\text{OH})_2$* . Frischgefälltes Eisenhydroxyd in 0,12-n. NaOH suspendiert wurde nach der Vorschrift von EICHENBERGER⁶⁾ durch Durchleiten von 0,5% O_2 enthaltendem Stickstoff langsam im Laufe von 3 Tagen oxydiert. Der so gebildete Magnetit bestand, wie früher beschrieben, aus Würfelchen und Oktaedern.

3. *Magnetit nach KAUFMANN*⁷⁾. Eine Fällung von FeSO_4 -Lösung mit 20-proz. NH_3 wird mit KNO_3 bei Siedehitze oxydiert. Der so erhaltene Magnetit besteht aus unregelmässigen Würfelchen recht verschiedener Grösse.

4. *Magnetit aus $\alpha\text{-FeOOH}$* . Nach der Vorschrift von NITSCHMANN⁸⁾ hergestelltes $\alpha\text{-FeOOH}$ wurde durch Überleiten einer Mischung von $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Wassertemperatur $75\text{--}80^\circ$) bei $400\text{--}410^\circ$ reduziert. Der Magnetit zeigte z. T. noch die nadelige Ausbildung des $\alpha\text{-FeOOH}$, die feineren Nadeln waren zu gleichachsigen Teilchen umgewandelt. Die Teilchen zeigten beträchtliche Gröszenunterschiede.

5. *Magnetit aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$* . Ein handelsübliches Fe_2O_3 der Firma MERCK wurde unter den gleichen Bedingungen reduziert wie das $\alpha\text{-FeOOH}$. Die Magnetitteilchen zeigten die Form des Ausgangsmaterials, sie waren ründlich und zu grösseren lockeren Aggregaten verwachsen.

Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, war die Zusammensetzung zu verschiedener Zeit hergestellter Präparate nicht ganz gleich und der Fe^{II} -Gehalt war stets mehr oder weniger kleiner als der theoretische Wert von 66,7%.

Tabelle 1. *Eigenschaften der verwendeten Magnetite*

Herstellungsart	% Fe^{II}	Oberfläche BET m^2/g	Teilchendurchmesser \AA	
			aus Oberfl.	aus EM
nach LEFORT	21,8–18,7	97	130	100
Oxydation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$	29,0	--	--	700
nach KAUFMANN	26,9–24,1	5,9	2100	2200
Red. von $\alpha\text{-FeOOH}$	32,4–30,0	4,6	2700	--
Red. von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	32,8	4,0	3100	--

Die durch Fällen von $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Salzlösungen oder durch Oxydation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Suspensionen erhaltenen Magnetite enthalten auch nach dem Trocknen über P_2O_5 immer noch einige wenige Procente Wasser. STARKE⁹⁾ hat postuliert, dass dieses Wasser im Gitter als Hydroxidionen eingebaut sei. Aus Entwässerungsversuchen bei erhöhter Temperatur und aus Ultrarotspektren, die K. EGGER kürzlich im hiesigen Institut aufgenommen hat, geht aber hervor, dass das überschüssige Wasser nur oberflächlich adsorbiert oder chemisorbiert ist.

Die Teilchengrösse wurde einerseits durch Bestimmung der Oberfläche nach der BET-Methode¹⁰⁾, anderseits durch Ausmessen der elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt. Bei den Magnetiten aus $\alpha\text{-FeOOH}$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ war letzteres aus den oben angegebenen Gründen nicht möglich. Wo beide Methoden zur Anwendung kamen, stimmen die Ergebnisse gut überein (vgl. Tab. 1).

⁴⁾ J. LEFORT, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **69**, 179 (1869).

⁵⁾ R. FRICKE & W. ZERRWECK, Z. Elektrochem. **43**, 52 (1937).

⁶⁾ W. EICHENBERGER, Lic.-Arbeit, Bern 1958, vgl. ²⁾.

⁷⁾ A. KAUFMANN, Z. Elektrochem. **7**, 733 (1900/01).

⁸⁾ H. NITSCHMANN, Helv. **21**, 1609 (1938). Herrn Professor NITSCHMANN möchten wir für Überlassung des Präparates danken.

⁹⁾ K. STARKE, Z. physik. Chem. **B 42**, 159 (1939).

¹⁰⁾ Diese Bestimmungen hat H. AEGLER im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt.

3. Die Geschwindigkeit der Oxydation von Magnetit. – Da die Präparate vor ihrer Verwendung zu weiteren Versuchen u. U. noch einige Zeit an der Luft liegen blieben, wurden auch einige Beobachtungen über ihre Oxydation bei Zimmertemperatur gemacht. So sank der Gehalt an Fe^{II} bei einem Magnetit nach LEFORT im Laufe von 10 Tagen von 21,8% auf 11% und bei einem anderen Präparat von 18,7% nach etwas längerer Zeit sogar auf 9%. Aber auch die gröber kristallinen Magnetite wurden schon bei Zimmertemperatur langsam oxydiert; so sank der Fe^{II} -Gehalt bei einem Magnetit aus $\alpha\text{-FeOOH}$ von 32,4% auf 28,5%.

Zum Studium des Oxydationsverlaufs bei erhöhter Temperatur wurden die Magnetitproben in dünner Schicht in Röhrchen mit flachem Boden gegeben; in einem Ofen wurde bei konstanter Temperatur Luft oder reiner Sauerstoff darüber geleitet. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und der Fe^{II} - und Fe^{III} -Gehalt titrimetrisch bestimmt. Nach Versuchen mit Magnetit nach KAUFMANN ist die Oxydationsgeschwindigkeit in Luft und reinem Sauerstoff ungefähr gleich.

Der Magnetit nach LEFORT ist bei 110° schon nach 3 Stunden vollständig zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oxydiert.

Für die gröber kristallinen Magnetite sind einige der Resultate in den Figuren 1 und 2 graphisch wiedergegeben. Wie daraus zu ersehen ist, ist die Geschwindigkeit zu Beginn sehr rasch, fällt dann aber stark ab. Der Fe^{II} -Gehalt scheint sich einem Grenzwert zu nähern, der um so höher liegt, je niedriger die Temperatur und je gröber kristallin der verwendete Magnetit. Die Versuche sind noch zu wenig umfangreich, um ein Geschwindigkeitsgesetz ableiten zu können. Der Abfall der Geschwindigkeit ist aber wesentlich rascher als nach einem einfachen Exponentialgesetz. Die Oxydation erfolgt um so rascher, je feinkristalliner der Magnetit ist.

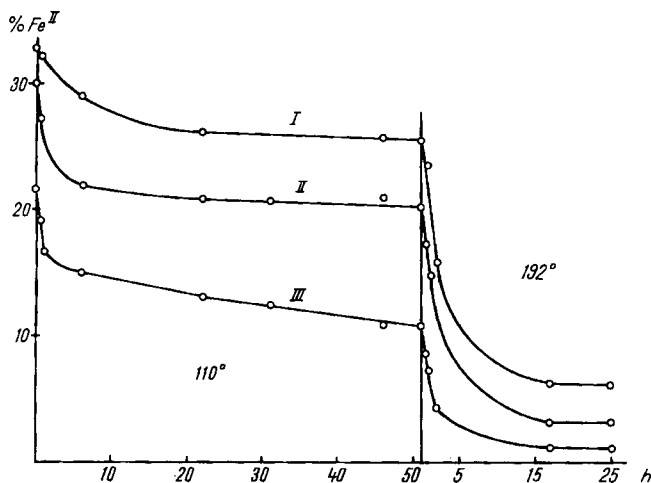


Fig. 1. Oxydation von Magnetit in Sauerstoff bei 110° und 192°
I aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, II aus $\alpha\text{-FeOOH}$, III nach KAUFMANN

4. Die Strukturänderungen bei der Oxydation von Magnetit. – Bei der Oxydation von Magnetit zum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bleibt nach den älteren Arbeiten das Magnetitgitter erhalten und es findet nur eine allmähliche Verkleinerung des a von

8,378 auf 8,322 Å statt. Nach neueren Arbeiten können beim γ - Fe_2O_3 Überstrukturlinien auftreten, und zwar lassen sich 3 Varietäten von γ -Eisenoxiden unterscheiden¹¹⁾. Bei der ersten treten nur Magnetitlinien auf, bei der zweiten beobachtet man Überstrukturlinien, die sich bei Annahme einer kubisch primitiven Zelle indizieren lassen. Vollständig geordnetes γ - Fe_2O_3 zeigt weitere Überstrukturlinien, die sich mit einer tetragonalen Zelle mit einem $c = 3 \times a$ indizieren lassen¹²⁾.

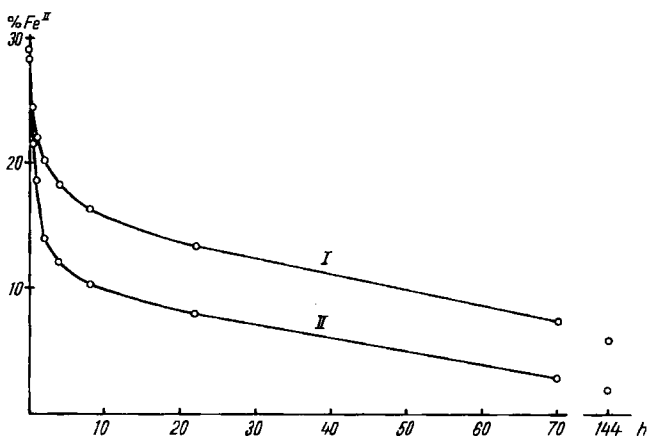


Fig. 2. Oxydation von Magnetit in Luft bei 150°
I aus α - FeOOH , II aus $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Elektronenmikroskopisch konnten wir feststellen, dass sich die Magnetitteilchen bei der Oxydation nicht ändern, dies gilt auch für den Magnetit von LEFORT.

Röntgenographisch¹³⁾ ergab sich in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen, dass sich die Magnetitlinien mit zunehmendem Fe^{III} -Gehalt kontinuierlich verschieben. Nebstdem treten meistens schon im Laufe der Oxydation Überstrukturlinien auf. Nur Magnetit nach LEFORT konnte bis zum γ - Fe_2O_3 oxydiert werden, ohne dass Überstrukturlinien festgestellt werden konnten. Beim Erhitzen auf 200° erscheinen einige schon nach wenigen Stunden, und zwar auch bei unvollständig oxydierten Präparaten. Auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° lässt sich keine wesentliche Kristallvergrößerung feststellen.

Einige der übrigen Magnetite zeigten schon vor der Oxydation und bei nahezu idealer Zusammensetzung eine kubisch indizierbare Überstrukturlinie. Bei der Oxydation treten bei den verschiedenen hergestellten Magnetiten die verschiedenen Überstrukturlinien nicht beim gleichen Fe^{III} -Gehalt auf, doch lassen sich hierüber noch keine genaueren Angaben machen. Eine grössere Zahl von kubischen Überstrukturlinien wurden schon nach einstündiger Oxydation bei 150° und einem Gehalt von ca. 78% Fe^{III} beobachtet. Die ersten tetragonalen Überstrukturlinien wurden nach 43stündiger Oxydation bei 110° bzw. 22stündiger bei 150° und einem Gehalt von ca. 89% Fe^{III} festgestellt. Mit zunehmender Oxydation nimmt die Zahl und Intensität der tetragonalen Linien etwas zu.

¹¹⁾ J. D. BERNAL, D. R. DASGUPTA & A. L. MACKAY, Clay Minerals Bulletin 4, 1959.

¹²⁾ VAN OOSTERHOUT & C. J. M. ROOYMANS, Nature 181, 44 (1958).

¹³⁾ Die Aufnahmen wurden mit einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF hergestellt.

Während der ganzen Oxydation bleibt die Linienschärfe die gleiche, und auch die Überstrukturlinien sind von Anfang an von ungefähr gleicher Schärfe wie die Magnetitlinien. Die Kristallgrösse bleibt demnach während des ganzen Oxydationsvorgangs erhalten und es treten auch keine nachweisbaren Unterschiede in den Gitterdimensionen zwischen den äusseren und den inneren Partien der Kriställchen auf. Die Verteilung der Eisenionen im Kristall ist demnach stets eine gleichmässige, d. h. es tritt im Laufe der Oxydation kein Konzentrationsgefälle der Eisenionen zwischen dem Kristallinnern und der Kristalloberfläche auf. Es muss demnach während der Oxydation ein ständiger Platzwechsel der Eisenionen stattfinden, der laufend zu deren Gleichverteilung führt.

Bei sehr feinteiligem Magnetit, bei dem die Oxydation schon bei tiefer Temperatur rasch erfolgen kann, bleibt die Verteilung der Eisenionen zunächst weitgehend statistisch. Es entsteht ein ungeordnetes $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Ordnung tritt in diesem Falle erst bei nachfolgendem Erhitzen auf. Bei den gröber kristallinen Magnetiten, bei denen die Oxydation langsamer erfolgt, führt der Platzwechsel der Eisenionen zugleich zu einer wenigstens teilweisen Ordnung.

5. Zum Mechanismus der Oxydation des Magnetits. – HÄGG¹⁵⁾ hat durch Dichtemessungen festgestellt, dass im Gitter des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\frac{1}{9}$ der Eisenlagen des Magnetits unbesetzt sind. Er nimmt als wahrscheinlich an, dass der Oxydationsprozess von einem stetigen Niederbrechen eines eisenreicheren und Aufbau eines eisenärmeren Spinalgitters begleitet sein muss.

Wir möchten auf Grund der oben angegebenen Tatsachen die Oxydation des Magnetits zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu den *einphasig topochemischen Reaktionen* zählen, bei denen das Gitter der Ausgangsverbindung kontinuierlich in dasjenige des Endproduktes übergeht. Für die sich im einzelnen abspielenden Vorgänge möchten wir den folgenden Mechanismus postulieren. Die an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffmolekeln gehen durch Aufnahme von Elektronen in O^{2-} -Ionen über, die an der Oberfläche dem Gitter angelagert werden. Die Elektronen werden durch die Reaktion $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ geliefert und gelangen durch Diffusion aus dem Innern an die Oberfläche. Die zwischen den angelagerten O^{2-} -Ionen entstehenden Kationenlücken werden durch Nachrücken der Eisenionen aus dem Inneren besetzt. Bemerkenswert ist, dass dabei laufend eine Gleichverteilung und z. T. Ordnung der Eisenionen erreicht wird.

Die Untersuchungen über die Oxydation des Magnetits werden weitergeführt.

Zusammenfassung

Die Versuche über die Oxydation verschieden hergestellter, definierter Präparate von Magnetit bei Temperaturen zwischen ca. 100 und 200° ergeben, dass die Geschwindigkeit sehr stark von der Teilchengrösse abhängt. Mit zunehmendem Gehalt an Fe^{III} treten zunächst kubisch, später auch tetragonal indizierbare Überstrukturlinien auf. Es wird ein Vorschlag über den Mechanismus dieser topochemisch einphasigen Reaktion gemacht.

Universität Bern,
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

¹⁴⁾ Vgl. ähnliche Beobachtungen bei R. COLLONGUES, J. BEHAR & J. THERY, Mém. Sect. Chim. min., 16. Congrès I. U. P. A. C., Paris 1957, p. 81.

¹⁵⁾ G. HÄGG, Z. physikal. Chem. **B 29**, 95 (1935).