

Untersuchungen am Magnetogrammräger. VIII¹⁾

Die Bildung von Magnetiten aus α - und γ -Eisen(III)-hydroxyden und Eisen(II)-hydroxyden

Von A. SIMON und H.-H. EMONS²⁾

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden Versuche beschrieben, bei denen der Einfluß der Temperatur, des Druckes, der Konzentration und besonders des Luftsauerstoffs auf die Magnetitbildung aus Eisen(III)- und Eisen(II)-hydroxyden untersucht wurde. Die erhaltenen Magnetite wurden teilweise zum Eisen(III)-oxyd abgeröstet und analytisch, röntgenographisch und magnetisch durch die Sättigungsremanenz näher gekennzeichnet.

Es wird gezeigt, daß, wenn man die Reaktion zwischen Fe^{III} und Fe^{II} unter diesen Verhältnissen als Säurebasen-Reaktion auffassen will, man beiden Eisen(III)-hydroxydmodifikationen einen Säurecharakter bei der genannten Umsetzung zusprechen muß. Durch den Einfluß des Luftsauerstoffs bleiben die Ausgangsverhältnisse Eisen(II) zu Eisen(III) bei der Fällung nicht erhalten, während sie erwartungsgemäß bei Ausschluß von Sauerstoff auch im Fällungsbodenkörper noch bestehen, jedoch auch hier nicht in einer einheitlichen Verbindung, sondern als Gemisch von Fe_3O_4 mit den Anfangsprodukten. Weiterhin wird gefunden, daß die höchsten Fe_3O_4 - und Remanenzwerte mit γ -Hydroxyden und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ als Ausgangssubstanzen erhalten werden.

1. Einleitung

Eisen(III)-hydroxyde reagieren je nach ihrer Herstellung verschieden mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Über diese Umsetzungen besteht eine vielfältige Literatur, die sich auch mit dem Reaktionsmechanismus und den entstehenden Ferroferriten auseinandersetzt. Besonders hervorzuheben sind die eingehenden Versuche von A. KRAUSE und Mitarbeitern (u. a.³⁻⁹⁾). In einer

¹⁾ VII. Mitt.: A. SIMON u. H.-H. EMONS, J. prakt. Chem. **9**, 7 (1959).

²⁾ Die Versuche werden ausführlich in der Diss. H.-H. EMONS, TH Dresden, 1957, beschrieben.

³⁾ A. KRAUSE, Z. anorg. allg. Chem. **176**, 398 (1928).

⁴⁾ A. KRAUSE u. Z. ERNST, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 656 (1935).

⁵⁾ A. KRAUSE u. K. PILAWSKY, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 301 (1931).

⁶⁾ A. KRAUSE u. J. TULECKI, Z. anorg. allg. Chem. **195**, 228 (1930).

⁷⁾ A. KRAUSE, Z. CZAPSKA u. J. STOCK, Z. anorg. allg. Chem. **204**, 385 (1932).

⁸⁾ A. KRAUSE u. M. COKOWNA, Z. anorg. allg. Chem. **204**, 20 (1932).

⁹⁾ A. KRAUSE, Roczniki Chem. **16**, 318 (1936).

weiteren Mitteilung von A. KRAUSE und J. TULECKI¹⁰) wird geschlossen, daß bei der Synthese des Ferroferrits aus γ -Hydroxyd und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ein Überschuß des letzteren erforderlich sei, der während der Reaktion der Autoxydation unterliegt und dabei über eine Peroxydverbindung geht, da H_2O_2 nachgewiesen werden konnte. Die Reaktionsfolge wird als Kettenreaktion mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ als Acceptor und Induktor formuliert. Bei der Ferroferritbildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit α -Hydroxyd soll es sich um eine Ersetzung des Wassers durch FeO handeln, da das α -Hydroxyd (der Goethit) keine austauschbaren Wasserstoffionen besitzen, d. h. zu einer α -Ferritbildung nicht befähigt sein soll⁷). Als Beweis wird weiterhin der geringe Wassergehalt dieser Ferroferrite angeführt und mitgeteilt, daß bei der Bildung aus Ferrioxiden Adsorptionsverbindungen zwischen dem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und dem Fe_2O_3 entstehen. Auch C. CARIUS¹¹) gibt die Ferrite als Salze der eisenigen Säure HFeO_2 an, also den Magnetit als $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$. V. RODT¹²)¹³) sieht das gelbe Eisen(III)-hydroxyd nicht als eisenige Säure an, da er bei seinen Untersuchungen weder eine Natriumferritbildung noch ein einheitliches Magnesiumferrit feststellte.

A. VINKE¹⁴) erhielt bei Umsetzungen in der Lösung einen Körper $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot aq$ und nimmt wie V. RODT an, daß es sich um den stöchiometrischen Magnetit handelt, während schon A. KRAUSE darauf hinwies, daß die Analyse kein Beweis für dessen Existenz ist, da man ja das überschüssige $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nicht erkennen kann, aber mit analysiert.

Aus dieser Zusammenstellung läßt sich schon ersehen, daß über die Magnetitbildung aus Eisen(III)- und Eisen(II)-hydroxyden noch keine einheitliche Auffassung herrscht.

Da im Rahmen unserer Untersuchungen über den ferromagnetischen Träger des Magnettonbandes eine genauere Kenntnis über die Magnetitbildung aus Eisen(III)- und Eisen(II)-hydroxyd von Interesse war, sollten deshalb α - und γ -Eisen(III)-hydroxyde mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ umgesetzt und die erhaltenen Produkte analytisch, röntgenographisch und magnetisch (durch die Sättigungsremanenz) charakterisiert werden. Dabei war der Einfluß von Temperatur, Druck, Reaktionszeit und Konzentration auf die gebildeten Reaktionsprodukte festzustellen und zu untersuchen, ob in der wäßrigen Lösung bzw. Suspension verschiedene definierte Magnetite, wie $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ oder $2 \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ usw. entstehen und dargestellt werden können. Da sich nach früheren Arbeiten der Luftsauer-

¹⁰) A. KRAUSE u. J. TULECKI, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 292 (1933).

¹¹) C. CARIUS, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 254 (1931).

¹²) V. RODT, Mitteilung dtsch. Materialpr. Anst. Sonderheft XXII, 45.

¹³) V. RODT, Mitteilung dtsch. Materialpr. Anst. Sonderheft XXII, 49 (1933).

¹⁴) A. VINKE, Diplomarbeit TH Dresden 1954.

stoff als ein wichtiger Faktor für die Eigenschaften und die Zusammensetzung der gefällten Magnetite erwiesen hatte, sollte seine Bedeutung durch vergleichende Reaktionen bei Anwesenheit und völligem Aus-schluß desselben genauer studiert werden.

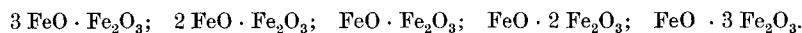
2. Die Präparate

Als Ausgangssubstanz für die folgenden Umsetzungen dienten ein nach R. FRICKE und G. ACKERMANN¹⁵⁾ hergestelltes α -Hydroxyd und ein γ -Hydroxyd nach O. GLEMSER¹⁶⁾.

Zur Bezeichnung der Magnetite sei bemerkt, daß bei den Nummern 100–134 α -Hydroxyde, bei 150–194 γ -Hydroxyde als Ausgangssubstanz dienten.

2.1 Variation des Verhältnisses $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ bei 20° und 100 °C

Die beiden Fe^{III} -Hydroxyde wurden bei 20° und 100 °C mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zur Reaktion gebracht, wobei die Eisen(II)-menge so dosiert wurde, daß theoretisch folgende Verbindungen hätten entstehen müssen:



Die Darstellung der Präparate sei an einem Beispiel kurz skizziert:

Nr. 100: $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$.

12,4 g des nach FRICKE hergestellten α -Hydroxyds wurden in 750 cm³ Wasser aufgeschlämmt, 10 Minuten gerührt und gleichzeitig mit 21 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 350 cm³ Wasser und 37,5 cm³ Ammoniak ($d = 0,936$) versetzt. Nachdem das Gemisch eine Stunde bei 20 °C kräftig gerührt worden war, wurde der Niederschlag abgesaugt, $\text{SO}_4^{''}$ -frei gewaschen und 10 Tage im Vakuumexsikkator über konzentrierter H_2SO_4 getrocknet. Diese Präparate wurden teilweise 3 Stunden bei 300 °C in einem elektrischen Ofen abgeröstet, um die Unterschiede in der Sättigungsremanenz zwischen Magnetit und Oxyd festzustellen und die strukturellen Veränderungen kennenzulernen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

2.2 Die Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Um eine möglichst weitgehende Umsetzung insbesondere beim α -Hydroxyd zu erreichen, wurde die Reaktionszeit von 1–12 Stunden variiert. Die Resultate an den Präparaten mit den besten Sättigungsremanenz-Werten (SR-Werte), die im Verhältnis $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ und bei einer Temperatur von 100° hergestellt worden waren, ersieht man aus Tab. 2.

¹⁵⁾ R. FRICKE u. G. ACKERMANN, Z. Elektrochem. **40**, 9, 630 (1934).

¹⁶⁾ O. GLEMSER, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 158 (1938).

Tabelle 1

| Präp. Nr. | Temp. °C | FeO: Fe ₂ O ₃ anges. | FeO: Fe ₂ O ₃ erhalt. | Fe ₃ O ₄ % | Fe ₂ O ₃ % | SR u | Struktur | SR g | Struktur |
|-----------|----------|--|---|----------------------------------|----------------------------------|------|--|------|---|
| 100 | 20 | 1:1 | 1: 6,7 | 18,78 | 73,72 | 18 | Fe ₃ O ₄ mit α -FeOOH | — | — |
| 101 | 20 | 2:1 | 1: 6,2 | 20,03 | 76,18 | 44 | Fe ₃ O ₄ mit α -FeOOH | — | — |
| 102 | 20 | 3:1 | 1:12,4 | 11,76 | 88,98 | 21 | Fe ₃ O ₄ mit α -FeOOH | — | — |
| 103 | 20 | 1:2 | 1:18 | 7,38 | 86,18 | 14 | Fe ₃ O ₄ mit α -FeOOH | — | — |
| 104 | 20 | 1:3 | 1:23 | 5,80 | 88,27 | 12 | Fe ₃ O ₄ mit α -FeOOH | — | — |
| 105 | 100 | 1:1 | 1: 2,1 | 56,63 | 44,00 | 35 | Fe ₃ O ₄ mit α -FeOOH | 53 | α + γ -Fe ₂ O ₃ |
| 106 | 100 | 2:1 | 1: 2,8 | 45,19 | 55,52 | 38 | Fe ₃ O ₄ mit α -FeOOH | 56 | α + γ -Fe ₂ O ₃ |
| 107 | 100 | 3:1 | 1: 3,5 | 32,55 | 67,14 | 50 | Fe ₃ O ₄ mit α -FeOOH | 56 | α + γ -Fe ₂ O ₃ |
| 108 | 100 | 1:2 | 1: 2,3 | 50,13 | 47,72 | 27 | Fe ₃ O ₄ mit α -FeOOH | 32 | α + γ -Fe ₂ O ₃ |
| 109 | 100 | 1:3 | 1: 3,5 | 30,06 | 64,69 | 13 | Fe ₃ O ₄ mit α -FeOOH | 21 | α + γ -Fe ₂ O ₃ |
| 150 | 20 | 1:1 | 1: 3,5 | 36,73 | 62,44 | 129 | Fe ₃ O ₄ | — | — |
| 151 | 20 | 2:1 | 1: 5 | 20,82 | 76,65 | 157 | Fe ₃ O ₄ | — | — |
| 152 | 20 | 3:1 | 1: 4,3 | 28,36 | 66,17 | 97 | Fe ₃ O ₄ | — | — |
| 153 | 20 | 1:2 | 1: 5 | 25,62 | 69,77 | 82 | Fe ₃ O ₄ wenig | — | — |
| 154 | 20 | 1:3 | 1: 6,2 | 19,98 | 75,16 | 53 | Fe ₃ O ₄ γ -FeOOH | — | — |
| 155 | 100 | 1:1 | 1: 1,6 | 70,98 | 29,47 | 203 | Fe ₃ O ₄ | 172 | γ -Fe ₂ O ₃ |
| 156 | 100 | 2:1 | 1: 1,5 | 71,85 | 28,90 | 252 | Fe ₃ O ₄ | 180 | γ -Fe ₂ O ₃ |
| 157 | 100 | 3:1 | 1: 2 | 59,79 | 39,72 | 212 | Fe ₃ O ₄ | 159 | γ -Fe ₂ O ₃ |
| 158 | 100 | 1:2 | 1: 3 | 40,55 | 57,83 | 96 | Fe ₃ O ₄ | 87 | α + γ -Fe ₂ O ₃ |
| 159 | 100 | 1:3 | 1: 4,8 | 25,37 | 70,08 | 58 | Fe ₃ O ₄ | 70 | α + γ -Fe ₂ O ₃ |

Tabelle 2

| Präp. Nr. | Temp. °C | Zeit Std. | FeO: Fe ₂ O ₃ erhalt. | Fe ₃ O ₄ % | Fe ₂ O ₃ % | SR u | Struktur | SR g | Struktur |
|-----------|----------|-----------|---|----------------------------------|----------------------------------|------|---|------|---|
| 106 | 100 | 1 | 1:2,8 | 45,19 | 55,52 | 38 | Fe ₃ O ₄ + α -FeOOH | 56 | α + γ -Fe ₂ O ₃ |
| 114 | 100 | 2 | 1:3,1 | 38,31 | 56,03 | 52 | Fe ₃ O ₄ wenig α -FeOOH | 52 | α + γ -Fe ₂ O ₃ |
| 115 | 100 | 4 | 1:1,5 | 72,10 | 26,81 | 128 | Fe ₃ O ₄ wenig α -FeOOH | 210 | α + γ -FeOOH |
| 116 | 100 | 8 | 1:1,7 | 66,25 | 31,15 | 66 | Fe ₃ O ₄ wenig α -FeOOH | 71 | α + γ -Fe ₂ O ₃ |
| 117 | 100 | 12 | 1:2,5 | 46,31 | 50,10 | 45 | Fe ₃ O ₄ wenig α -FeOOH | 42 | α + γ -Fe ₂ O ₃ |
| 156 | 100 | 1 | 1:1,6 | 71,85 | 28,90 | 252 | Fe ₃ O ₄ | 180 | γ -Fe ₂ O ₃ |
| 164 | 100 | 2 | 1:1,5 | 72,72 | 25,94 | 181 | Fe ₃ O ₄ | 162 | γ -Fe ₂ O ₃ |
| 165 | 100 | 4 | 1:1,4 | 78,19 | 20,55 | 166 | Fe ₃ O ₄ | 154 | γ -Fe ₂ O ₃ |
| 166 | 100 | 8 | 1:1,6 | 71,64 | 29,60 | 189 | Fe ₃ O ₄ wenig | — | — |
| 167 | 100 | 12 | 1:1,9 | 60,37 | 36,51 | 173 | Fe ₃ O ₄ α -Fe ₂ O ₃ | 162 | γ -Fe ₂ O ₃ |

2.3 Reaktionen im Autoklaven

Bei den folgenden Versuchen sollte festgestellt werden, ob unter erhöhtem Druck den Ansätzen entsprechende (stöchiometrische) Magne-

tite erhalten werden, und ob die Umsetzung des α -Hydroxyds mit dem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ verbessert wird, da die Präparate der Tab. 1 und 2 röntgenographisch immer noch mehr oder weniger große Mengen α -Hydroxyd erkennen ließen. Der Autoklav hatte ein Nutzvolumen von $\sim 1700 \text{ cm}^3$, war innen völlig verbleit und mit Manometer und Rührwerk versehen.

Beispiel

Nr. 130: $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1$.

12,4 g α - FeOOH wurden in 750 cm^3 Wasser aufgeschlämmt und mit weiteren 375 cm^3 Wasser und $37,5 \text{ cm}^3$ Ammoniak ($d = 0,936$) auf 120°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde die im Autoklaven befindliche Ampulle mit $21 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ durch Einschalten des Rührers zertrümmert. Die Versuchszeit betrug 4 Stunden.

Beim Zertrümmern der Ampulle stieg die Temperatur um $\sim 8^\circ \text{C}$ an und wurde dann auf $\sim 120^\circ \text{C}$ konstant gehalten. Anschließend dekantierte man mehrere Male mit destilliertem Wasser, saugte den Niederschlag ab und trocknete im Vakuumexsikkator 10 Tage über konz. H_2SO_4 . Der feuchte Bodenkörper wies das Verhältnis $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1$ auf.

Das trockene Produkt war schwarz. Die Versuchsergebnisse zeigt Tab. 3.

Tabelle 3

| Präp. Nr. | $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ anges. | $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ erhalt. | Fe_3O_4 % | Fe_2O_3 % | SR u | Struktur | SR g | Struktur |
|-----------|---|--|---------------------------|---------------------------|------|---|------|---|
| 130 | 1:1 | 1:1,25 | 69,90 | 12,31 | 41 | Fe_3O_4 wenig | 54 | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 131 | 2:1 | 1:1,04 | 78,56 | 2,80 | 61 | Fe_3O_4 $\alpha\text{-FeOOH}$ | 82 | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 132 | 3:1 | 1:1,01 | 92,66 | 1,25 | 109 | Fe_3O_4 | 122 | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 133 | 1:2 | 1:3,7 | 27,78 | 52,39 | 17 | $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-FeOOH}$ | 17 | $\alpha + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 134 | 1:3 | 1:6,2 | 17,79 | 64,34 | 8 | $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-FeOOH}$ | 6 | $\alpha + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 180 | 1:1 | 1:1,20 | 74,21 | 12,00 | 102 | Fe_3O_4 wenig | 114 | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 181 | 2:1 | 1:1,05 | 82,50 | 3,10 | 153 | Fe_3O_4 $\alpha\text{-FeOOH}$ | 124 | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 182 | 3:1 | 1:1,19 | 82,08 | 11,78 | 138 | Fe_3O_4 $\alpha\text{-FeOOH}$ | 140 | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 183 | 1:2 | 1:1,75 | 40,84 | 20,89 | 51 | Fe_3O_4 $\alpha\text{-FeOOH}$ | 78 | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 184 | 1:3 | 1:2,80 | 28,93 | 29,93 | 41 | $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \alpha\text{-FeOOH}$ | 56 | $\alpha + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |

2.4 Untersuchungen über den Einfluß des Luftsaauerstoffs

Wie aus den vorliegenden Untersuchungen zu ersehen ist, wurde – mit Ausnahme einiger Autoklavenansätze – die dem Ansatz entsprechende stöchiometrische Zusammensetzung im Endprodukt nicht erreicht, daher wurde bei den folgenden Versuchen der Luft-Sauerstoff ausgeschlossen, um die Einwirkung der Nachoxydation auf die Zusammensetzung und Remanenz kennenzulernen. Die Apparatur ist die gleiche wie bei den früheren Versuchen, nur schließt sich an das Fällgefäß ein

luftdicht abgeschlossener mit N_2 bzw. CO_2 gefüllter Kasten an. Das zur Verwendung gelangende Wasser war vorher unter Durchleiten von Stickstoff ausgekocht worden. Die Versuchszeit betrug 4 Stunden. Das Verhältnis Eisen(II) zu Eisen(III) wurde nach jeder vollen Stunde, nach dem Auswaschen, nach dem Trocknen und nach 48stündigem Stehen an der Luft bestimmt.

Die Ergebnisse enthält Tab. 4.

Bei beiden Versuchsreihen treten bei den Kontrollanalysen Differenzen auf, wenn schon äußerlich erkennbar keine einheitlichen Festkörper oder wie bei 171 und 172 ausgesprochen stark pyrophore Substanzen vorlagen.

3. Diskussion

3.1 Die Präparate und ihre Eigenschaften

Wie schon in der Einleitung erwähnt, bezeichneten A. KRAUSE und Mitarbeiter¹⁰ das γ -Hydroxyd, gestützt durch ihre Arbeiten über die Silberferritsynthese, als eisenige Säure und erklärten die Entstehung des Magnetits als normale Salzbildung, wobei das $Fe(OH)_2$ als Base und das

Tabelle 4

| Präp. Nr. | Temp. °C | FeO: Fe_2O_3 anges. | FeO: Fe_2O_3 n. d. Ausw. | FeO: Fe_2O_3 n. d. Trocknen | FeO: Fe_2O_3 n. d. Nachoxyd. | Fe_3O_4 % | Fe_2O_3 % | SR v. d. Nachoxyd. | SR n. d. Nachoxyd. | Struktur | SR g | Struktur |
|-----------|----------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|--------------------|--------------------|--------------------------|------|---------------------------|
| 120 | 100 | 1:1 | 1:1,1 | 1:1,0 | 1:5,3 | 22,80 | 70,08 | 15 | 12 | $Fe_3O_4 + \alpha-FeOOH$ | 12 | $\alpha + \gamma-Fe_2O_3$ |
| 121 | 100 | 2:1 | 2:1,0 | 2:3,0 | 1:5,4 | 23,63 | 72,09 | 20 | 23 | $Fe_3O_4 + \alpha-FeOOH$ | 31 | $\alpha + \gamma-Fe_2O_3$ |
| 122 | 100 | 3:1 | 3:1,3 | 3:2,5 | 1:5,4 | 23,42 | 70,24 | 11 | 11 | $Fe_3O_4 + \alpha-FeOOH$ | 17 | $\alpha + \gamma-Fe_2O_3$ |
| 123 | 100 | 1:2 | 1:1,9 | 1:2,1 | 1:8,3 | 14,80 | 76,00 | 4 | 4 | $Fe_3O_4 + \alpha-FeOOH$ | 6 | $\alpha + \gamma-Fe_2O_3$ |
| 124 | 100 | 1:3 | 1:2,9 | 1:3,0 | 1:1,3 | 9,33 | 81,21 | 4 | 4 | $Fe_3O_4 + \alpha-FeOOH$ | 6 | $\alpha + \gamma-Fe_2O_3$ |
| 170 | 100 | 1:1 | 1:0,9 | 1:1,0 | 1:1,4 | 79,48 | 21,07 | 189 | 178 | Fe_3O_4 | 180 | $\gamma-Fe_2O_3$ |
| 171 | 100 | 2:1 | 2:1,1 | 2:5,5 | 1:5 | 25,83 | 73,13 | 125 | 120 | Fe_3O_4 | 121 | $\gamma-Fe_2O_3$ |
| 172 | 100 | 3:1 | 3:1,0 | 3:7,0 | 1:7 | 17,99 | 79,04 | 129 | 124 | Fe_3O_4 | 131 | $\gamma-Fe_2O_3$ |
| 173 | 100 | 1:2 | 1:2,1 | 1:2,2 | 1:2,2 | 48,51 | 47,34 | 108 | 105 | Fe_3O_4 | 108 | $\alpha + \gamma-Fe_2O_3$ |
| 174 | 100 | 1:3 | 1:2,9 | 1:2,9 | 1:3,5 | 32,30 | 62,62 | 72 | 73 | $Fe_3O_4 + \gamma-FeOOH$ | 78 | $\alpha + \gamma-Fe_2O_3$ |

γ -Hydroxyd als Säure reagieren. Beim α -Hydroxyd erhielten sie wasserärmere Magnetite und behaupteten, daß der Wasserstoff nicht austauschbar sei, sondern die Ferroferritbildung unter Ersatz des koordinativ gebundenen Wassers durch FeO erfolge. Betrachtet man aber in diesem Zusammenhang die Arbeiten von R. FRICKE und Mitarbeitern¹⁷⁾ über die Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften polymorpher Verbindungen von der Kristallart bei Eisen(III)-hydroxyden, so konnten diese Forscher auf weitgehende Ähnlichkeiten der basischen bzw. sauren Eigenschaften der beiden Kristallarten schließen. p_H -Messungen an einer Reihe von Gleichgewichtslösungen ergaben nur einen geringen stärker sauren Charakter des γ -Hydroxyds. Die beiden kristallisierten Modifikationen des Eisenhydroxyds unterscheiden sich also sehr wenig in ihrem amphoteren Verhalten. FRICKE und Mitarbeiter nehmen an, daß für das Gelingen der Silberferritsynthese nur beim γ -Hydroxyd die erheblich größere feinere Verteilung gegenüber dem α -Hydroxyd entscheidend ist und nicht ein unterschiedliches chemisches Verhalten der beiden Hydroxyde.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergibt sich, daß ein sich klar abzeichnender Unterschied im Wassergehalt der Magnetite aus α - oder γ -Hydroxyd und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nicht bestätigt werden kann, sondern die Wasserwerte in beiden Fällen ungefähr gleich groß sind. Wenn auch die Bestimmung des H_2O nach der Restmethode nur auf $\sim 0,5\%$ genau sein wird, so lassen die Werte der Tab. 1 und 2 doch mit Sicherheit schließen, daß die Ansichten von KRAUSE nicht zutreffen. Andererseits zeichnet sich das γ -Hydroxyd durch eine wesentlich bessere und schnellere Umsetzung mit dem Eisen(II)-hydroxyd aus¹⁸⁾. Diese Fähigkeit läßt sich aus der Instabilität und dem höheren Energieinhalt des γ -Hydroxyds ableiten, was sich darin manifestiert, daß sich nicht umgesetztes γ -Hydroxyd bei langer Reaktionszeit (8–12 Std.) in α -Hydroxyd umwandelt. Wenn man von eiseniger Säure spricht, muß man wohl doch beide Hydroxyde berücksichtigen, da beide fähig sind, ihren Wasserstoff gegen Eisen(II)-ionen unter Magnetitbildung auszutauschen. Aus den Tab. 1 und 2 ist weiter zu ersehen, daß die angesetzten Verhältnisse $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ in den gebildeten Magnetiten bzw. Folgeumsetzungsprodukten sich nie wiederfinden. Besonders stark tritt dies bei 20 °C auf. Hier ist die Umsetzung speziell beim α -Hydroxyd zu langsam und das überschüssige $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wird rascher durch den Luftsauerstoff aufoxydiert als zu $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ umgesetzt. Bei 100 °C gehen die Umsetzungen zwar weiter, doch wird nach dem Trocknen keine Substanz erhalten, die einen Überschuß an

¹⁷⁾ R. FRICKE, F. BLASCHKE u. C. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1731 (1938).

¹⁸⁾ γ -Hydroxyde erweisen sich als wesentlich feinteiliger.

FeO enthält. Ferner konnte man einwandfrei aus Röntgenaufnahmen erkennen, daß bei Ansätzen mit einem Überschuß an Eisen(III)-hydroxyd ein Teil desselben nicht an der Umsetzung teilnimmt, sondern unverändert bleibt. Es werden also auf diesem Wege keine den Ansätzen entsprechenden stöchiometrischen Magnetite erhalten. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit brachte hier keinen Erfolg. Die FeO-Werte der Magnetite aus der α -Reihe als Funktion der Verweilzeit nach der Fällung gehen über ein Maximum. Der FeO-Gehalt ist wegen der langsamen Reaktion des α -Hydroxyds in den ersten beiden Stunden verhältnismäßig klein, 12–14%, und nach 4–8 Stunden durch die längere Einwirkungsdauer 22–24%. Er geht aber nach 8–12 Stunden wieder zurück, da nun der Vorgang des Wiederherauslösens des Eisen(II) aus dem schon gebildeten Magnetit rascher verläuft als die Bildung von Fe_3O_4 ¹⁹⁾. Mit der langsamen Fe_3O_4 -Bildung aus α -Hydroxyd steht in Einklang, daß dieses α -Hydroxyd bei all diesen Versuchen nie vollständig umgesetzt wird. Bei der γ -Reihe war die Umsetzung Ferrihydroxyd–Ferrohydroxyd praktisch in der ersten Stunde abgeschlossen. Die FeO-Werte betragen während einer Reaktionszeit bis zu 8 Stunden 22–24%, gehen aber bei Überschreiten von 8 Stunden im FeO-Gehalt ebenfalls zurück. Die Remanenzwerte bestätigen diese Ergebnisse. Durch den mehr oder weniger großen Anteil an α -Hydroxyd liegen bei diesen Reihen die Sättigungsremanenzen nur zwischen 20 und 50 Skalenteilen. Bei γ -Hydroxyd als Ausgangssubstanz bewegen sich die Remanenzwerte in derselben Größenordnung wie die der HABERSchen Magnetite, also z. B. bei 100 °C zwischen 200 und 250 Skalenteilen. Die Werte sinken stark ab, sobald wieder ein Überschuß an Eisen(III)-hydroxyd verwendet wurde, wie aus Abb. 1 und 2 abzulesen ist.

3.2 Der Einfluß des Druckes

Die Versuche im Autoklaven (Tab. 3) weisen sowohl beim α - wie beim γ -Hydroxyd im Bodenkörper bei stöchiometrischer oder überschüssiger Menge Fe(II) die Zusammensetzung des Fe_3O_4 auf, die bei den α -Präparaten nach dem Trocknen nahezu erhalten bleibt, während bei den γ -Präparaten eine leichte Nachoxydation auftritt. Bei einem Überschuß an dreiwertigem Eisen liegen beim γ -Hydroxyd ungefähr die stöchiometrischen Verhältnisse im Endprodukt vor, beim α -Hydroxyd dagegen nicht, da im letzten Falle keine vollständige Umsetzung des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ erfolgt und letzteres dann an der Luft oxydiert wird. Die Röntgenaufnah-

¹⁹⁾ K. STARKE, Z. physik. Chem. (B) 42, 159 (1939).

men lassen das überschüssige Eisen(III) sowohl in der α - wie in der γ -Reihe als α -FeOOH bzw. α -Fe₂O₃ erkennen.

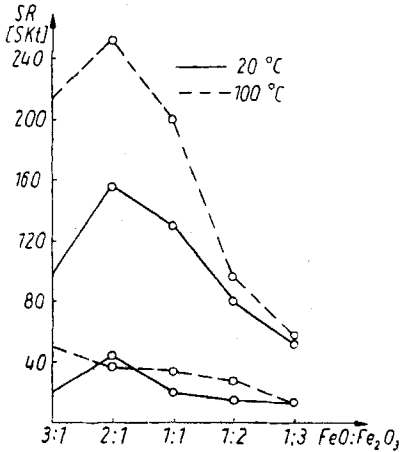


Abb. 1

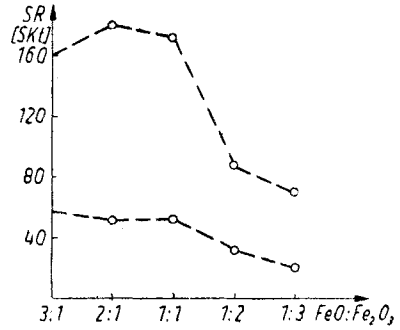


Abb. 2

Abb. 1. und 2. Die Sättigungsremanenz in Abhängigkeit von dem Ansatzverhältnis FeO:Fe₂O₃. Abb. 1: ungeröstet, Abb. 2: geröstet

Die Sättigungsremanenz liegt auf Grund der besseren Durchkristallisation niedriger als bei den unter Normaldruck hergestellten Präparaten. Die hier nicht wiedergegebenen Röntgenaufnahmen (siehe Diss. ADAM, Dresden 1957) lassen diese Abhängigkeit von der Teilchengröße (große Kristalle) und der Gitterstörung erkennen und spiegeln sich auch in der Abb. 2 wider.

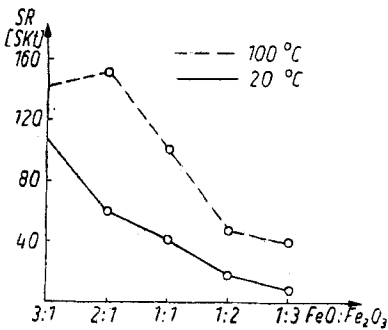


Abb. 3

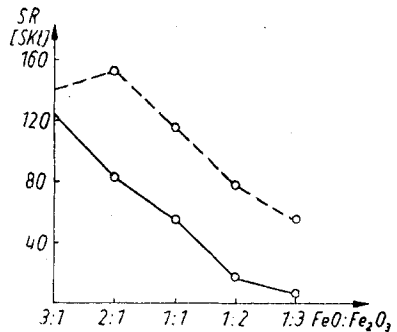


Abb. 4

Abb. 3 und 4. Die Sättigungsremanenz der im Autoklaven hergestellten Präparate Abb. 3: ungeröstet, Abb. 4: geröstet

Man muß jedoch hierbei zwei Faktoren berücksichtigen; einmal sind die Wassergehalte ($\sim 15\%$) wesentlich höher als unter normalen Verhältnissen und das andere Mal ist der Prozentgehalt an SO_4'' mit ungefähr $1,5\text{--}2\%$ ebenfalls eine Zehnerpotenz höher als üblich.

3.3 Der Einfluß des Luftsauerstoffs

Wie schon früher erwähnt, hatten A. VINKE¹⁴) und V. RODT¹²) bei Umsetzungen von Eisen(III)-hydroxyden mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Körper erhalten, die nach der Analyse dem stöchiometrischen Magnetit entsprechen.

Auf die Untersuchungen unter völligem Ausschluß des Luftsauerstoffs gestützt, muß man sich jedoch der KRAUSESchen Ansicht anschließen, daß ein überschüssiger Anteil an $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sich nicht zu erkennen gibt, aber analytisch mitbestimmt wird. Aus unseren Versuchsreihen konnten wir ableiten, daß bis zum Auswaschen unter O_2 -Ausschluß die Analysenwerte der Reaktionsprodukte dem jeweiligen Ansatz entsprachen, gleichzeitig ob ein Überschuß an Eisen(II)- oder Eisen(III)-hydroxyd verwendet wurde. Das überschüssige Eisen(II)-hydroxyd wurde dann teilweise ausgewaschen und der Rest später an der Luft spontan oxydiert. Analytisch ergaben sich zwar die angesetzten Verhältnisse, in Wirklichkeit lag jedoch ein Gemisch von Fe_3O_4 , α - bzw. γ -Hydroxyd und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ vor, denn sonst dürfte man in den Röntgenaufnahmen des Endproduktes außer den Magnetitlinien keine anderen Interferenzen erkennen. Solche treten aber auf. Auch bei der γ -Reihe, bei der man eine weit bessere Umsetzung erzielt und man das überschüssige Eisen(II)-hydroxyd nicht mehr erkennen kann, offenbarte sich dessen Gegenwart durch die intensive Nachoxydation an der Luft, die praktisch einem Verglimmen der Substanz gleichkam. Es trat also eine so starke Nachoxydation auf, wie sie selbst bei den (praktisch) stöchiometrischen Magnetiten nie festzustellen war. Es kann daher als sicher angenommen werden, daß auch im Reaktionsgemisch kein einheitlicher Körper mit der Formel Fe_3O_4 vorliegt, sondern ein Gemisch von Magnetit und den einzelnen Ausgangssubstanzen.

Die Bedeutung des Luftsauerstoffs ist aus den vorliegenden Versuchen ebenfalls abzuleiten. Gelangt er während der Magnetitbildung laufend zum Reaktionsgemisch, so wird das noch nicht verbrauchte $\text{Fe}(\text{OH})_2$ teilweise langsam zum Eisen(III)-hydroxyd aufoxydiert. Dieses frisch entstandene Eisen(III)-hydroxyd setzt sich mit dem noch verbliebenen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wieder zu Magnetit um und vermehrt so die Magnetitkonzentration, so daß der Fe_3O_4 -Gehalt bei Gegenwart von Sauerstoff höher liegt

als bei dessen Abwesenheit. Vergleiche z. B. Präp. 156, 157 Tab. 1 und 171, 172 Tab. 4. Das ist auch der Grund für die höhere Remanenz. Kommt die Luft erst mit dem getrockneten Produkt in Berührung, so erfolgt eine spontane Oxydation des freien $\text{Fe}(\text{OH})_2$, und zwar trotz der großen

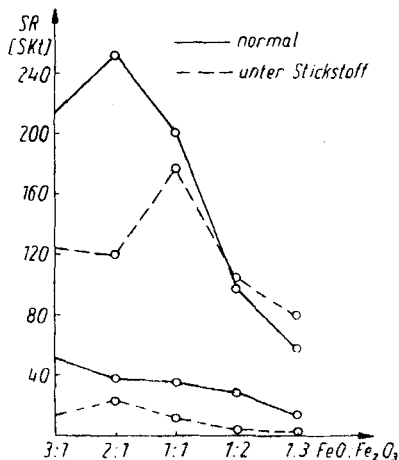


Abb. 5. Die SR-Werte der unter Stickstoff und der unter üblichen Bedingungen hergestellten Präparate

gestellten Magnetite geht naturgemäß weiter, da bei den durch die spontane Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ entstehenden höheren Temperaturen auch der gebildete Magnetit teilweise aufoxydiert. Es werden bei diesen Präparaten niedrigere Werte für den FeO-Gehalt wie auch für die Sättigungsremanenz gefunden, wie Abb. 3 ausweist.

²⁰⁾ A. SIMON u. D. REICHEL, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 113 (1960).

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1960.

Wärme, die beim Verglimmen auftritt, zum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und nicht zum α -Oxyd. Daß man bei dieser Erscheinung nicht auf eine lockere Anlagerungsverbindung zwischen dem Eisen(II)-hydroxyd und dem Magnetit schließen kann, zeigten Versuche, bei denen wir reines $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – das Produkt war schwach grün gefärbt – und einen Magnetit, gemischt mit $\sim 25\%$ $\text{Fe}(\text{OH})_2$, an der Luft oxydieren ließen. Aus dem Hydroxyd entstand im ersten Fall $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, im zweiten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, da jetzt die Reaktion weniger spontan verläuft und die Gegenwart kubischer Keime (Fe_3O_4) zum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dirigiert²⁰⁾. Die Oxydation der unter Luftabschluß her-