

wesentlich kleiner als die entsprechenden C-C-Kraftkonstanten sind, scheint es uns sicher, dass alle Ringschwingungen unseres Systems tiefer liegen müssen als die des Cyclopentans. Die von uns getroffene Zuordnung der Ringschwingungen ist aus Tabelle 4 ersichtlich. Da wir auf unseren IR.-Spektrographen nur bis  $300\text{ cm}^{-1}$  messen konnten, war es uns nicht möglich, die tiefliegenden Ringschwingungen festzustellen. In den RAMAN-Spektren, die wir vom Äthylen-di-thiokeetal des Formaldehyds und des Cyclopentans machten, konnten wir eine weitere Frequenz um  $245\text{ cm}^{-1}$  feststellen. Unseres Erachtens liegen die zwei noch fehlenden Gerüstfrequenzen unter  $200\text{ cm}^{-1}$ .

## SUMMARY

Vibrational spectra of nine ethylene-di-thioketales of various carbonyl compounds (formaldehyde, acetaldehyde, acetone and the cyclanones with 5 to 10 carbon atoms) have been investigated. In the frequency region  $900 \dots 300\text{ cm}^{-1}$  a number of commonly occurring bands were found, which are considered as characteristic for the thioketale ringsystem. For the simplest member of the series, trimethylenedisulfide, a partial assignment of the fundamentals is given, which also supports the assignment for the investigated given thioketales in general. The spectra favour rather clearly the assumption of a non planar skeleton, although no distinction has been possible between symmetries  $C_2$ ,  $C_s$  or  $C_1$ . However the most important conformer has probably symmetry  $C_2$ .

Laboratorium für physikal. Chemie der ETH Zürich

---

### 243. Über die Oxydation von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ zu $\gamma$ - und $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Die differenzthermoanalytische (DTA) und thermogravimetrische (TG) Verfolgung des Reaktionsablaufes an künstlichen Formen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

von **K. Egger<sup>1)</sup>** und **W. Feitknecht**

(24. VIII. 62)

#### I. Einleitung

Das Problem der Oxydation künstlicher Magnetite war seit der Entdeckung der Existenz eines «oxydierten Magnetiten» ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) durch ROBBINS<sup>2)</sup> und den ersten Vorschriften zur Herstellung künstlicher Magnetite<sup>3)</sup> wiederholt Gegenstand von Untersuchungen und hat heute wegen seiner Bedeutung bei der Korrosion und Passivität von Eisen und der Verwendung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf Grund ihrer magnetischen Eigenschaften ein weites Interesse gefunden.

---

<sup>1)</sup> Zurzeit Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif. USA.

<sup>2)</sup> J. ROBBINS, Chem. News 7, 11 (1859).

<sup>3)</sup> J. LE FORT, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 34, 489 (1852); A. KAUFMANN, Z. Elektrochem. 7, 733 (1900–1901).

Im Anschluss an eine Arbeit von FEITKNECHT & LEHMANN<sup>4)</sup> über die Oxydation künstlicher Präparate von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wurden die sich dabei abspielenden Reaktionen nach verschiedenen Methoden weiteruntersucht<sup>5)</sup>. Im folgenden wird über die mit der Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) erhaltenen Ergebnisse berichtet.

DTA-Messungen der Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wurden schon von verschiedenen Autoren ausgeführt, ohne dass sich daraus ein übereinstimmendes Bild über die sich abspielenden Vorgänge und deren Beeinflussung durch äussere Faktoren ergibt<sup>6)</sup>.

## II. Experimentelles

Auf Grund der Erfahrung, dass in erster Linie die Teilchengrösse für den Reaktionsablauf massgebend ist<sup>4)</sup>, wurde eine grössere Zahl von Präparaten nach verschiedenen Methoden hergestellt. Die Produkte wurden analytisch, durch Messung der Oberfläche, röntgenographisch und elektronenmikroskopisch charakterisiert.

a) *Herstellung der verschiedenen Formen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$* . Eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten und wichtigsten Verfahren zur Herstellung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  findet sich in der Arbeit von ROBL<sup>7)</sup>. Da danach getrachtet wurde, Präparate mit verschiedenen, jedoch möglichst einheitlichen Teilchengrössen zu erhalten, wurden die geeignet erscheinenden, bekannten Darstellungsmethoden<sup>8) 9)</sup> teilweise modifiziert und zudem einige neue ausgearbeitet<sup>5) 9)</sup>.

Durch geeignete Wahl der Herstellungsbedingungen konnten aus Lösung Präparate mit spezifischen Oberflächen von 2 bis 100  $\text{m}^2/\text{g}$  erhalten werden, durch Reduktion von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (MERCK *p. A.*, aus Oxalat) solche mit Oberflächen von 1–3  $\text{m}^2/\text{g}$ . Durch möglichste Konstanthaltung der Darstellungsbedingungen erhält man Präparate mit relativ einheitlichen Teilchengrössen.

Alle Präparate wurden vor der Verwendung bei Temperaturen von 200–400°C im Vakuum ( $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  Torr) über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Der Restgehalt an Wasser der durch Fällung aus Lösung erhaltenen Proben schwankte zwischen 0,5–1,0 Gew.-%, derjenige der Präparate aus Reduktion von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  lag dagegen durchwegs unter 0,2%.

1. *Präparate B*: Unter Variation der Vorschrift von STARKE<sup>8)</sup> wurde in einer geschlossenen Apparatur unter Ausschluss von Sauerstoff aus einer 1,1M  $\text{FeCl}_2$ -Lösung, die zugleich 4,4M an HCl war, mit 10-proz.  $\text{NH}_3$ -Lösung  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  gefällt und anschliessend 0,2M  $\text{FeCl}_3$ -Lösung zufließen gelassen. Die Mengenverhältnisse der Lösungen wurden so gewählt, dass das Reaktionsgemisch schlussendlich 0,6M an  $\text{NH}_4\text{Cl}$  war und bis zu 30%  $\text{Fe}^{\text{II}}$  mehr enthielt als der Formel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entspricht. Es wurde dann bis zum vollständigen Umsatz mehrere Std. bei Raumtemperatur gerührt.

Auf diese Art war es möglich, Präparate mit  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Gehalten bis zu 33% zu erhalten. Diese Präparate sind sehr feinteilig mit spezifischen Oberflächen ( $O_s$ ) von 50–100  $\text{m}^2/\text{g}$  (Fig. 1). Sie oxydieren sich an der Luft schon bei Raumtemperatur rasch bis zu einem  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Gehalt von ca. 15–20%. Im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet erwärmen sich solche Präparate bei Zugabe von  $\text{N}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf beträchtlich.

Die Teilchen zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Zusammenlagerung. Die dabei entstehenden Körner sind sehr feinporig, was sich in den Hysteresiserscheinungen der Adsorptionsisothermen bei der Oberflächenbestimmung äussert. Die übrigen verwendeten Formen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zeigten diese Erscheinung nicht.

<sup>4)</sup> W. FEITKNECHT & H. LEHMANN, *Helv.* 42, 2035 (1959).

<sup>5)</sup> K. EGGER, Diss. Univ. Bern: «Zur Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ », März 1961.

<sup>6)</sup> M. A. GEITH, *Amer. J. Sci.* 250, 677 (1952); E. R. SCHMIDT & F. H. S. VERMAAS, *American Mineralogist* 40, 422 (1955); H. LEPP, *ibid.* 42, 679 (1957); W. LODDING & L. HAMMELL, *Analyt. Chemistry* 32, 657 (1960); K. V. GOKHALE, *Economic Geology* 56, 963 (1961).

<sup>7)</sup> R. ROBL, *Angew. Chem.* 70, 367 (1958).

<sup>8)</sup> K. STARKE, *Z. physikal. Chem.* [B] 42, 159 (1939).

<sup>9)</sup> W. EICHENBERGER, Lizentiatsarbeit Bern (1958); M. WAMPETICH, Lizentiatsarbeit Bern (1961).

2. *Präparate C*: Eine 0,9M  $\text{FeCl}_2$ -Lösung wurde mit  $\text{NH}_3$  bis zu einem pH  $\sim 8,5$  gefällt und durch Einleiten von Luft (0,1 l/min) unter Konstanthaltung des pH bei Zimmertemperatur oxydiert<sup>10)</sup>.

Je höher die Oxydationsgeschwindigkeit gewählt wird, desto kleinere Teilchen werden erhalten. Bei zu rascher Oxydation (reiner Sauerstoff) entstehen Gemische von  $\alpha$ - und  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ .

Bei dieser Darstellungsart entstehen hauptsächlich sechseckige neben gleichachsigen Kriställchen (Fig. 2). Die Zusammensetzung ist annähernd stöchiometrisch.

Es wurden Präparate mit spezifischen Oberflächen ( $O_s$ ) von 12–20  $\text{m}^2/\text{g}$  erhalten. Die RÖNTGEN-Interferenzen sind erwartungsgemäss nur noch schwach verbreitert.

3. *Präparate D*: Eisen(II)-Hydroxid wurde nach KAUFMANN<sup>3)</sup> und SCHRADER<sup>11)</sup> aus  $\text{Fe}^{II}$ -Sulfat- oder  $\text{Fe}^{II}$ -Chlorid-Lösungen mit Ammoniak gefällt und bei erhöhter Temperatur mit  $\text{KNO}_3$  oxydiert. Es wurden Präparate bei 40°, 50°, 60°, 70° und 100° hergestellt. Sie zeigten ziemlich einheitliche Teilchengrössen mit spezifischen Oberflächen ( $O_s$ ) zwischen 2 und 13  $\text{m}^2/\text{g}$ . Mit steigender Oxydationstemperatur nimmt die Teilchengrösse zu. Die Kriställchen zeigten oktaedrische Formen (Fig. 3). Die RÖNTGEN-Interferenzen der gröberteiligen Präparate sind ziemlich scharf.

4. *Präparate E*<sup>12)</sup>: Diese wurden aus  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  («MERCK» *p. A.* aus Oxalat) durch Reduktion mit einem  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch (99,99- $\text{H}_2$  bei 87°C an  $\text{H}_2\text{O}$  gesättigt) bei 400°C erhalten. Bei der Reduktion bleibt die Teilchengrösse praktisch unverändert (Fig. 4). Beim Glühen des  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vor der Reduktion wurden durch Sintern noch grössere Teilchen erhalten. Die Grösse der spezifischen Oberfläche dieser Präparate lag zwischen 1,5 und 2,5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Die Teilchen bestanden aus unregelmässigen Verwachsungen von Kriställchen mit abgerundeten Ecken und Kanten. Die RÖNTGEN-Interferenzen waren scharf.

b) *Ermittlung der Zusammensetzung und des Reinheitsgrades.* – 1. *Bestimmung des  $\text{Fe}^{II}$ -Gehaltes der Präparate.* Nach Auflösen der Präparate wurde in einem Teil der Lösung der Eisen (II)-Gehalt potentiometrisch mit  $\text{Ce}^{IV}$ -sulfatlösung bestimmt<sup>13)</sup>. Nach Reduktion der restlichen Lösungsmenge im Ag-Reduktor wurde der Gesamteisengehalt in gleicher Weise ermittelt und aus der Differenz beider Messungen der Eisen(III)-Gehalt bestimmt.

2. *Bestimmung des Wassergehaltes.* Meistens wurde der Wassergehalt aus der  $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$  Bestimmung berechnet. Nebstdem wurden auch direkte Wasserbestimmungen vorgenommen, indem die Proben in einer besonderen Apparatur im intensiv getrockneten  $\text{O}_2$ -Strom bei 700°C zu  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert und das dabei ausgetriebene Wasser in  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Adsorptionsröhrchen aufgefangen und gewogen wurde.

3. *Bestimmung des Alkaligehaltes.* Da auch kleine Gehalte an Alkali-Ionen auf die Stabilität des Gitters des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bzw.  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  einen Einfluss haben können<sup>14)</sup>, wurde an einigen Proben der Natrium- und Kalium-Gehalt mit Hilfe eines HILGER-Spektrographen Typ E 478 (Glas- und Quarzoptik) sowie einem EEL-Flammenphotometer ermittelt. Normalerweise lag der Gehalt dieser Ionen unter 10 ppm.

4. *Bestimmung des Gehaltes an Chlor sowie einigen Schwermetallen.* Die Bestimmungen wurden auf einer RÖNTGEN-Fluoreszenzapparatur vorgenommen. Da die meisten Präparate aus Chloridlösungen hergestellt wurden, gab die Chloridbestimmung der Proben einen guten Aufschluss über die Vollständigkeit des Waschprozesses. Der Chloridgehalt lag normalerweise unter 10/100. Gleichzeitig wurde der Gehalt an verschiedenen Schwermetallen ermittelt. Er lag innerhalb der deklarierten Werte der Verunreinigungen der verwendeten *p. A.*-Substanzen (für Cu, Zn, Mn, bei 10–50 ppm).

c) *Ermittlung der Teilchengrössen.* – 1. *Elektronenmikroskopaufnahmen.* Verwendet wurde ein SIEMENS-Ehnmiskop des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie der Universität Bern. Die EM-Aufnahmen erlaubten eine rasche Orientierung über Form, Grösse und Einheitlichkeit der Teilchen, sowie die Prüfung auf ev. Beimengungen anderer Verbindungen.

<sup>10)</sup> W. FEITKNECHT, Z. Elektrochem. 63, 34 (1959).

<sup>11)</sup> R. SCHRADER, J. prakt. Chem. [4], 5, 282 (1958).

<sup>12)</sup> R. FRICKE & W. ZERRWECK, Z. Elektrochem. 43, 52 (1937); H. FORRESTIER & G. CHAUDRON, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 183, 787 (1926).

<sup>13)</sup> W. PETZOLD, Die Cerimetrie, Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1955.

<sup>14)</sup> F. ED. DE BOER, Diss. Abstract Ann. Arbor 14, 1559 (1954), Mic. A. 54–2288.

Für verschiedene  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Präparate wurde durch Ausmessen von ca. 500 Einzelteilen die mittlere Teilchengrösse und die Grössenverteilung bestimmt. Gemessen wurde in allen Fällen der grösste Teilchendurchmesser. Die Grundform der Teilchen ist bei den verschiedenen Präparaten wie oben angegeben verschieden. Um die gemessenen Grössen einigermaßen mit den röntgenographisch gemessenen Kristallgrössen vergleichen zu können, wurde durch  $\sqrt{2}$  dividiert. Die so erhaltenen Werte werden als  $d_E$  bezeichnet.

Die statistische Auswertung ergab für die meisten Präparate eine asymmetrische normal-logarithmische Verteilung. Alle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Präparate zeigten einen Steilabfall der Häufigkeitskurve gegen kleine Werte. Ist  $a$  die mittlere Teilchengrösse, so liegen im Intervall  $a \pm \sigma$  theoretisch und praktisch 69% aller Werte, wobei  $\sigma$  die Streuung, d. h. die mittlere quadratische Abweichung bedeutet. Die Streuung  $\pm \sigma$  in % des Mittelwertes  $a$  liegt bei allen verwendeten Proben zwischen 28–37%.

2. *Oberflächenbestimmung.* Die spezifische Oberfläche der Proben wurde durch volumetrische Adsorptionsmessungen mit  $\text{N}_2$  bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ausgeführt<sup>15)</sup>. Die Auswertung der Isothermen zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach der BET-Methode<sup>15)</sup> und führte zu sehr gut reproduzierbaren Werten. Es ist jedoch zu bedenken, dass die methodisch bedingten Abweichungen der ermittelten Oberflächen von den Absolutwerten sehr gross sein können und nach EMMET<sup>16)</sup>  $\pm 30\%$  betragen. Die relative Genauigkeit beträgt jedoch wenige Prozente.

Aus den spezifischen Oberflächen können bei bekannter Teilchenform mittlere Teilchengrössen berechnet werden. Dabei wird bei Verwachsungen oder dichten Aggregaten ein Wert für die Grösse der «Sekundärteilchen» erhalten. Wie aus den EM-Aufnahmen zu ersehen ist, haben die Sekundärteilchen bei den gröberteiligen Präparaten sehr unregelmässige Formen. Wir haben gleichwohl für sämtliche Präparate Kantenlängen ( $d_0$ ) unter Annahme würfelförmiger Teilchen berechnet.

Es gilt:

$$\text{Volumen/g; Oberfläche/g} = (d_0)^3; 6(d_0)^2.$$

Daraus folgt für

$$d_0 \text{ (in \AA)} = \frac{1,1583 \cdot 10^4}{O_s \text{ (in m}^2\text{/g)}}.$$

Obschon die so erhaltenen Werte nur ein sehr ungefähres Mass für die Teilchengrösse sind, haben sie sich doch als nützlich erwiesen um die Grösse der Sekundärteilchen zu kennzeichnen.

3. *Röntgenographische Bestimmungen.* Mit Hilfe eines selbstregistrierenden Zählrohrgoniometers mit Fe- oder Co-Strahlung und KCl als Vergleichssubstanz wurde aus der Breite der RÖNTGEN-Interferenzen die Grösse der Kristalle bestimmt<sup>17)</sup>. Verwendet wurde der 220-Reflex; das Ergebnis wurde auf die Kantenlänge des Würfels umgerechnet ( $d_R$ ).

Die Grenze der Methode liegt jedoch bei Kantenlängen kleiner als  $\sim 1500$  Å, da bei grösseren gutgeordneten Kristallen die Linienbreite hauptsächlich apparativ bestimmt ist.

Verbreiterungen der RÖNTGEN-Interferenzen können nicht nur durch geringe Teilchengrösse, sondern auch durch Fehlordnungen im Gitter bedingt sein. Es wird hier keine Unterscheidung vorgenommen in der Annahme, dass der Fehlordnungsanteil an der Linienverbreiterung gegenüber jenem der Teilchengrösse klein ist.

In *Tabelle 1* sind für einige  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Präparate die Ergebnisse der verschiedenen Teilchengrössebestimmungen zusammengefasst, wobei würfelförmige Teilchen als Berechnungsgrundlage angenommen wurden.

Aus der Zusammenstellung ergibt sich, dass die röntgenographisch ermittelte Grösse der Kristalle nur wenig kleiner ist als die elektronenmikroskopisch erhaltene Teilchengrösse. Die Differenz ist im wesentlichen durch die verschiedene Berechnungsgrundlage und die Schwierigkeit der Erkennung der Einzelkriställchen auf den EM-Aufnahmen bedingt. Die Oberflächenbestimmung ergibt besonders bei den grösseren Präparaten wesentlich grössere Teilchen. Wie durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigt, sind bei diesen Präparaten die Kriställchen zu grösseren Aggregaten verwachsen.

<sup>15)</sup> ST. BRUNAUER, P. H. EMMET & E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. **60**, 309 (1938); W. BUSER & P. GRAF, Helv. **38**, 830 (1955); H. U. AEGLER, Diss. Univ. Bern 1960.

<sup>16)</sup> P. H. EMMET, J. phys. Chem. **63**, 449 (1959).

<sup>17)</sup> H. P. KLUG & L. E. ALEXANDER, X-Ray diffraction procedures, New York 1954.

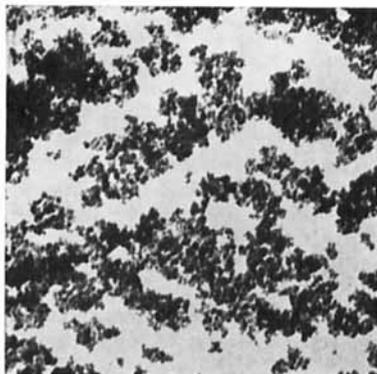


Fig. 1. *Präparat B*  
60000  $\times$ .  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aus Umsatz von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mit  $\text{FeCl}_3$  bei Raumtemperatur.

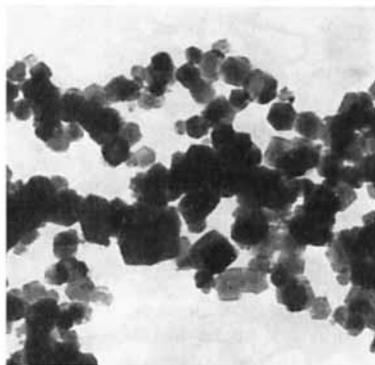


Fig. 2. *Präparat C*  
60000  $\times$ .  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aus Oxydation von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mit Luft bei pH 8,5 und Raumtemperatur. Beckige Blättchen neben gleichachsigen Kriställchen.



Fig. 3. *Präparat D*  
20000  $\times$ .  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aus Oxydation von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mit  $\text{KNO}_3$  bei 100°. Oktaeder.

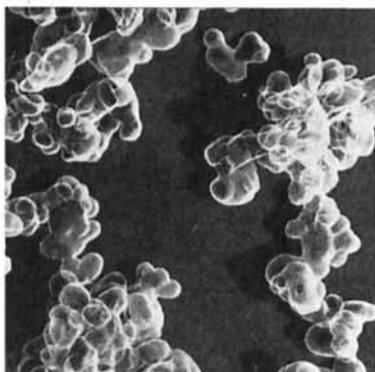


Fig. 4. *Präparat E* (Hüllabdruck)  
10000  $\times$ .  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aus Reduktion von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mit  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch bei 400°

Tabelle 1. *Teilchengrößen der verwendeten Präparate*

Präparat	$O_s, \text{m}^2/\text{g}$	Kantenlänge in Å		
		$d_O$	$d_E$	$d_R$
B-II	96,3	120	100	90
C-III	14,7	790	420	430
D-VII	9,2	1260	900	550
D-VI	8,6	1350	1100	650
D-IV	5,4	2150	1200	780
D-III	4,4	2630	—	990
D-II	3,2	3620	1750	1410
E-IV	2,0	5790	2100 breit bis 10000 lang	1520

d) *Differenzthermoanalyse (DTA)*. Gearbeitet wurde mit einer DTA-Anlage des mineralogisch-petrographischen Institutes der Universität Bern<sup>18)</sup>, bestehend aus einem stehenden Ofen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°/min in einem Temperaturintervall von 20–1000°C im O<sub>2</sub>-Strom. Verwendet wurde ein 3fach zylinderisch gebohrter Ni-Träger. Die Temperaturmessung erfolgte in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Hilfe eines Pt/Rh-Thermoelementes. Die Temperaturdifferenzmessung zwischen Versuchsprobe und Vergleichssubstanz wurde mit Ni/Cr-Ni-Thermoelementen vorgenommen. Eine Temperaturdifferenz von 1° führt zu einem linearen Ausschlag von 3,3 cm. Als Vergleichssubstanz wurden α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Präparate verwendet, die durch Oxydation der zu messenden Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Formen bei 700–800°C hergestellt wurden. Durch Verwendung gleicher Mengen (0,18 g) wurden die störenden Unterschiede in der Temperaturleitfähigkeit, Korngrösse etc. der Mess- und Vergleichsprobe weitgehend ausgeschaltet. Die erhaltenen DTA-Kurven weisen verschieden stark durchgebogene Nulllinien auf. Für die Wiedergabe der Resultate wurden die Kurven deshalb für einen geradlinigen Nullwert umgezeichnet. Ausschlags-Höhen und -Breiten sowie die Temperatur-Maxima bleiben dabei unverändert. Die Temperaturen in den Kurvenspitzen werden im folgenden als Oxydations-(θ<sub>O</sub>) bzw. Umwandlungstemperaturen (θ<sub>U</sub>) bezeichnet. Die Reproduzierbarkeit beträgt ± 10°.

e) *Thermogravimetrische Bestimmungen (TG)*. Verwendet wurde eine thermogravimetrische Waage nach CHEVENARD des mineralogisch-petrographischen Institutes der Universität Bern. Die verwendete Empfindlichkeit betrug 1,3 mm Skalenausschlag/mg Gewichts-differenz. Bei einer Einwaage von 2 g konnten somit Gewichts-differenzen (Δg) von 0,05 Gewichts-% noch reproduzierbar verfolgt werden. Die Aufheizgeschwindigkeit im Sauerstoffstrom betrug 2,5°/min. Als Oxydationstemperatur wird die Mitte des entsprechenden Kurvenstückes genommen.

f) *Röntgenographische Identifizierung der Reaktionsprodukte*. Die röntgenographische Identifizierung wurde mit einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF<sup>19)</sup> mit FeK<sub>α</sub>-Strahlung vorgenommen.

Aus der Linienlage lassen sich unterscheiden:

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: kubisch, mit a = 8,3963 und einer EZ = Fe<sub>24</sub>O<sub>32</sub><sup>20)</sup>.

γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: tetragonal mit a = 1/3c = 8,338 und 1/3EZ = Fe<sub>21</sub>1/2O<sub>32</sub> und mit zusätzlichen Überstrukturreflexen für die geordnete Leerstellenverteilung<sup>20)</sup>.

Mischphase: mit a-Werten zwischen denjenigen von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und zunehmender Zahl und Intensität der Überstrukturlinien.

α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: rhomboedrisch mit den hexagonalen Gitterkonstanten a = 5,0345 und c = 13,749<sup>20)</sup>.

Der kontinuierliche Übergang von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unter allmählicher Verkleinerung der Gitterdimensionen und zunehmender Zahl der Leerstellen zeigt sich im RÖNTGEN-Diagramm durch eine kontinuierliche Verschiebung der Reflexe und eine allmähliche Zunahme der Zahl und Intensität von Überstrukturlinien, die ersten mit einer kubisch primitiven, die spätern mit einer tetragonalen Zelle indizierbar.

Aus der Verschiebung des 422-Reflexes konnte der Oxydationsgrad der Mischphase abgeschätzt werden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann der 116-Reflex des α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Eichlinie verwendet werden:

	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (422)	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (422)	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (116)
sin θ . . . . .	0,56481	0,56983	0,57125
mm GUINIER-Kamera <sup>19)</sup>	137,56	138,96	139,34

Verschiebung Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,4 mm

g) *Infrarotspektren*. Gemessen wurde auf zwei Spektrophotometern mit Spektralbereichen von 2,5–15 und 2,5–23,5 μ.

Verschiedene Präparationsmethoden gelangten zur Anwendung, vor allem wurde mit der KBr-Pastillentechnik gearbeitet. Durch Aufnahme von IR.-Spektren wurde abzuklären versucht,

<sup>18)</sup> T. PETERS, Schweiz. mineralogisch-petrographische Mitt. 41, 327 (1961).

<sup>19)</sup> P. M. DE WOLFF, Acta Krystallogr. 7, 207 (1948).

<sup>20)</sup> J. D. BERNAL, R. D. DASGUPTA & A. L. MACKAY, Clay Mineral Bull. 27, 15 (1959); G. W. VAN OOSTERHOUT & C. J. ROOIJMANS, Nature 181, 44 (1958); G. W. VAN OOSTERHOUT, Acta Krystallogr. 13, 932 (1960).

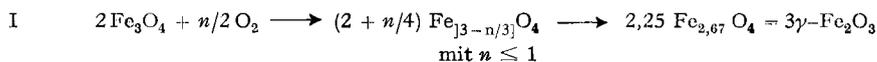
ob im Gitter eventuell Sauerstoffionen durch OH ersetzt sind. Es zeigte sich jedoch, dass die Wassermengen der Präparate von maximal 1 Gew.-% auch bei vollständigem Einbau ins Gitter zu gering sind, um eine IR-Aktivität zu bewirken. Trotz verschiedenen Vorsichtsmaßnahmen reicht die Empfindlichkeit der Methode nicht aus, um über die Bindungsart solch kleiner Wassergehalte Aufschluss zu geben.

### III. Ergebnisse

Der beherrschende Einfluss der Teilchengrösse auf Ablauf und Geschwindigkeit der Reaktion konnte für *isotherme* Oxydation künstlicher Formen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bereits früher nachgewiesen werden<sup>4)</sup>. Unsere Versuche zeigen, dass dabei die Grösse der Sekundärteilchen und nicht die der Kristalle der Präparate massgebend ist.

Es können drei Grössengebiete mit verschiedenem Reaktionsverlauf abgegrenzt werden:

a) *Kleine Teilchen mit spezifischen Oberflächen  $\geq 4 \text{ m}^2/\text{g}$ .* Aus Tab. 2 und Fig. 5 geht hervor, dass die DTA-Kurven zwei vollständig getrennte exotherme Ausschläge zeigen. Röntgenographisch ergibt sich, dass der erste, deutlich breitere Ausschlag der topochemisch einphasigen Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  entspricht. Diese Reaktion kann geschrieben werden:



Nach vollständiger Oxydation der Probe zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  erfolgt die rasch ablaufende Umwandlungsreaktion von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mit einem wesentlich steileren Ausschlag, wobei die Temperaturen zwischen 490 und 610° C schwanken. Dabei ist keine eindeutige Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Teilchengrösse der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Formen festzustellen.

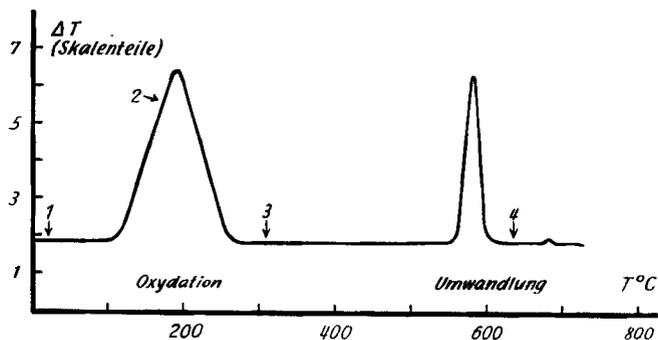


Fig. 5. DTA,  $10^\circ/\text{min}$  im  $\text{O}_2$ -Strom.

Die RÖNTGEN-Diagramme zeigen bei 1]  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2] Mischphase, 3]  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und 4]  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Nach MAXWELL & SMART<sup>21)</sup> sowie DE BOER<sup>14)</sup> sollte die Umwandlung des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bei der CURIE-Temperatur von 580° C erfolgen.

Unsere stark schwankenden Werte liegen durchschnittlich tiefer, wobei die Ursache der Schwankungen nicht geklärt werden konnte. Verunreinigungen sind keinesfalls dafür verantwortlich, da auch unsere reinsten Produkte diese Schwankungen zeigen, und auch apparativ konnte keine Erklärung gefunden werden.

<sup>21)</sup> L. P. MAXWELL & S. SMART, Amer. phys. Soc. 76, 459 (1949).

Tabelle 2. Ergebnisse aus DTA und TG für kleine Teilchen

Präparat				Ergebnisse DTA		Ergebnisse TG		
Nr.	%FeII aus Titration	$O_s$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_O$ (Å)	$\vartheta_O$ (°C)	$\vartheta_U$ (°C)	$\vartheta_O$ (°C)	$\Delta g$ (mg)	%FeII aus Stufenhöhe
B-II	16,5	96,3	120	120	610	130	41	20,2
B-IV	21	57,5	200	140	500	—	—	—
C-II	31	20,4	570	180	550	—	—	—
D-X	29	18,5	630	190	580	170	62	30
D-VII	28	9,2	1260	200	490	—	—	—
D-VI	26,5	8,6	1350	210	520	220	52	25,5
D-IV	30	5,4	2150	220	560	—	—	—
D-III	31	4,4	2630	220	540	—	—	—

In vollständiger Übereinstimmung mit den Resultaten aus DTA und RÖNTGEN-Analyse tritt in der TG nur eine stetige Stufe auf (Fig. 6), entsprechend der Oxydation nach Gleichung I. Die Umwandlungsreaktion zeigt keinen Gewichtseffekt und wird somit nicht registriert. Bei gleicher Teilchengrösse liegt die Oxydations-

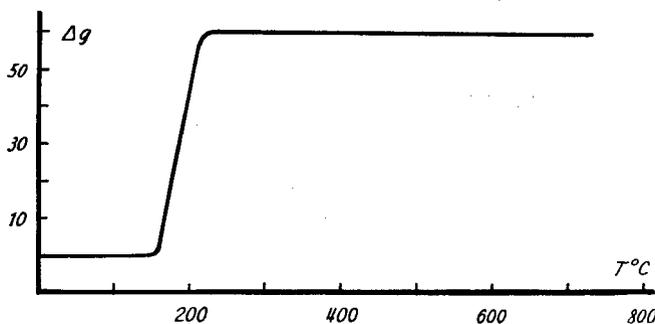


Fig. 6. TG, 2,5°/min im O<sub>2</sub>-Strom

Tabelle 3. Abhängigkeit der Oxydationstemperatur und der Ausschlagsfläche vom Oxydationsgrad des Ausgangsmaterials.

Präparat D-VI,  $O_s = 8,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $d_O = 1350 \text{ Å}$

%FeII des Ausgangs-	Oxydationsausschlag		Umwandlungsausschlag	
	$\vartheta_O$ (°C)	Fläche cm <sup>2</sup>	$\vartheta_U$ (°C)	Fläche cm <sup>2</sup> *)
26,5	210	175,9	515	39,3
22,3	210	143,8	515	40,4
20,0	210	138,6	520	42,9
17,0	220	118,7	520	46,3
10,9	230	73,4	515	38,9
9,1	240	59,2	510	43,4
4,4	250	42,1	515	44,6

\*) umgerechnet auf 0,18 g gebildetes  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

temperatur um so höher je grösser der Oxydationsgrad des Ausgangsmaterials ist. Der Effekt ist besonders gross bei kleinem Eisen(II)-Gehalt.

In Tab. 3 und Fig. 7 sind die Ergebnisse für das Präparat D-VI wiedergegeben. Die Ausschlagsflächen wurden mit einem Planimeter ausgemessen.

Die Ausschlagsfläche als Mass für die Wärmetönung der Oxydationsreaktion nimmt innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen linear mit zunehmendem Oxy-

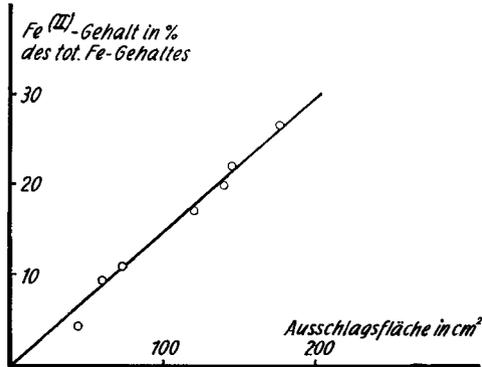


Fig. 7. Abhängigkeit der Fläche des Oxydationsausschlages vom Oxydationsgrad

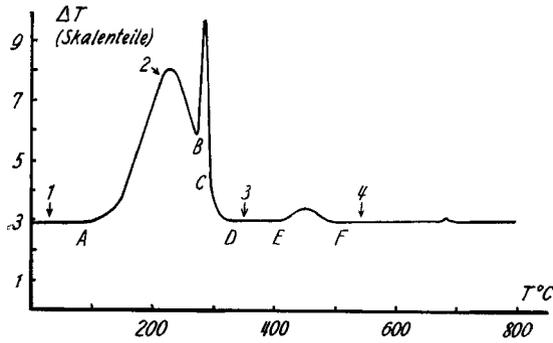


Fig. 8. DTA, 10°/min im O<sub>2</sub>-Strom

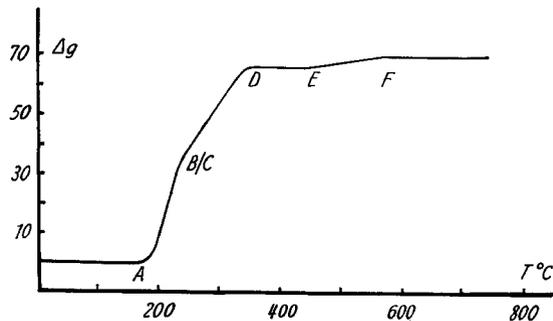


Fig. 9. TG, 2,5°/min im O<sub>2</sub>-Strom

dationsgrad der Präparate ab, während Umwandlungstemperatur ( $\vartheta_U$ ) und Fläche des Umwandlungsausschlages gleich bleiben.

Bei  $680^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ , d. h. beim CURIE-Punkt von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  erscheint in allen DTA-Kurven ein reversibler, sehr kleiner Ausschlag<sup>22)</sup>, da nach der Oxydation die  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Menge der Versuchsprobe etwas grösser ist als die der Vergleichsprobe. Dieser Ausschlag ist ein Beweis für die Empfindlichkeit der Apparatur.

b) *Mittelgrosse Teilchen mit spezifischen Oberflächen von  $\sim 2\text{--}4\text{ m}^2/\text{g}$ .* Die Ergebnisse aus DTA, TG und röntgenographischen Analysen sind in den Fig. 8 und 9 und der Tab. 4 zusammengefasst.

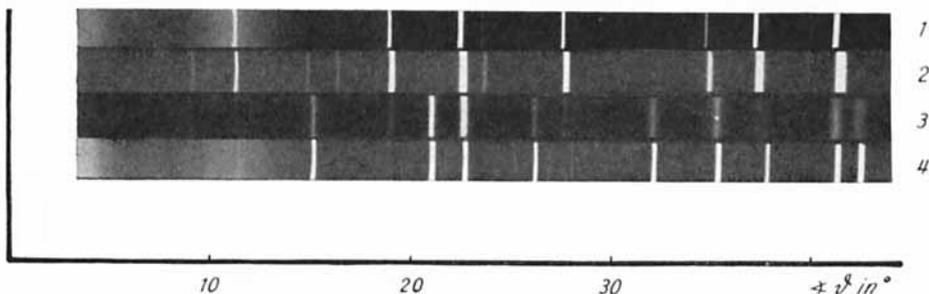


Fig. 10. RÖNTGEN-Diagramme an den in Fig. 8 angegebenen Stellen

- 1) Magnetit mit  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Gehalt von 31,5%.
- 2) Mischphase mit  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Gehalt von 15%.
- 3)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  neben  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ca. 5–10% der ursprünglichen Menge).
- 4)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Tabelle 4. Ergebnisse aus DTA und TG für mittelgrosse Teilchen

Produkt		Ergebnisse DTA						Ergebnisse TG								
Präparat	% $\text{Fe}^{\text{II}}$	$O_3$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	AB		% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ox. bis	EF	Stufe AB			Stufe BD			Stufe EF			$\text{Fe}^{\text{II}}$ in % tot. Stufe bis F
			$\vartheta_{O_1}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\vartheta_D$ ( $^\circ\text{C}$ )			$\vartheta_{O_1}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta g$ (mg)	% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ox.	$\vartheta_{O_2,3}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta g$ (mg)	% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ox. bis D	$\vartheta_{O_3}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta g$ (mg)	% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ox.	
D-II	31,5	3,2	220	290	95,4	440	220	32	52	290	27,2	96,1	510	3,0	4,9	29,6
D-II	31,5	3,2	240	300	93,7	450	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E-I	32,0	3,0	240	280	96,5	360	250	34,9	50,2	300	31,1	95,5	420	2,8	4,5	33,0
E-II	32,0	2,3	280	320	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E-II	32,0	2,3	280	320	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Eine sichere Interpretation der DTA- und damit auch der TG-Kurven war durch die röntgenographische Identifizierung der Produkte an verschiedenen Kurvenpunkten möglich. Hierzu wurden die DTA-Versuche bei den angezeigten Punkten durch Hochziehen des Ofens und rasches Abkühlen der Proben unterbrochen.

DTA und RÖNTGEN-Diagramme zeigen, dass die Oxydation zunächst topochemisch einphasig unter Bildung der Mischphase (Fig. 8, AB, und Fig. 10, 2) vor sich geht. Anschliessend erfolgt eine Disproportionierung der Mischphase (Fig. 8,

<sup>22)</sup> B. T. M. WILLIS & H. P. ROOCKSBY, Proc. Roy. Soc. London 65B, 950 (1952).

BC), in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig. 10, 3). Diese Reaktion ist sehr rasch und von einer beträchtlichen Wärmeabgabe begleitet. Die weitere Oxydation (Fig. 8, CD) führt direkt vom  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Fig. 10, 3). Sie geht aber nicht ganz zu Ende. Ein Rest von 5–10% der ursprünglich vorhandenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Menge wird erst bei höherer Temperatur (Fig. 8, EF) oxydiert (Fig. 10, 4).

Die *thermogravimetrischen Versuche* bestätigen die Ergebnisse aus der DTA und der röntgenographischen Untersuchung in vollem Umfange. Der erste, stetige und steilste Kurvenabschnitt (AB) entspricht der topochemisch einphasigen Oxydation zur Mischphase.

Die Disproportionierungsreaktion ist mit keinem Gewichtseffekt verbunden und wird somit bei der TG nicht registriert (B/C). Der relativ scharfe Knickpunkt zwischen zwei annähernd linearen Kurvenabschnitten bestätigt, dass die Disproportionierungsreaktion rasch zu Ende läuft. Die Disproportionierung erfolgt bei den untersuchten Präparaten bei einem Oxydationsgrad von ca. 15%  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .

Das Temperaturgebiet und das Ausmass der langsameren Weiteroxydation unter direkter Bildung von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (B/CD) stimmt mit den Ergebnissen der DTA sehr gut überein.

Die Temperatur der Nachoxydation (EF) liegt bei den thermogravimetrischen Versuchen durchwegs ca. 50° höher als bei der DTA, was mit der verschiedenen Versuchsanlage zusammenhängen dürfte.

In diesem Teilchengrössengebiet erfolgt somit die Oxydation vorerst entsprechend Gleichung I zur Mischphase  $\text{Fe}_{[3-n/3]}\text{O}_4$ . Die anschliessende Disproportionierung der Mischphase kann formuliert werden:



Die Weiteroxydation erfolgt direkt in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  entsprechend



Dieses Verhalten der Präparate mittlerer Teilchengrösse ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei einer bestimmten Zusammensetzung der Mischphase eine wesentliche Verlangsamung der einphasigen Oxydation eintritt und unmittelbar anschliessend die Disproportionierung einsetzt.

Von verschiedenen Autoren<sup>23)</sup> wurde gefunden, dass die Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  unter einer kompakten  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht praktisch ausschliesslich durch Zudiffusion von Sauerstoff erfolgt, da die Diffusion der Eisen-Ionen sehr viel langsamer ist.

Die Geschwindigkeit der Weiteroxydation des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in der Stufe B/CD ist jedoch um Zehnerpotenzen grösser, als sich aus der Sauerstoffdiffusion extrapolieren lässt. Es ist demnach anzunehmen, dass durch die Disproportionierung keine vollständig von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  umhüllte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Körner entstehen.

Im Punkte D dagegen dürfte eine kompakte  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht die restlichen Anteile  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  umhüllen, so dass die Oxydation vorübergehend fast vollständig zum Stillstand kommt und die Nachoxydation erst bei erheblich höherer Temperatur erfolgt. Dabei wird dieser Restgehalt an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  unter Ausbildung eines dritten Maximums ebenfalls direkt zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert.

<sup>23)</sup> M. DAVIES, M. T. SIMNAD & C. E. BIRCHENALL, *J. of Metals* 5, 1250 (1953); 3, 889 (1951); L. HIMMEL, R. F. MEHL & C. E. BIRCHENALL, *ibid.* 5, Trans. AIME 127 (1953).

SCHMIDT & VERMAAS<sup>6)</sup> nehmen an, dass die kompakte  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht vorerst gesprengt werden muss, um die Weiteroxydation des restlichen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu ermöglichen. Ein solches Aufreissen der  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hülle wäre durch strukturelle Änderungen bei den CURIE-Temperaturen des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (580° C) oder des  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (680° C) denkbar. Die Nachoxydation erfolgt jedoch bei Temperaturen, die 100° und mehr unter dem CURIE-Punkt des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> liegen.

Auf Grund der Daten von DAVIES, SIMNAD & BIRCHENALL<sup>23)</sup> ist es durchaus möglich, dass die Nachoxydation durch die Sauerstoffdiffusion durch die  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht erfolgt. Die kleine Geschwindigkeit (vgl. Fig. 9) spricht für einen solchen Mechanismus.

c) *Grosse Teilchen mit Oberflächen*  $\leq 2,0 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Oxydation der Präparate von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit einer spezifischen Oberfläche kleiner als  $\sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$  führt nach Gleichung III direkt zu  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei der DTA treten zwei Maxima auf (Fig. 11 und Tab. 5).

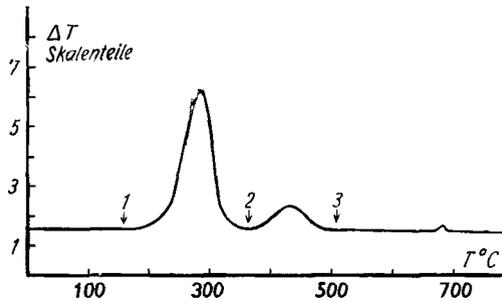


Fig. 11. DTA, 10°/min im O<sub>2</sub>-Strom

Tabelle 5. Ergebnisse aus DTA und TG für grosse Teilchen

Präparat	Produkt			DTA				TG						
	% FeII	O <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>0</sub> (Å)	1. Ox. Stufe		2. Ox. Stufe		1. Ox. Stufe			2. Ox. Stufe			
				ϕ <sub>O</sub> (°C)	% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ox. ϕ <sub>O</sub> (°C)	% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ox.	ϕ <sub>O</sub> (°C)	Δg (mg)	% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ox.	ϕ <sub>O</sub> (°C)	Δg (mg)	% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ox.	% FeII berechnet aus tot. Stufenhöhe
E-IV	32,8	2,0	5790	260	87,3	380	12,7	260	53,3	78,8	450	14,4	21,2	32,7
E-V	31,7	1,9	6100	280	78,6	430	21,4	285	54,1	81,8	490	12,1	18,2	32,0
E-VI	32	1,9	6100	260	86,7	380	13,3							
D-I	30	1,5	7700	300	75	450	25							

Das zweite Maximum ist um so ausgeprägter, je grösser die Teilchen sind. Bei Versuchen an natürlichen Magnetiten mit Teilchen der Grössenordnung von 50 μ wurde in der ersten Stufe nur ca. 10% oxydiert<sup>24)</sup>. Die RÖNTGEN-Diagramme, aufgenommen an Präparaten erhitzt bis 1, 2, 3 der Fig. 11, lassen bei 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, bei 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und bei 3  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erkennen.

Aus den TG-Messungen ist übereinstimmend mit DTA der zweistufige Oxydationsvorgang erkenntlich (Fig. 12). In der ersten Stufe erfolgt die Oxydation

<sup>24)</sup> Näheres hierüber erscheint in den Schweiz. mineralogisch-petrographischen Mitt.

wesentlich rascher als in der zweiten. Die aus dem Verhältnis der Stufenhöhe der TG und aus den DTA-Ausschlagsflächen berechneten Anteile des in erster und zweiter Stufe oxydierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  stimmen befriedigend überein.

Die zweite Oxydationsstufe entspricht der Nachoxydation, wie sie bereits bei mittelgrossen Teilchen besprochen wurde.

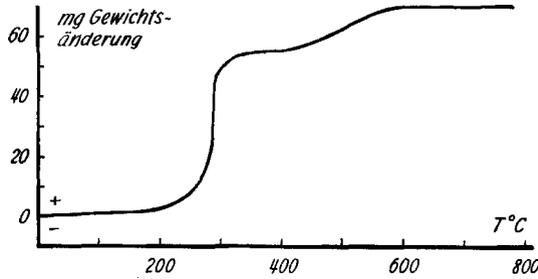


Fig. 12. TG, 2,5°/min im  $\text{O}_2$ -Strom

#### IV. Diskussion der Ergebnisse

a) *Abhängigkeit der Oxydationstemperatur und Temperatur der Bildung von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  von der Teilchengrösse.* In der Fig. 13 sind die  $\vartheta_{\text{O}}$  und  $\vartheta_{\text{U}}$  in  $^{\circ}\text{C}$  gegen die aus der Oberfläche berechneten Teilchengrössen aufgetragen. Daraus folgt, dass die Temperatur des ersten Oxydationsmaximums kontinuierlich ansteigt und zwar bis zu einer Teilchengrösse von ca. 1000 Å ziemlich rasch und von da an langsam, linear und unabhängig vom Reaktionsmechanismus.

Die Umwandlungstemperatur des bei kleinen Teilchen in erster Stufe gebildeten  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  schwankt stark und scheint unabhängig von der Teilchengrösse zu sein.

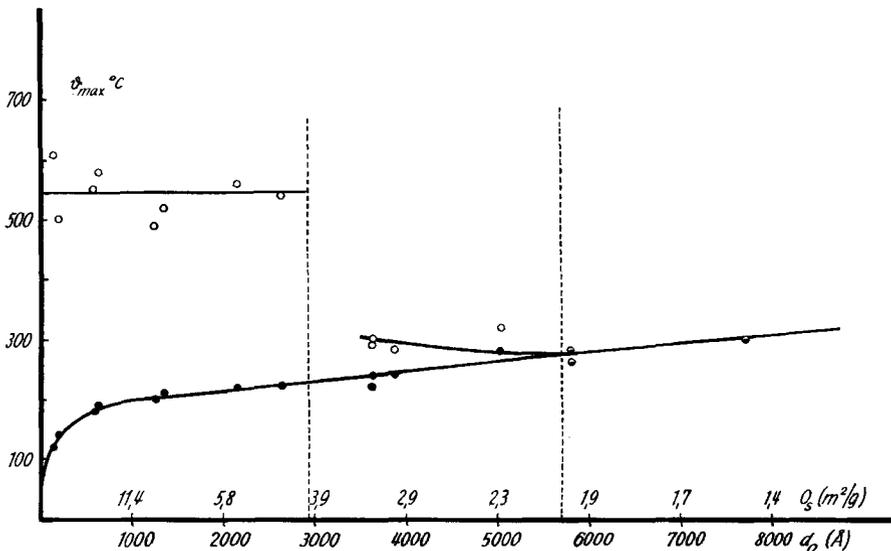


Fig. 13. Abhängigkeit der  $\vartheta_{\text{max}}$ -Werte der DTA-Kurven von den Teilchengrössen  $d_0$

Bei einer bestimmten Teilchengrösse ( $\sim 3000 \text{ \AA}$ ) tritt, bevor die Oxydation zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  beendet ist, bei wesentlich unter der Umwandlungstemperatur von  $\gamma$  in  $\alpha$  liegenden Temperaturen, Disproportionierung der Mischphase in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ein, und anschliessend findet eine direkte Oxydation zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  statt. Die Temperatur der Disproportionierung sinkt mit zunehmender Teilchengrösse, und ihr Maximum fällt bei einer Teilchengrösse von  $\sim 5800 \text{ \AA}$  mit dem Maximum der ersten Oxydationsstufe zusammen.

Dieses Verhalten ist so zu deuten, dass mit abnehmendem  $\text{Fe}^{II}$ -Gehalt die parallel zur Oxydation verlaufende Neuordnung der Eisen-Ionen im Gitter in den grössern Teilchen zunehmend stärker gehemmt wird. Dadurch dürften Spannungen im Gitter entstehen, die den sehr rasch erfolgenden Zerfall der Mischphase in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bewirken.

Die Frage, welches der Mechanismus der ersten Stadien der Oxydation bei Teilchen grösser  $\sim 5500 \text{ \AA}$  ist, ist noch nicht genügend geklärt. Es liegen Anzeichen vor, dass in diesem Fall zunächst auch eine einphasige Oxydation erfolgt, und dass im Kristall ein Konzentrationsgefälle der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen auftritt.

Die Ergebnisse der hier besprochenen Untersuchungen führen zu keinen weiteren Aussagen über den früher skizzierten Mechanismus<sup>4)</sup> der einphasig verlaufenden Oxydation. Solche erhoffen wir von den noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen über die isotherme Oxydation und die hierbei auftretenden strukturellen Änderungen.

b) *Einfluss des Wassergehaltes.* Von verschiedenen Autoren<sup>25)</sup> wurde dem Wassergehalt künstlicher Formen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  eine grosse Bedeutung zugeschrieben. STARKE nahm an, dass in den Mischphasen ein Teil der Sauerstoffionen durch Hydroxidionen ersetzt sei. Nach DAVID & WELCH ist der Wassergehalt der Präparate von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bestimmend für die Stabilität des Spinellgitters und damit für den Reaktionsverlauf und die Oxydationsgeschwindigkeit. BRAUN nimmt an, dass das Wasser in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  als Konstitutionswasser eingebaut wird bis zu einer Grenzformel  $\text{HFe}_3\text{O}_8$ .

Bei Zimmertemperatur über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet enthalten die in wässriger Suspension hergestellten Präparate von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  je nach Grösse der Oberfläche noch 0,2–1%  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend ungefähr einer monomolekularen Schicht. Der grössere Teil davon wird beim Trocknen bei  $100^\circ$  abgegeben. Ein Restbetrag von 0,1–0,2% wird aber erst bei der Umwandlung in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  freigesetzt. Dieser kleine Restgehalt an Wasser ist wahrscheinlich molekular an Störstellen des Gitters eingeschlossen und kann erst mit der Zerstörung des Gitters abgegeben werden.

Der Wassergehalt des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hat nach unseren Erfahrungen keinen nennenswerten Einfluss auf den Reaktionsverlauf, die Oxydationsgeschwindigkeit oder die Stabilität der Mischphase und des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und ist im Vergleich zum Einfluss der Teilchengrösse von untergeordneter Bedeutung.

Der von DAVID & WELCH angenommene beherrschende Einfluss des Wassergehaltes auf die Stabilität des Spinellgitters und den Oxydationsverlauf kann auf Grund der experimentellen Angaben der Autoren in Übereinstimmung mit unseren Resultaten auf die Teilchengrösse zurückgeführt werden.

<sup>25)</sup> K. STARKE, Z. physikal. Chem. [B] 42, 159 (1939); J. DAVID & A. J. WELCH, Trans. Farad. Soc. 52, 1642 (1956); P. BRAUN, Nature 170, 1123 (1952); H. P. ROOKSBY, Silicates Industrial 25, 335 (1960).

c) *Thermodynamische Betrachtungen.* Es existieren keine zuverlässigen Werte für die Wärmetönungen der einphasigen Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und der anschliessenden Umwandlung in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Wir haben versucht, aus den Werten der DTA-Messungen diese Wärmetönungen zu schätzen.

Genauere Aussagen dürfen jedoch nicht erwartet werden, da die experimentellen Parameter (thermische Leitfähigkeit der Probe, Wärmeverlust in den Thermo-elementen, Wärmeaustausch zwischen Probe und Probenkörper, Packungsdichte etc.) nicht bekannt sind und somit nicht berücksichtigt werden können.

Aus Eichungen der DTA-Apparatur mit Reaktionen bekannter Wärmetönungen ( $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Entwässerung)<sup>6) 26)</sup> sind nur dann grössenordnungsmässig richtige Resultate zu erwarten, wenn die Eichproben ungefähr dieselbe Reaktionstemperatur, Wärmetönung, Temperaturleitfähigkeit, Packungsdichte etc. wie die gemessenen Präparate zeigen.

Bei kleinen Teilchen mit getrennten Maxima ist die Ausschlagsfläche für die Oxydation zum  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  stets rund viermal grösser als für die Umwandlung in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Aus Eichungen mit  $\text{CaCO}_3$  ergibt sich für die Oxydation



pro Formelumsatz ( $F$ ) eine Reaktionswärme  $\Delta H_1 \approx 90$  kcal. Für die Umwandlung  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  wurde aus 10 Bestimmungen ein  $\Delta H_2 \approx 8,8 \pm 1,8$  kcal erhalten, in befriedigender Übereinstimmung mit LODDING & HAMMELL<sup>6)</sup>, die hierfür  $7,6 \pm 0,4$  kcal fanden. Dies ergibt für die Reaktion  $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  über die Zwischenstufe des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  eine Reaktionswärme von  $\Delta H_3 \approx 110$  kcal/ $F$ .

Bei der Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in mittelgrossen Teilchen, bei der die Maxima nicht getrennt sind, erhält man jedoch nur ein  $\Delta H_3 \approx 80$  kcal/ $F$ .

Demgegenüber ergibt sich aus den bekannten Bildungswärmen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ein  $\Delta H \approx 56,9$  kcal/ $F$ .

Daraus folgt, dass aus den oben erwähnten Gründen die aus der Ausschlagsfläche der DTA berechneten Reaktionswärmen sehr unsicher sind. So dürfte der Wert für die Umwandlung von  $\gamma$  in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  um einen Faktor von ungefähr 2 zu gross sein, d. h. nur ca. 4 kcal betragen.

Herrn Prof. NIGGLI verdanken wir die Benützung der TG- und DTA-Apparaturen des mineralogisch-petrographischen Instituts und Herrn T. PETERS sei für die bereitwillige Hilfe bei den Aufnahmen bestens gedankt. Herrn Prof. HÜGI (mineralogisch-petrographisches Institut) danken wir für die Alkalibestimmungen, Herrn Dr. JAGGI für die röntgenographischen Teilchengrössenbestimmungen an diesem Institut. Die EM-Aufnahmen wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie (Dr. H. R. OSWALD) hergestellt. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sei für die Bereitstellung von Mitteln, die diese Untersuchungen ermöglichten, bestens gedankt.

#### SUMMARY

The oxidation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  has been investigated using the methods of differential thermoanalysis and thermogravimetry. Preparation with an average particle size ranging from  $\sim 100\text{--}7500$  Å were used.

Preparations with particles smaller than  $\sim 3000$  Å are oxidised by a topochemical one phase reaction to  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . The oxidation temperature increases with

<sup>26)</sup> E. STURM, J. phys. Chemistry 65, 1935 (1961).

particle size form  $\sim 120$  to  $210^\circ$  C. The  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  changes to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  at temperatures between  $500$  and  $600^\circ$  C.

Preparations with particle size between  $\sim 3000\text{--}5500$  Å are first oxidised by the same mechanism to a phase intermediate between  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , which suddenly decays in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . The remaining  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oxidises directly to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Preparations with particles bigger than  $\sim 5500$  Å are oxidised to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . On the curves of the differential thermoanalysis and the thermogravimetry no indications are seen, that first an intermediate phase is formed.

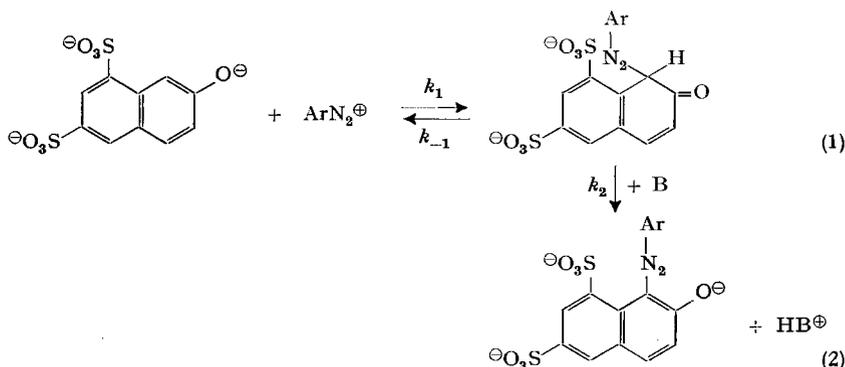
Institut für anorganische, analytische und  
physikalische Chemie der Universität Bern

## 244. Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure: I. Kinetik der Reaktionen mit $\text{Br}_2$ und HOBr

von M. Christen<sup>1)</sup> und Hch. Zollinger

(24. VIII. 62)

Vor einigen Jahren haben wir gezeigt, dass Azokupplungen von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure (sogenanntes G-Salz) kinetische Wasserstoffisotopeneffekte in der Größenordnung von  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3$  bis  $6$  (für 1-Deutero-2-naphtol-6,8-disulfosäure) aufweisen und dass sich Isotopeneffekte und allgemeine Basenkatalyse leicht auf Grund des folgenden Zweistufenmechanismus (1)–(2) deuten lassen<sup>2)</sup>:  $k_2$  und  $k_{-1}$  der kinetischen Gleichung (3) sind dabei viel grösser als  $k_1$ , der Quotient  $k_2[\text{B}]/k_{-1}$  ist kleiner als 1. Aus diesen Gründen reicht sich das Zwischenprodukt im Verlaufe der Reaktion nicht an; es ist in kleiner, quasistationärer Konzentration vorhanden (metastabiles Zwischenprodukt).



$$\frac{d(\text{Az})}{dt} = [\text{R} - \text{H}] [\text{ArN}_2^{\oplus}] \frac{k_1 \cdot k_2 [\text{B}]/k_{-1}}{1 + k_2 [\text{B}]/k_{-1}} \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Auszug aus der Diss. M. CHRISTEN, Universität Basel, 1961.

<sup>2)</sup> HCH. ZOLLINGER, Helv. 38, 1597 (1955).