

γ -Fe₂O₃ IN PRODUKTEN DER THERMISCHEN ZERSETZUNG VON EISEN(III)-AKRYLAT UND EISEN(III)-POLYAKRYLAT

W. WOLSKI und T. TALARCZYK

*Abteilung für Magnetochemie des Instituts für Chemie
der Adam Mickiewicz-Universität, Poznań, Polen*

(Eingegangen am 26. November 1974)

Methods of preparation and some physico-chemical properties of iron(III) acrylate and iron(III) polyacrylate are described. These two compounds undergo transformations when heated in air from 120 up to 600°, resulting in a ferromagnetic modification of iron oxide (γ -Fe₂O₃) in the range 320–460°, and in α -Fe₂O₃ at higher temperatures. In the case of Fe(III) acrylate the maximum specific magnetization reveals the product to be obtained at 440°; with Fe(III) polyacrylate this property is observed at 420°.

Eine der Methoden zur Herstellung von ferromagnetischen Eisenoxid, die viel Aussicht auf praktische Anwendung hat, ist die thermische Zersetzung von organischen Eisensalzen. Der größte Teil der bisherigen Publikationen über dieses Thema betraf Eisen(II)-Salze, vor allem Oxalat und Eisen(II)-formiat [1–3]. In der vorliegenden Arbeit wurde der Prozeß der ferromagnetischen Phasentstehung während der thermischen Zersetzung zweier Eisen(III)-Verbindungen, nämlich von Eisen(III)-akrylat und Eisen(III)-polyakrylat untersucht. Die durchgeführten Vorprüfungen zeigten, daß diese Substanzen, die grundsätzlich die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen, einen wesentlichen Unterschied bezüglich der chemisch-physikalischen Eigenschaften und der kristallinen Struktur aufweisen.

Da diese Faktoren einen Einfluß auf den Verlauf der Pyrolyse und die Eigenschaften der erhaltenen Zersetzungsprodukte ausüben können [4, 5], wurden parallel auch Untersuchungen der Zersetzungsprozesse beider Verbindungen durchgeführt.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsverbindung sowohl für Eisen(III)-akrylat als auch Eisen(III)-polyakrylat diente Akrylsäure. Aus dieser Säure wurde eine saure Natriumakrylatlösung durch Mischen 1 Mol (144 g) 50%-iger Akrylsäurelösung mit 0.9 Mol (180 g) 20%-iger NaOH-Lösung hergestellt. Zu dieser Säure wurde im Überschuß 10%-ige FeCl₃-Lösung zugegeben. Der rosafarbene Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser gespült und im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium getrocknet.

Um Eisen(III)-polyakrylat zu erhalten, wurde zuerst eine Polymerisation des Natriumakrylats durchgeführt. Zu auf diese Weise dargestellten sauren Natriumakrylatlösung wurde 0.25 g Ammoniumperoxodisulfat zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde bei langsamem Rühren bis zu einer Temperatur von 50° innerhalb von 60 Min. erhitzt. Die erhaltene dicke Polymerlösung wurde mit 200 ml Wasser verdünnt und abgekühlt, wonach unter energischem Rühren langsam 450 ml 10%-ige FeCl₃-Lösung hinzugefügt wurden. Der hellbraune Niederschlag wurde filtriert, mehrmals mit Wasser gespült und im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium getrocknet.

Es wurde festgestellt, daß die erhaltenen Präparate unlöslich sind in Lösungsmitteln wie Azeton, Benzol, Methanol, Dioxan Trichloräthylen, Chloroform und 10%-igem NaOH. Eisen(III)-akrylat ist gut löslich in 10%-igem HCl. Seine Löslichkeit in Wasser beträgt 0.9% bei 20°. Eisen(III)-polyakrylat löst sich nicht in Wasser, seine Löslichkeit in heißem 10%-igem HCl beträgt ca. 1%. Zersetzungstendenzen beim Erhitzen über 220° ermöglichten leider nicht eine Festlegung der Schmelztemperaturen der entstandenen Verbindungen.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse der dargestellten Präparate sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	%C	%H	%Fe	$\frac{\text{Fe}}{\text{C}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{H}}$	$\frac{\text{C}}{\text{H}}$
Eisen(III)-akrylat	36.22	3.53	19.72	0.525	5.31	10.12
Eisen(III)-polyakrylat	37.71	3.84	18.76	0.498	4.88	9.82

Die angegebenen Gewichtsverhältnisse der einzelnen Elemente $\frac{\text{Fe}}{\text{C}}$, $\frac{\text{Fe}}{\text{H}}$, $\frac{\text{H}}{\text{C}}$ entsprechen annähernd folgenden Formeln: (CH₂ = CHCOO)₃Fe · H₂O für Eisen(III)-akrylat und [(CH₂ = CHCOO)₃Fe · H₂O]_{n/3} für Eisen(III)-polyakrylat.

Die röntgenographischen Untersuchungen erwiesen, daß das entstandene Eisen(III)-akrylat kristalline Struktur (Abb. 1, Diffraktogramm 1a) besitzt, und daß das Eisen(III)-polyakrylat amorph ist (Diffraktogramm 1b). Alle Reflexe im Eisen(III)-akrylatspektrum befinden sich im Kleinwinkel-Bereich. Seine kristalline Struktur weist daher bemerkenswerte Gitterabstände auf. Den thermischen Zersetzungsprozeß von Eisen(III)-akrylat und Eisen(III)-polyakrylat führten wir bei freiem Luftzutritt durch. Die Substanzen wurden in dünnen Schichten in offenen Porzellantiegeln von ca. 6 cm Ø erwärmt. Im Temperaturbereich bis zu 260° bedienten wir uns eines Trockenschanks mit Thermoregulation mit einer Genauigkeit von ±1°. Bei höheren Temperaturen wurde ein Muffelofen mit Thermoregulation mit einer Genauigkeit von ±5° angewandt. Die Erhitzungszeit nach Erreichen der gewünschten Temperatur betrug 6 Std. Nach Probeentnahme (für Untersuchungszwecke) wurden die Präparate auf höhere Temperaturen erhitzt. Der Temperaturbereich der Erwärmung betrug 120–600°.

Zur Identifizierung der ferromagnetischen Phasen, die in den Pyrolyseprodukten auftraten, untersuchten wir ihre magnetische Suszeptibilität, die spezifische Magnetisierung und die chemische Zusammensetzung. Es wurden auch Analysen der Röntgenspektren durchgeführt. Die magnetische Suszeptibilität wurde bei verschiedener Magnetfeldstärke von 3 bis 8 kOe auf der Gouyschen Waage gemessen.

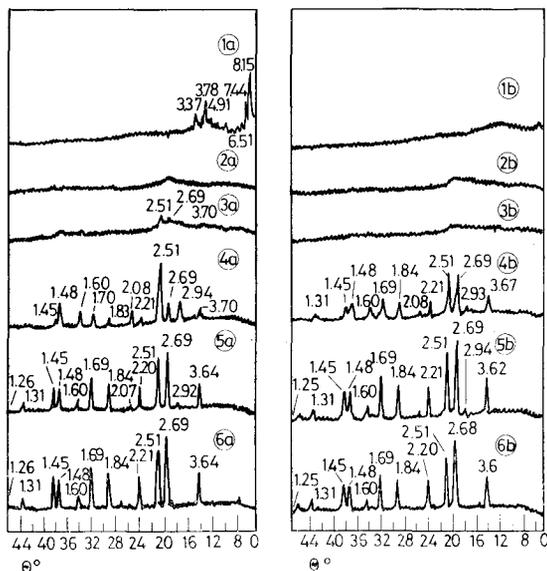


Abb. 1. Röntgenaufnahmen von thermischen Zersetzungsprodukte des Eisen(III)-akrylats (a) und Eisen(III)-polyakrylats (b)

Die Meßergebnisse wurden in Diagrammen aufgetragen, welche die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Magnetfeldstärke veranschaulichen. Die Untersuchung der spezifischen Magnetisierung wurde in einem Magnetfeld der Stärke von 7000 Oe durchgeführt. In diesem Magnetisierungsfeld wiesen alle geprüften Proben den Sättigungszustand auf.

Bei der röntgenographischen Analyse wurde die diffraktometrische Methode bei Anwendung des Apparats Typ TUR-M-61 durchgeführt. Man bediente sich einer Röntgenlampe mit Kobalt-Antikathode (Co K_α).

Den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt stellten wir mit der Verbrennungsmethode in Sauerstoff mit Hilfe eines Elementaranalysegeräts fest. Die Meßungengenauigkeit betrug $\pm 0.3\%$. Die Eisenmenge in den erhaltenen Pyrolyseprodukten wurde kolorimetrisch durch Komplexbildung Fe^{3+} mit Sulfosalizylsäure bestimmt. Die Proben wurden in 15%-iger Salzsäure aufgelöst und die entstandene Lösung bis $\text{pH} = 2$ mit Ammoniak versetzt. Die kolorimetrischen Messungen wurden unter Anwendung eines Filters von max. 4960 Å durchgeführt.

Ergebnisse

Prüfungen der Grammsuszeptibilität in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke (Abb. 2) wiesen paramagnetische Eigenschaften des Eisen(III)-akrylats auf, dessen Suszeptibilität bei Raumtemperatur $11.2 \cdot 10^{-6}$ betrug, und die von der Magnetfeldstärke unabhängig war.

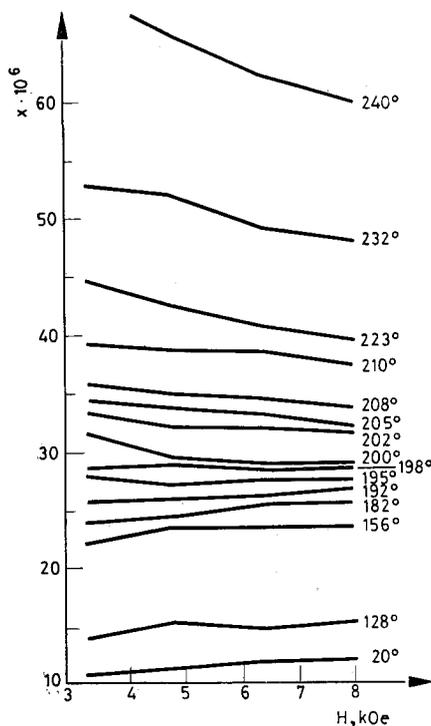


Abb. 2. Magnetische Suszeptibilität von Zersetzungsprodukten des Eisen(III)-akrylats

Die durch Erwärmung des Eisen(III)-akrylats bei Temperaturen unter 200° dargestellten Präparate wiesen im Bereich der Genauigkeit keine Suszeptibilitätsabhängigkeit von der Magnetfeldstärke auf. Der festgestellte Suszeptibilitätsanstieg konnte daher nicht durch die ferromagnetischen Phasen bedingt sein, sondern mußte durch andere, unter diesen Bedingungen auftretende Reaktionen verursacht worden sein, z. B. Dehydration, Oxydation oder teilweise Zersetzung.

In den bei Temperaturen von 200° und darüber aus Eisen(III)-akrylat entstandenen Substanzen trat beim Anstieg der Magnetfeldstärke ein immer deutlicherer Suszeptibilitätsabfall auf. Dies deutet auf die Entstehung einer ferromagnetischen Phase hin. Die Zersetzungsprodukte von Eisen(III)-akrylat, welche bei Tempera-

turen über 270° entstanden, besitzen so große magnetische Suszeptibilität, daß die geprüften Proben vom Pohlschuh des Elektromagnets angezogen wurden. Eine Ausführung von Vergleichsmessungen der magnetischen Suszeptibilität im angeführten Magnetfeldstärkebereich war daher nicht möglich.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, ist die magnetische Suszeptibilität des Eisen(III)-polyakrylats wesentlich niedriger als beim Eisen(III)-akrylat, sie beträgt $6.5 \cdot 10^{-6}$.

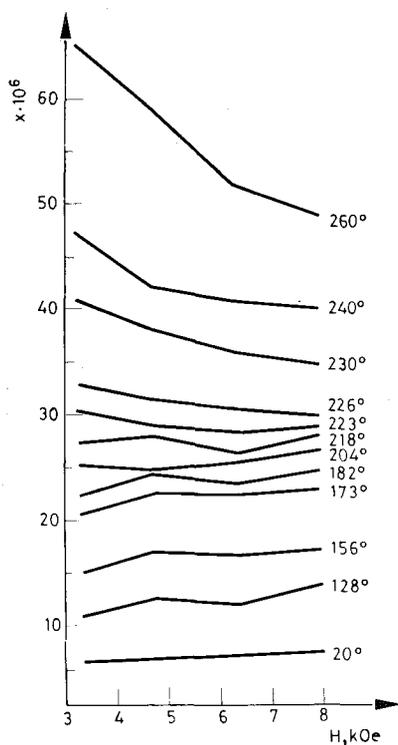


Abb. 3. Magnetische Suszeptibilität von Zersetzungsprodukten des Eisen(III)-polyakrylats

Der Verlauf der übrigen Kurven ist dem Kurvenverlauf bei den unter den gleichen Bedingungen erhaltenen Präparate aus Eisen(III)-akrylat sehr ähnlich. Es besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied: die ersten Anzeichen einer ferromagnetischen Phasenentstehung, nämlich ein Abfall der magnetischen Suszeptibilitätskurve tritt bei der Zersetzung des Eisen(III)-polyakrylats bei höherer Temperatur als bei der Zersetzung von Eisen(III)-akrylat ein, nämlich bei 223°. Daraus geht hervor, daß Eisen(III)-polyakrylat einen höheren thermischen Widerstand besitzt als Eisenakrylat. Die Ergebnisse der chemischen Analyse (siehe Tabelle 2) haben dies bestätigt. Der schnelle Abfall des Kohlenstoff und Wasserstoffgehaltes ließ erkennen, daß der thermische Zersetzungsprozeß beim Eisen(III)-akrylat vorwie-

Tabelle 2

Kohlenstoff, Wasserstoff- und Eisengehalt der Zersetzungsprodukte von Eisen(III)-akrylat und Eisen(III)-polyakrylat

Eisen(III)-akrylat				Eisen(III)-polyakrylat			
Temperatur, °	C %	H %	Fe %	Temperatur, °	C %	H %	Fe %
20	36.22	3.58	19.02	20	37.71	3.84	18.76
128	36.47	3.61	19.92	128	37.63	3.71	19.02
156	36.04	3.52	20.12	156	37.41	3.67	19.82
182	35.62	3.47	21.19	173	37.53	3.66	20.38
192	35.23	3.12	22.03	182	38.28	3.46	19.91
195	34.45	3.06	24.52	204	38.52	3.52	20.56
198	33.92	2.95	25.17	218	39.08	3.39	20.12
200	32.52	2.78	27.81	223	39.65	3.27	20.93
202	28.68	2.57	31.93	226	38.37	3.40	21.18
205	22.23	2.33	38.82	230	38.02	3.22	22.38
210	13.41	1.23	48.13	240	34.72	3.07	28.15
223	9.01	1.05	54.40	250	26.51	2.43	36.12
232	8.45	0.77	55.38	260	20.15	2.23	43.76
240	6.15	0.67	58.12	300	11.85	1.69	55.94
250	4.88	0.48	59.66	320	7.12	1.12	58.89
300	3.98	0.47	61.19	340	6.03	1.32	61.01
320	2.05	0.35	63.62	360	4.85	0.96	61.23
360	1.82	0.19	66.42	380	4.16	1.08	61.51
400	1.19	0.20	67.19	420	3.05	0.63	65.76
420	1.02	0.11	67.59	460	2.95	0.74	66.82
460	0.95	0.05	68.13	480	1.05	0.17	68.50
500	0.60	—	68.50	500	1.01	—	69.56
550	0.58	—	69.13	550	0.86	—	69.49
600	0.48	—	69.30	600	0.51	—	70.48

gend im Temperaturbereich von 200–210° eintrat. Beim Eisen(III)-polyakrylat war dies erst bei Temperaturen über 230° der Fall. Änderungen in der chemischen Zusammensetzung von Zersetzungsprodukten, die bei Temperaturen über 300° entstanden, gingen langsamer vor sich und führten zu einer vollkommenen Elimination des Sauerstoffs und einer Verringerung des Kohlenstoffgehalts bis auf ca. 0.5%. Die Eisenmenge der aus Eisen(III)-akrylat und Eisen(III)-polyakrylat bei einer Temperatur von 600° dargestellten Präparate ähnelt sehr der stöchiometrischen Zusammensetzung von Fe_2O_3 (69.94% Fe).

Der Prozeß des ferromagnetischen Phasenanstiegs in Pyrolyseprodukten, die bei Temperaturen über 250° entstanden, wurde durch Messungen der spezifischen Magnetisierung festgestellt. Die Kurven der spezifischen Magnetisierung als Funktion der Entstehungstemperatur der Präparate (Abb. 4) veranschaulichen trotz ihres ähnlichen Verlaufs gewisse sehr wesentliche Unterschiede. Im Temperaturbereich von 300–400° hat der schnelle Anstieg der spezifischen Magnetisierungskurve von Eisen(III)-akrylat einen fast linearen Verlauf. Der Magnetisierungs-

anstieg der Eisen(III)-polyakrylatproben verläuft bis 360° dagegen verhältnismäßig langsam und erst oberhalb dieser Temperatur steigt die Kurve plötzlich steil an. Ein Maximum der spezifischen Magnetisierung von Zersetzungsprodukten des Eisen(III)-akrylats tritt bei höherer Temperatur ein (440°) und besitzt einen größeren Wert $\left(40.20 \frac{\text{Gs} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}\right)$ als der Präparate, die aus Eisen(III)-polyakrylat entstanden sind, und deren Maximum bei 420° $34.20 \frac{\text{Gs} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$ beträgt.

Die Analyse des Röntgenspektrums ließ keine Anwesenheit von kristallinen Phasen in den, bei Temperaturen bis 300° entstandenen Pyrolyseprodukten erkennen (Diffraktogramm 2a und 2b). Eine Entstehung dieser Phasen war erst bei 320°

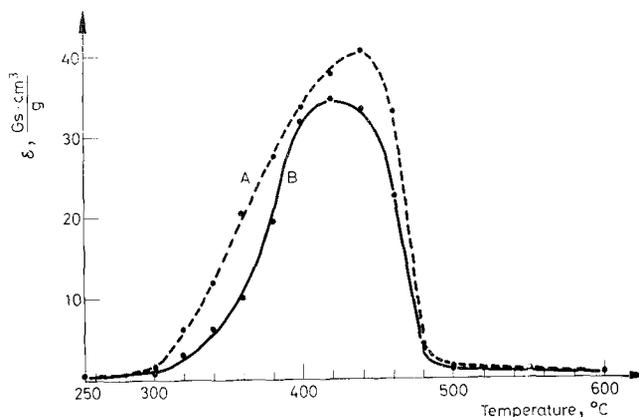


Abb. 4. Magnetisierungskurven von Zersetzungsprodukten des Eisen(III)-akrylats (A) und Eisen(III)-polyakrylats (B)

sichtbar (Diffraktogramm 3a und 3b), und dies vor allem bei dem aus Eisen(III)-akrylat dargestellten Präparat. Obwohl die Peaks in diesem Diffraktogramm verhältnismäßig niedrig und unscharf sind, kann man annähernd drei Netzebenenabstände erkennen: 3.70 Å, 2.69 Å und 2.51 Å. Diese Linien können sowohl auf die Anwesenheit von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als auch auf die von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hinweisen.

Wie die röntgenographischen Spektren in den Diffraktogrammen 4a und 4b zeigen, besitzen die bei 360° entstandenen Zersetzungsprodukte eine bereits gut entwickelte kristalline Struktur. Die Reflexanordnung im Diffraktogramm des Eisen(III)-akrylats weist zweifellos auf die Anwesenheit von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hin, bei dem ebenfalls die Modifikation $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ auftritt. Ihr Gehalt im Pyrolyseprodukt des Eisen(III)-polyakrylats, entstanden bei der gleichen Temperatur, ist höher. Ein Beweis dafür ist die recht bemerkenswerte Höhe der Linie 2.69 im Diffraktogramm 4b.

Aus der röntgenographischen Analyse geht hervor, daß der in Abb. 4 sichtbare und im Temperaturbereich von 450–480° eintretende plötzliche Abfall der spezifischen Magnetisierung der Präparate durch Umwandlung der nicht stabilen Struktur des γ -Fe₂O₃ in eine stabilere Struktur des α -Fe₂O₃ hervorgerufen wurde. Die Diffraktogramme 5a und 5b der bei einer Temperatur von 460° entstandenen Pyrolyseprodukte veranschaulichen, daß die Phase α -Fe₂O₃ dominiert. Von der zweifellosen Anwesenheit von γ -Fe₂O₃ zeugen die Peaks bei 2.92 und 2.07 (Ebene 220 und 400 der Spinellstruktur). Solche Spitzen treten in den Diffraktogrammen 6a und 6b der in Temperaturen 500° und darüber entstandenen Präparate nicht mehr auf. Aus der Linienverteilung dieser Diffraktogramme geht hervor, daß die einzige anwesende kristalline Phase dem α -Fe₂O₃ zugehört.

Die angeführten Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß die Konstitution der Ausgangssubstanzen einen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Entstehung und des Verschwindens von ferromagnetischen Phasen und auf die magnetischen Eigenschaften der erhaltenen Pyrolyseprodukte ausübt. Die spezifische Magnetisierung der erhaltenen Präparate ist nicht hoch genug, um sie unmittelbar zur Registrierung von magnetischen Impulsen ausnutzen zu können. Wenn man berücksichtigt, daß das Ziel der vorliegenden Arbeit nicht die Herstellung von Substanzen mit maximalen Parametern war, sondern neuen Erkenntnissen dienen sollte und mit erstmalig dargestellten Ausgangspräparaten durchgeführt wurde, darf man annehmen, daß bei einer optimalen Wahl entsprechender Zersetzungsbedingungen die Möglichkeit besteht, Stoffe mit wesentlich höherer spezifischer Magnetisierung zu gewinnen.

References

1. I. I. ELIASBERG, Trudi V.H.I.I.Z., 6 (1959) 89.
2. A. S. EUSUROVICH, Trudi V.H.I.I.Z., 7 (1969) 80.
3. W. WOLSKI und A. KWIAKOWSKI, Przem. Chem., 44 (1965) 561.
4. K. IWASE, T. TAKADA und T. HAGASCHI, Powder Metallurgy, New York, London (1963).
5. R. DERIEUX und A. PENELOUX, Bull. Soc. Chim., 8 (1969) 2675.

RÉSUMÉ — On décrit les méthodes de préparation ainsi que quelques propriétés physico-chimiques de l'acrylate de fer(III) et du polyacrylate de fer(III). Chauffés dans l'air, ces deux composés subissent entre 120 et 600° des transformations dues à la transformation ferromagnétique de l'oxyde de fer (γ -Fe₂O₃) entre 320 et 460° et à celle de α -Fe₂O₃ à plus haute température. Dans le cas de l'acrylate de fer(III) le produit obtenu est mis en évidence par un maximum d'alimentation spécifique à 440°. Celui-ci s'observe à 420° dans le cas du polyacrylate de fer(III).

ZUSAMMENFASSUNG — In diesem Beitrag wurden die Darstellungsmethode von Eisen(III)-akrylat und Eisen(III)-polyakrylat sowie die grundsätzlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften derselben beschrieben. Die genannten Verbindungen wurden bei freiem Luftzutritt

im Temperaturbereich von 120–600° erwärmt. Zwecks Identifizierung der in den Pyrolyseprodukten auftretenden ferromagnetischen Phasen, wurden Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität, der spezifischen Magnetisierung und der chemischen Zusammensetzung durchgeführt. Auch wurde die röntgenographische Analyse angewandt. In Präparaten die bei Temperaturen von 320–460° dargestellt wurden, konnte die Anwesenheit von γ -Fe₂O₃ festgestellt werden. Ein maximaler Gehalt dieser Phase trat im Temperaturbereich von 420–440° auf.

Резюме — Были описаны методы получения и некоторые физико-химические свойства акрилата — и полиакрилата железа (III). Эти два соединения в атмосфере воздуха в интервале температур 120–600° подвергаются превращениям с образованием ферромагнитной модификации окиси железа (γ -Fe₂O₃) в области температур 320–460°. При более высоких температурах образуется α -Fe₂O₃. В случае акрилата железа (III) максимум удельного намагничивания полученного продукта достигается при 440°, в то время как для соединения полученного из полиакрилата железа (III) — при 420°.