

- [16] V. PRELOG in A. R. TODD «Perspectives in Organic Chemistry», Interscience Publ., New York 1956, S. 96; J. D. DUNITZ & V. PRELOG, *Angew. Chem.* 72, 896 (1960).
- [17] E. VOGEL, *Liebigs Ann. Chem.* 644, 172 (1961); *idem*, *Angew. Chem.* 74, 829 (1962); G. S. HAMMOND & C. D. DEBOER, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 899 (1964); D. J. TRECKER & J. P. HENRY, *ibid.* 86, 902 (1964); H. STRICKLER, G. OHLOFF & E. SZ. KOVATS, *Tetrahedron Letters* 1964, 649, und *Helv.* (in Vorbereitung).
- [18] L. A. GOLDBLATT & S. PALKIN, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 3517 (1941).
- [19] R. L. BURWELL JR., *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4401 (1951); E. T. THEIMER & B. M. MITZNER, *Canad. J. Chemistry* 42, 959 (1964).
- [20] G. OHLOFF, *Chem. Ber.* 93, 2673 (1960).

61. Der Mechanismus der Umwandlung von γ - zu α -Eisensesquioxid [1]

von W. Feitknecht und U. Mannweiler

(12. I. 67)

1. Einleitung. – Die Umwandlung des instabilen γ -Eisensesquioxides in die stabile α -Modifikation ist bis jetzt vor allem durch Differenzthermoanalysen (DTA) untersucht worden. Nach EGGER & FEITKNECHT [2] schwankt die nach dieser Methode ermittelte Umwandlungstemperatur zwischen 490 und 610°C. Ein Einfluss der Teilchengrösse konnte nicht festgestellt werden. Nach Simon *et al.* [3] kann die «Umwandlungstemperatur» ϑ_u (definiert durch das Maximum des zweiten Ausschlages der DTA-Kurven [2] [4]) zwischen 450 und 600°C schwanken. Sie hängt ab von Herstellungsverfahren und Fremdmittel-Ionen, die sie meistens erhöhen. SCHRADER *et al.* [5] ermittelten für γ -Fe₂O₃, wenn aus Eisen(II)-carbonat hergestellt, Umwandlungstemperaturen zwischen 610 und 630°C, wenn durch thermische Zersetzung aus Eisen(II)-sulfat hergestellt, 480°C, während BAUDO *et al.* [6] Umwandlungstemperaturen zwischen 370 und 550°C in deutlicher Abhängigkeit von Teilchengrösse und Aggregationsart erhielten.

DTA-Untersuchungen sind nicht geeignet, den Mechanismus der $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung von Eisensesquioxid aufzuklären. Im Anschluss an die Arbeit von EGGER & FEITKNECHT [2] wurde nun die isotherme $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung an vier Präparaten verschiedener Teilchengrösse elektronenmikroskopisch und röntgenographisch untersucht. Da die Fe₃O₄-Präparate von EGGER z. T. chloridhaltig waren, wurden vorgängig einige DTA-Versuche über den Einfluss des Chloridgehaltes der Präparate auf die Umwandlungstemperatur ausgeführt.

2. Experimentelles. – a) *Herstellung der Präparate.* Das γ -Fe₂O₃ wurde über Fe₃O₄ hergestellt. Dieses wurde nach folgenden schon von EGGER angewandten Methoden gewonnen:

1. Für die feinteiligen Präparate wurde nach STARKE [7] eine 1,1M FeCl₂-Lösung in 4,4M NH₄Cl mit 10-proz. Ammoniak gefällt und das entstandene Fe(OH)₂ mit einem Überschuss an 0,2M FeCl₃ zu Fe₃O₄ umgesetzt. Die Suspension wurde mehrere Stunden bei erhöhter Temperatur gerührt. Die Reaktionstemperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Teilchengrösse.

2. Gröberteilige Präparate wurden erhalten, indem man nach KAUFMANN [8] aus einer Eisen(II)-salz-Lösung mit Ammoniak Eisen(II)-hydroxid fällte und dieses mit Kaliumnitrat oxydierte.

Während KAUFMANN Eisen(II)-sulfat verwendete, ging EGGER [4] von Eisen(II)-chlorid aus und erhielt dabei stets schwach chloridhaltige Produkte. Die Chlorid-Ionen lassen sich nicht vollständig auswaschen, da sie im Gitter eingebaut sein dürften.

Zur Abklärung des Einflusses eines Chloridgehaltes des Fe_3O_4 auf die Umwandlung von γ - in α - Fe_2O_3 wurden Präparate aus Sulfat- und aus Chloridlösung hergestellt. Die Teilchengröße kann durch die Temperatur während der Herstellung variiert werden [9]. Um möglichst monodisperse Präparate zu erhalten, muss stark gerührt werden und die Temperatur im ganzen Gefäß konstant sein. So erhält man Präparate, deren spezifische Oberfläche bei Herstellung bei 40°C zwischen 6–8, bei 65°C zwischen 4–6 und bei 95°C zwischen 3–4 m^2/g liegt. Die spezifische Oberfläche scheint durch das Anion nicht wesentlich beeinflusst zu werden.

Zur semiquantitativen Bestimmung des Chloridionen-Gehaltes wurden Proben in wenig konzentrierter Salpetersäure gelöst und die auf ein bestimmtes Volumen verdünnten Lösungen mit Silbernitrat versetzt. Die Trübung wurde mit der Trübung von Silberchloridausscheidungen in Lösungen bekannten Gehaltes verglichen.

Zur Ermittlung der Umsetztemperatur wurden die Fe_3O_4 -Präparate direkt in der DTA-Apparatur mit einem Vorschub von 10°/min in einem Sauerstoffstrom erhitzt und hintereinander die Oxydationstemperatur zu γ - Fe_2O_3 und die Umsetzungstemperatur des γ - in das α - Fe_2O_3 registriert. Die zur Ermittlung der Umsetzungsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur benutzten Präparate wurden isotherm zu γ - Fe_2O_3 oxydiert.

b) *Charakterisierung der Präparate.* Wie früher [2] wurde die spezifische Oberfläche (O_s) nach der BET-Methode mit Stickstoff als Adsorptionsgas in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt und auf mittlere Teilchendurchmesser ($D_s = 1,1583 \cdot 10^4 / O_s \text{ \AA}$) umgerechnet. Die Ermittlung der Teilchenform erfolgte mit einem SIEMENS-Elmiskop I. Die Proben wurden teilweise direkt, teilweise als Kohle-hüllabdrücke aufgenommen.

Die röntgenographische Kristallitgrößenbestimmung erfolgte mit einem selbstregistrierenden PHILIPS-Zählrohrgoniometer unter Verwendung von Eisenstrahlung und einem SiO_2 -Präparat als Standard. Aus der Halbwertsbreite des (220)-Reflexes wurde nach der Formel von SCHERRER [10] die Kristallitgröße berechnet. Die so ermittelten Zahlen weisen eine relativ grosse Streuung auf (mittlerer Fehler $\pm 20\%$).

c) *Ermittlung der Umwandlungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen.* Für diese Versuche wurden in einem Temperaturgefällöfen, nach Angaben von WORMWELL¹⁾ gebaut, 16 Proben gleichzeitig erhitzt. In einen mit Asbest isolierten Messingbalken, auf der einen Seite mit einem Ofen, auf der anderen Seite mit Wasserkühlung versehen, sind 16 Löcher gebohrt, in welche die Proben (ca. 0,5 g), in Glasröhrchen eingefüllt, gebracht werden. Die Temperaturen werden in allen Löchern mit Eisen-Konstantan Thermoelementen gemessen. Das Temperaturgefälle kann beliebig gewählt werden, indem man den Ofen auf die gewünschte Temperatur (maximal 600°C) aufheizt. Das durch die Wasserkühlung bedingte Temperaturgefälle verläuft linear.

Der Umwandlungsgrad wurde röntgenographisch ermittelt. Nach KLUG & ALEXANDER [11] können in einem Zweikomponentensystem aus den Intensitäten der RÖNTGEN-Linien die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten bestimmt werden. Für das System γ - Fe_2O_3 – α - Fe_2O_3 wird die Bestimmung deshalb sehr einfach, weil beide Komponenten den gleichen Massenabsorptionskoeffizienten haben. Wenn I_1 = am Präparat gemessene Intensität der Komponente 1, I_0 = Intensität der reinen Komponente 1 und x_1 = Anteil der Komponente 1 im Präparat, dann gilt

$$x_1 = I_1 / I_0 .$$

Die Intensitäten wurden durch Planimetrieren der Flächen des (104)-Reflexes von α - Fe_2O_3 gemessen. Fig. 1 gibt die Ergebnisse der Bestimmungen an Testmischungen γ -/ α - Fe_2O_3 wieder.

3. Ergebnisse. – a) *Einfluss des Chloridgehaltes auf die Umwandlungstemperatur.* In Tabelle 1 sind die durch DTA ermittelten Umwandlungstemperaturen (ϑ_u) mehrerer Präparate von γ - Fe_2O_3 zusammengestellt.

¹⁾ Für die zur Verfügung gestellten Pläne sei an dieser Stelle Herrn Dr. F. WORMWELL, Teddington, bestens gedankt.

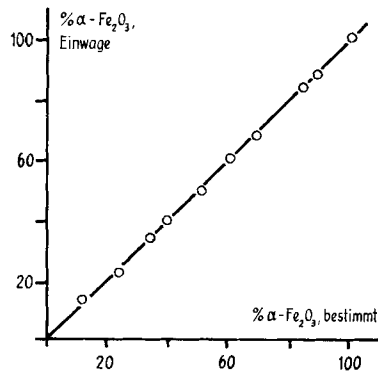


Fig. 1. Eichkurve zur Bestimmung des Umwandlungsgrades

Tabelle 1. Einfluss des Chloridgehaltes auf die Umwandlungstemperatur (ϑ_u °C)

γ -Fe ₂ O ₃	aus Sulfat	Sulfat	Sulfat	Chlorid	Chlorid	Chlorid	Chlorid	Chlorid
O_s	24,0	6,0	5,85	80	9,8	9,2; 6,9	5,4	5,1
$0/_{100}$ Cl ⁻	—	—	—	0,02	0,1	0,15	0,4	0,8
ϑ_u °C	495	445	445	465	590	500	550	620

Man erkennt deutlich, dass die Umwandlung der chloridfreien Präparate aus Sulfatlösung durchschnittlich bei wesentlich tieferen Temperaturen erfolgt als bei den chloridhaltigen. Das sehr feine und nur 20 ppm Chlorid-Ion enthaltende Produkt wandelt sich im Temperaturgebiet der Präparate aus Sulfatlösung um. Die Zahlen für die übrigen Produkte zeigen, dass neben dem Chloridgehalt noch unbekanntere weitere Faktoren eine Rolle spielen.

b) Die isotherme Umwandlung. In der Tabelle 2 sind die Eigenschaften der verwendeten Präparate von γ -Fe₂O₃ zusammengestellt.

Tabelle 2. Für die isotherme Umwandlung verwendete Präparate von γ -Fe₂O₃

Nr.	hergestellt durch Oxydation während	bei	spez. Oberfl. m ² /g	Cl ppm	D_S (Å)	D_R (Å)	ϑ_u °C	ϑ_{iso} °C
1	30 Min.	220°C	80,37 ± 1,63	20	145	140	465	305–385
2	2 h	220°C	24,03 ± 0,35	—	485	600	495	360–430
3	2 h	290°C	9,80 ± 0,11	100	1180	1050	590	400–500
4	24 h	200°C	6,02 ± 0,06	—	1930	1350	445	255–350

Das Temperaturgebiet (ϑ_{iso}), in dem die Geschwindigkeit der isothermen Umwandlung bequem gemessen werden konnte, lag bei allen Präparaten beträchtlich unter der Umwandlungstemperatur (ϑ_u), und zwar war der Unterschied deutlich grösser bei den beiden grösseren Präparaten. Die Umwandlungsgeschwindigkeit liess sich bei diesen beiden auch über ein grösseres Temperaturintervall messen. Bei Präparat 3 war die Versuchstemperatur infolge des Chloridgehaltes wesentlich höher als bei den übrigen.

Präparat 1. In Fig. 2 ist die prozentuale Zunahme des Gehaltes an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (F) mit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen graphisch dargestellt. Zu Beginn der Reaktion ist die Umwandlungsgeschwindigkeit annähernd konstant und sinkt bei tieferen Temperaturen nur sehr allmählich. Auch bei der höchsten Versuchstemperatur verschwinden die letzten Reste von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nur sehr langsam.

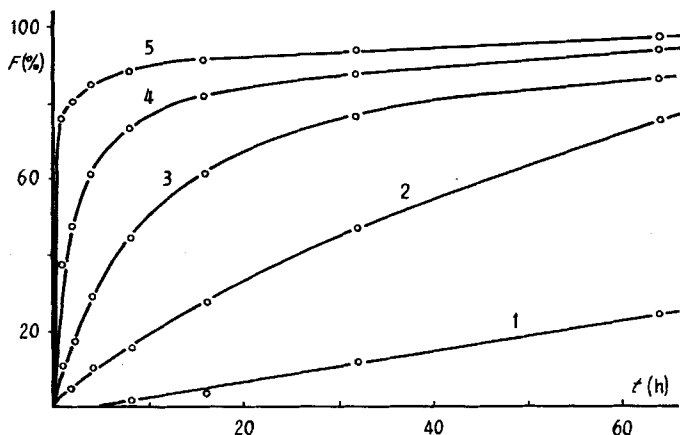


Fig. 2. Umwandlungsgeschwindigkeit für Präparat 1
1) 305° 2) 325° 3) 345° 4) 365° 5) 385°

Während die RÖNTGEN-Reflexe dieses feinteiligen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ verbreitert sind, zeigen schon die ersten röntgenographisch feststellbaren Spuren von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ relativ scharfe Reflexe, d. h. dass die Kristallite von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ von Anfang an wesentlich grösser sind als die des Ausgangsmaterials 1. Die röntgenographisch ermittelten Kristallitgrößen D_R des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind in Fig. 3 in Abhängigkeit vom Umsetzungsgrad (F) aufgetragen.

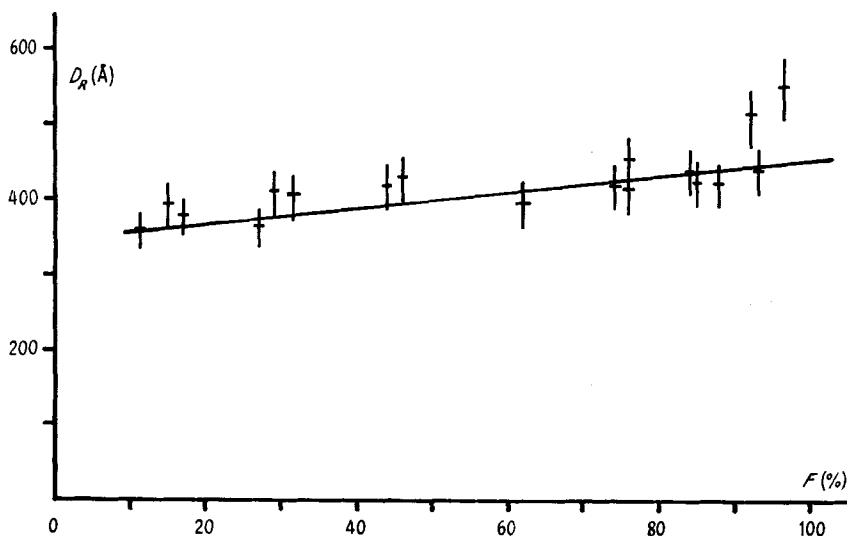


Fig. 3. Abhängigkeit der Kristallitgröße von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vom Umsetzungsgrad bei Präparat 1

Man erkennt, dass unabhängig von der Temperatur die Kristallitgrösse mit steigendem Umsetzungsgrad nur ganz wenig zunimmt und nur bei längerem Erhitzen bei der höchsten Temperatur noch ein geringes Wachstum der Kristallite erfolgt. Die beiden deutlich über der Geraden liegenden Werte wurden bei auf 385° erhitzten Präparaten erhalten.

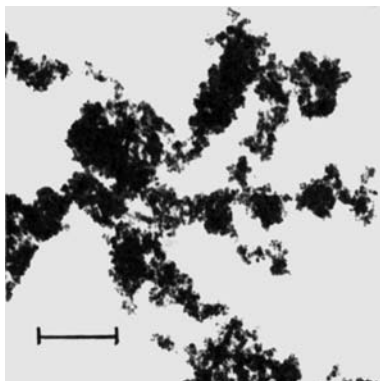


Fig. 4. *Präparat 1*
(40000 \times ; |—| 2500 Å)

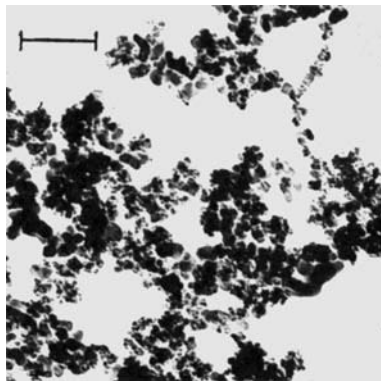


Fig. 5. *Präparat 1 zu 70% in α -Fe₂O₃ umgewandelt*
(40000 \times ; |—| 2500 Å)

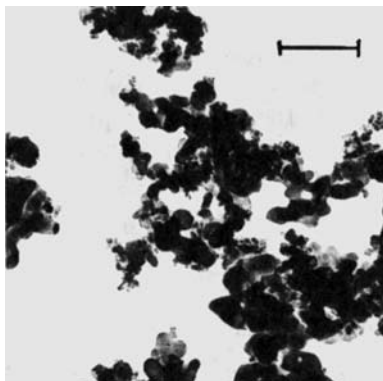


Fig. 6. *Präparat 1 zu 90% in α -Fe₂O₃ umgewandelt*
40000 \times ; |—| 2500 Å

Auch elektronenmikroskopisch ergibt sich, dass mit der Umwandlung des γ - in α -Fe₂O₃ eine Teilchenvergrösserung Hand in Hand geht (Fig. 4–6). Schon bei kleinen Umsetzungsgraden erkennt man neben den sehr kleinen γ -Fe₂O₃-Kriställchen grössere unregelmässige Teilchen, die z. T. deutlich aus mehreren Kristalliten zusammengesetzt sind. Bei lange höher erhitzten Proben sind die Teilchen durch Sinterung deutlich grösser geworden. Aber auch in solchen Präparaten finden sich noch lockere Gruppen von nicht umgewandelten Kriställchen von γ -Fe₂O₃.

Daraus ergibt sich folgender Umwandlungsmechanismus. Ein auf einem Kriställchen von γ -Fe₂O₃ gebildeter Keim von α -Fe₂O₃ vermag nicht nur dieses Kriställchen

umzuwandeln, sondern auch seine Nachbarn. Dabei dürfte die durch die positive Umwandlungswärme bedingte lokale Temperatursteigerung diesen Vorgang begünstigen. Die Bildung eines Keimes löst also eine Kettenreaktion aus, die eine grössere Zahl von Kriställchen von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erfasst. Aus dem Unterschied der Grösse der γ - und der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Kristallite ergibt sich, dass diese Zahl ca. 50–100 beträgt. Die Reaktion geht nur sehr langsam zu Ende, weil schliesslich nur noch locker verteilte $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Kriställchen übrigbleiben, durch die hindurch keine Kettenreaktion mehr ablaufen kann, so dass der Umsatz pro Keim sehr klein wird.

Bei diesem komplizierten Mechanismus ist verständlich, dass die Reaktionsisothermen keiner einfachen Formel folgen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in

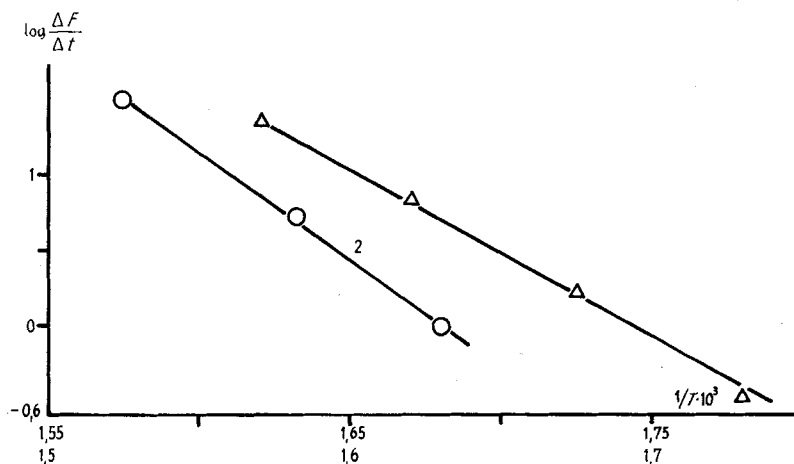


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit
1) von Präparat 1: obere Skala 2) von Präparat 2: untere Skala

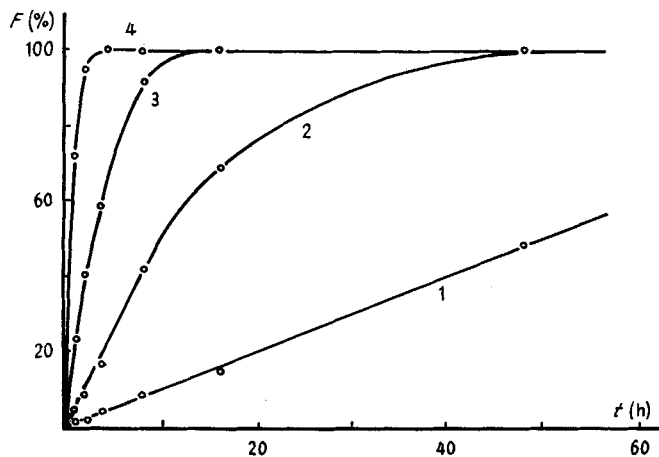


Fig. 8. Umwandlungsgeschwindigkeit für Präparat 2
1) 360° 2) 380° 3) 405° 4) 430°

den frühen Stadien durch die Keimbildung bestimmt; später dürften weitere Faktoren wie die Art der Aggregation der γ -Kriställchen immer bedeutungsvoller werden. Die Anfangsgeschwindigkeit ist, wie schon erwähnt, annähernd konstant, d. h. $\Delta F/\Delta t = k$. Trägt man für die ersten Kurven der Fig. 2 $\log k$ gegen T^{-1} auf, so liegen die 4 Punkte auf einer Geraden (Fig. 7). Aus der Neigung dieser Geraden ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Keimbildung ein Wert von rund 50 Kcal.

Präparat 2. Die Reaktionsisothermen (Fig. 8) verlaufen bei diesem Präparat bis zur Umsetzung von mehr als 50% des γ - Fe_2O_3 geradlinig und bei den höheren Temperaturen geht die Reaktion rasch zu Ende. Der Kurvenverlauf ist ähnlich, wie er für den Keimmechanismus von Pulverreaktionen, d. h. bei Reaktionen gefunden wurde [1], bei denen ein einmal gebildeter Keim sehr rasch weiterwächst und den ganzen Kristalliten aufzehrt.

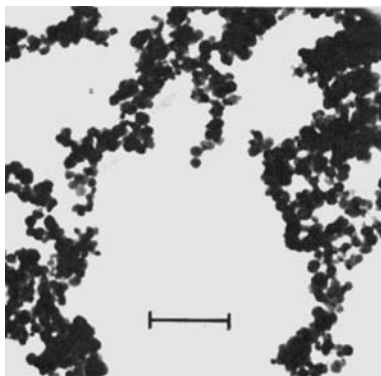


Fig. 9. *Präparat 2*
20 000 \times ; |——| 5000 Å

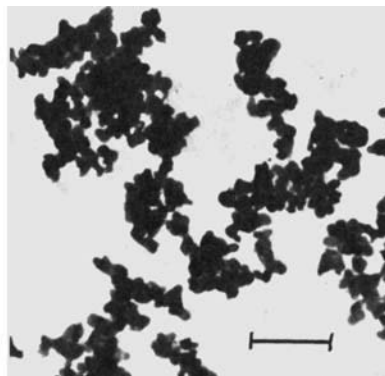


Fig. 10. *Präparat 2, vollständig in*
 α - Fe_2O_3 *umgewandelt*
20 000 \times ; |——| 5000 Å

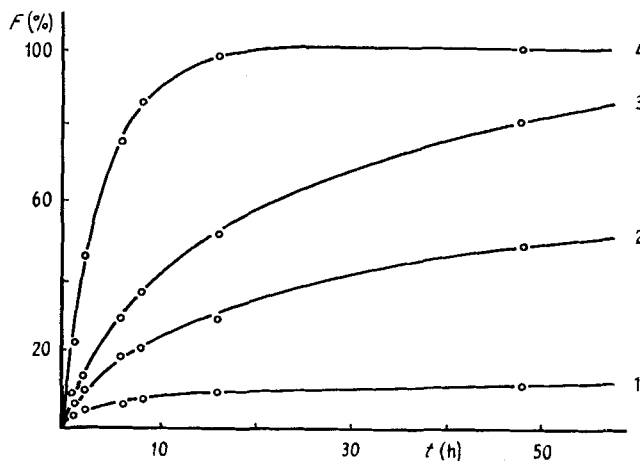


Fig. 11. *Umwandlungsgeschwindigkeit für Präparat 3*
1) 400° 2) 450° 3) 460° 4) 500°

Die ersten auf den Pulverdiagrammen beobachteten Linien von α -Fe₂O₃ sind ebenso scharf wie diejenigen des γ -Fe₂O₃. Die röntgenographische Bestimmung der Grösse der Kristallite ergibt bei allen Umwandlungsgraden für Kristallite des α -Fe₂O₃ den gleichen mittleren Durchmesser wie beim Ausgangsmaterial. Auch elektronenmikroskopisch ergibt sich, dass die Kristallite ihre Grösse behalten, es findet aber bei vollständiger Umwandlung, besonders bei höherer Temperatur, eine stärkere Verwachsung und Abrundung der Kriställchen statt (Fig. 9 und 10). Diese Beobachtungen bestätigen, dass die Umwandlung nach dem Keimmechanismus erfolgt.

Der Temperaturkoeffizient ist bei diesem Präparat noch grösser als beim ersten. Wenn man die aus den drei ersten Kurven der Fig. 8 für die konstante Anfangsgeschwindigkeit ermittelten Werte für $\log k$ gegen T^{-1} aufträgt, liegen die 3 Punkte innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Geraden (Fig. 7), aus deren Neigung sich für die Aktivierungsenergie der Keimbildung ein Wert von ca. 70 Kcal ergibt.

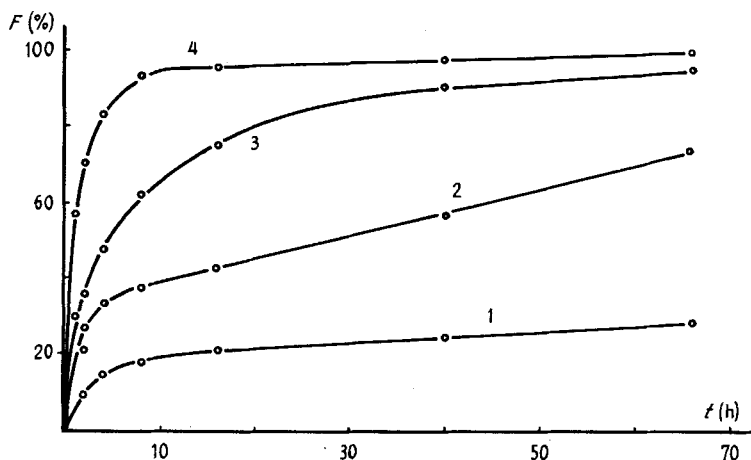


Fig. 12. Umwandlungsgeschwindigkeit für Präparat 4
1) 255° 2) 310° 3) 330° 4) 350°

Präparate 3 und 4. Die Reaktionsisothermen (Fig. 11 und 12) dieser beiden Präparate sind unter sich sehr ähnlich, aber ganz anders als diejenigen der Präparate 1 und 2. Die Kurven zeigen, besonders ausgeprägt bei den tieferen Temperaturen, einen ersten Teil mit raschem und einen zweiten mit stark verlangsamtem Umsatz. Nur bei der höchsten Temperatur geht die Reaktion in angemessener Zeit zu Ende. Grösse und Form der Kristalle von γ -Fe₂O₃ bleiben dabei erhalten, nur eine schwache Abrundung der Ecken ist zu beobachten (Fig. 13).

Zu Beginn der Umsetzung sind die Kristallite des α -Fe₂O₃ wesentlich kleiner als die des Ausgangsmaterials. Die Zunahme der Grösse der Kristallite mit fortschreitender Reaktion wurde nur bei Präparat 3 näher verfolgt (s. Fig. 14). Beginnend mit ca. 400 Å erreicht der Durchmesser der Kristallite von α -Fe₂O₃ allmählich denjenigen der Kristalle des γ -Fe₂O₃. Dabei ist diese Grösse innerhalb der Fehlergrenzen nur durch die Grösse des Umsatzes gegeben und unabhängig von der eingehaltenen Temperatur.

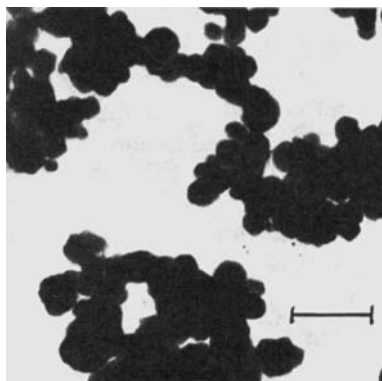


Fig. 13. *Präparat 3 zu 88% in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ umgewandelt*
20000 \times ; |—| 5000 Å

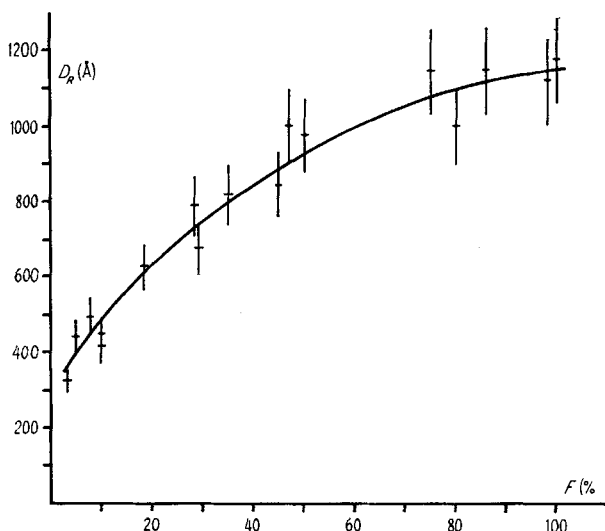


Fig. 14. *Abhängigkeit der Kristallitgröße vom Umsatzgrad F bei Präparat 3*

Der Verlauf der Isothermen und die Zunahme der Kristallitgröße mit fortschreitender Umwandlung lassen sich unter der Annahme deuten, dass sich im ersten Stadium der Reaktion relativ rasch Keime von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bilden, die Keimbildung aber nach einem Umsatz von wenigen Prozenten aufhört und die weitere Umwandlung nur noch durch das Wachstum der schon vorhandenen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Keime erfolgt. In diesem Falle müsste F proportional mit dem Volumen der Kristallite zunehmen. Bei n Kristallen von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und n Keimen bzw. würfelförmigen Kristalliten mit einer Würfelkante D_R von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ würde gelten:

$$F = n \cdot V = n \cdot D_R^3 \quad \text{oder} \quad n \cdot D_R = \sqrt[3]{F} \quad (n = \text{konst.}) .$$

In der Fig. 15 sind die D_R -Werte gegen $\sqrt[3]{F}$ aufgetragen, und wie man sieht, lässt sich durch die Punkteschar eine Gerade legen. Demnach wandeln sich die größer

kristallinen Präparate nach einem dritten Mechanismus um, bei dem nach anfänglich rascher Keimbildung die weitere Umwandlung im wesentlichen nur noch durch das Weiterwachsen der Keime erfolgt, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur rasch abnimmt.

3. *Der Mechanismus der $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Umwandlung.* Die Kinetik der Umwandlung von γ - in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ steht in Beziehung zu der dabei eintretenden Strukturänderung. Bei beiden Strukturen sind die Eisen-Ionen in ein Gitter mit nicht ganz ideal dichtester Packung der Sauerstoff-Ionen eingebettet.

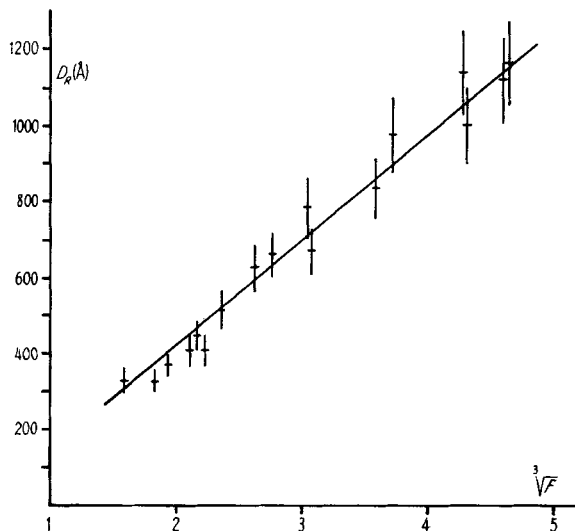


Fig. 15. Durchmesser der Kristallite von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von $\sqrt[3]{F}$ bei Präparat 3

Beim $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ liegt kubisch dichteste Packung der Sauerstoff-Ionen vor (A B C A B C-Schichten). Von den $21\frac{1}{3}$ Eisen-Ionen, die auf die 32 Sauerstoff-Ionen der kubischen $\frac{1}{3}$ -Zelle kommen, besetzen $13\frac{1}{3}$ oktaedrische Plätze, die restlichen 8 sind in tetraedrischen Lücken angeordnet. Dies bedingt, dass die Struktur wenig dicht ist, was in der Dichte des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ von nur 4,9 zum Ausdruck kommt.

Im $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind die Sauerstoff-Ionen hexagonal dichtest gepackt (A B A B-Schichten). Sämtliche Eisen-Ionen sind in oktaedrischen Lücken angeordnet, d. h. in $\frac{2}{3}$ aller verfügbaren Plätze. Die Dichte von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist 5,24, d. h. also wesentlich grösser als beim γ .

Nach BERNAL [12] verläuft die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung des Eisensesquioxides topotaktisch, d. h. die Kristallite von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind streng nach dem Gitter von γ orientiert. Bei den weiteren Betrachtungen spielt die tetragonale Symmetrie der Überstruktur von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ keine Rolle, so dass wir von der ursprünglich kubischen Zelle ausgehen können. Bei der Umwandlung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ geht die Richtung $[111]_{\text{kub}}$ in $[001]_{\text{hex}}$ und die Richtung $[110]_{\text{kub}}$ in $[110]_{\text{hex}}$ über. Die Gitterabstände in den entsprechenden Richtungen sind die folgenden

$$3 d[111]_{\text{kub}} = 14,62 \rightarrow d[001]_{\text{hex}} = 13,63$$

$$d[110]_{\text{kub}} = 5,97 \rightarrow 2 d[110]_{\text{hex}} = 5,90$$

Man sieht daraus, dass beim Übergang der kubischen in die hexagonale Struktur die Abstände zwischen den Sauerstoff-Ionen in der Raumdiagonale des Würfels um ca. 7% kürzer werden, dass aber senkrecht dazu, d. h. in den Sauerstoff-Ionen-Schichten, die im α - Fe_2O_3 parallel zur 001-Ebene liegen, nur eine kleine Änderung des Sauerstoff-Ionen-Abstandes eintritt. Im weitem verschieben sich die Sauerstoff-Ionen-Schichten derart, dass die Anordnung A B C, A B C . . . in A B, A B . . . übergeht. Ein Viertel einer tetragonalen Elementarzelle von γ - Fe_2O_3 , die 24 O^{2-} - und 16 Fe^{3+} -Ionen enthält, wovon 6 in tetraedrischen und 10 in oktaedrischen Plätzen, wandelt sich in eine Elementarzelle von α - Fe_2O_3 um. Die tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen wechseln auf benachbarte oktaedrische Plätze und auch bei einem Teil der übrigen Fe^{3+} -Ionen findet ein Platzwechsel statt.

Daraus ergibt sich für die Umwandlung von γ - in α - Fe_2O_3 der folgende Mechanismus. Bei erhöhter Temperatur kann zufolge der thermischen Bewegung ein Platzwechsel der Eisen-Ionen, verbunden mit einer Verschiebung der Sauerstoff-Ionen, stattfinden, und sich in kleinem Bezirk die für α - Fe_2O_3 charakteristische Anordnung ausbilden. Dies dürfte bevorzugt an den Würfecken der Fall sein. Hat dieser Bezirk eine kritische Grösse erreicht, wächst er als Keim weiter, und zwar wegen der lokalen Entwicklung der Umwandlungswärme und die dadurch bedingte Temperatursteigerung sehr rasch. Bei sehr feinteiligem Material versucht ein Kriställchen, auf dem sich ein Keim gebildet hat, auch seine nächsten Nachbarn ins neue Gitter einzubauen (Präparat 1). Bei etwas grösseren Kriställchen wie bei Präparat 2 geht die Umlagerung des Gitters rasch weiter, bis der ganze Kristall erfasst ist.

Mit zunehmender Grösse der γ - Fe_2O_3 -Kristalle wird als Folge der Volumenabnahme der Weg, den die Sauerstoff- und Eisen-Ionen von den keimfernen Stellen des Kristalls zur Einordnung ins Gitter zurückzulegen haben, grösser und das Wachstum des α -Kristalliten verlangsamt sich. Damit wird verständlich, dass die zweite Stufe der Umwandlung von grösseren Teilchen einem anderen Zeitgesetz folgt.

Es stellt sich noch die Frage, weshalb bei den gröber kristallinen Präparaten die Keimbildung rasch zum Abschluss kommt. Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist deutlich ersichtlich, dass bei der Umwandlung von γ in α eine Abrundung der Ecken und Kanten der Kristalle eintritt. Dies lässt auf eine grosse Oberflächenbeweglichkeit der Ionen schliessen. Die von der Oberfläche der noch nicht umgewandelten Partien der γ - Fe_2O_3 -Kristalle langsam abwandernden Ionen setzen die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung herab, so dass diese praktisch aufhört.

Die grossen Unterschiede der Umwandlungstemperatur bei den verschiedenen Präparaten dürften im wesentlichen durch verschiedene Keimbildungsgeschwindigkeiten bedingt sein. Der hemmende Einfluss der Chlorid-Ionen ist verständlich, wenn man bedenkt, dass das grössere Anion eine Gitterkontraktion ungünstig beeinflussen dürfte. Über weitere Ursachen lässt sich nur mutmassen. Unterschiede der Oberflächenbeschaffenheit, z. B. die Anzahl der an die Oberfläche tretenden Versetzungen, oder die Menge adsorbierter Fremdstoffe, könnten von Bedeutung sein.

Die Autoren danken Fräulein ETTINGER und Herrn FAHRER für die elektronenmikroskopischen Arbeiten und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. K. J. GALLAGHER danken wir für anregende Diskussionen.

SUMMARY

The rate of the isothermal transformation of γ into α Fe_2O_3 and the increase of the crystallites of α Fe_2O_3 during the transformation were measured using X-ray methods.

This transformation, considered to be topotactic, is shown to proceed by three mechanisms depending on the size of the γ Fe_2O_3 particles.

1. Super finely crystallised γ Fe_2O_3 (~ 150 Å) seems to transform into α Fe_2O_3 by a chain mechanism, one nucleus of α formed on a γ crystal inducing 50 to 100 neighbouring γ crystals to form one α crystallite.

2. Finely crystallised γ Fe_2O_3 (~ 500 Å) transforms to α Fe_2O_3 by a nucleation mechanism, in which a nucleus formed on a crystal transforms the whole crystal by a very fast growth.

3. In γ Fe_2O_3 with crystals of more than approximately 600 to 700 Å, nucleation is at the beginning fast but once a nucleus has formed on each crystal, further transformation occurs by a slowing growth of the nuclei.

Institut für anorganische,
analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 2. Mitteilung über den Einfluss der Teilchengrösse auf den Mechanismus von Festkörperreaktionen. 1. Mitteilung: W. FEITKNECHT, *Pure appl. Chemistry* **9**, 423 (1964).
 - [2] K. EGGER & W. FEITKNECHT, *Helv.* **45**, 2042 (1962).
 - [3] A. SIMON, H.-J. HERRMANN & R. SCHRADER, *J. prakt. Chem.* [4] **30**, 173 (1965).
 - [4] K. EGGER, Dissertation, Bern 1961.
 - [5] H. SCHRADER & H.-J. HERRMANN, *J. prakt. Chem.* [4] **30**, 184 (1965).
 - [6] Y. BAUDO, M. KIYAMA, T. TAKADA & S. KACHI, *J. appl. Physics (Japan)* **4**, 240 (1965).
 - [7] K. STARKE, *Z. physikal. Chem. B* **42**, 159 (1939).
 - [8] A. KAUFMANN, *Z. Elektrochem.* **7**, 733 (1900).
 - [9] U. MANNWEILER, Dissertation, Bern 1965.
 - [10] P. SCHERRER, *Göttinger Nachrichten* **2**, 98 (1918).
 - [11] H. P. KLUG & L. E. ALEXANDER, 'X-ray Diffraction Procedures', John Wiley & Sons, 1959.
 - [12] J. D. BERNAL, *Schweizer Archiv* **26**, 69 (1960); J. D. BERNAL, D. R. DASGUPTA & A. L. MACKAY, *Clay Min. Bull.* **4**, 15 (1959).
-