

MAGNETIT IN 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 30. April, 1976)

The processes of thermal decomposition of iron(III) acrylate and iron(III) polyacrylate have been studied by analytical, magnetic and X-ray methods. For thermal decomposition in the absence of air, ferromagnetic properties are observed at 224° in the case of iron(III) acrylate, whereas in the decomposition products of iron(III) polyacrylate traces of a ferromagnetic phase can be detected only at temperatures >240°. An abrupt rise of magnetization occurs at 300–340° for iron(III) acrylate and at 300–440° for iron(III) polyacrylate. According to X-ray investigations the phase responsible for the ferromagnetic properties is magnetite. At >500° the magnetite is contaminated with α -Fe. The same contamination occurs in the iron(III) polyacrylate products, but the decomposition temperature required must be >600°.

In den letzten Jahren wurden viele Arbeiten über die Darstellung von Magnetit durch thermische Zersetzung von organischen Eisensalzen, vor allem Oxalat und Eisen(III)-formiat, veröffentlicht [1–4]. Der thermische Zersetzungsprozeß wurde auf zweierlei Weise durchgeführt: bei begrenztem Luftzutritt und unter sauerstofffreien Bedingungen. Die größte Schwierigkeit bei der Durchführung der ersten Methode besteht in der richtigen Luftzufuhr. Bei zu viel Sauerstoff entsteht anstatt Magnetit Maghämrit oder Hämatit. Sauerstoffmangel bewirkt eine Reduktion des Eisen(II) zu α -Fe. Diese letztere Möglichkeit besteht auch bei einem Zersetzungsprozeß in sauerstofffreien Bedingungen.

Beide Durchführungen der Zersetzungsreaktion erzeugen Gasprodukte, die reduzierende Eigenschaften besitzen. Es schien daher sehr interessant zu sein, anstatt des bisher angewandten Eisen(II)-Salzes, das Verhalten von dreiwertigem Eisensalz unter diesem Verhältnissen zu untersuchen.

In unserer früheren Veröffentlichung [5] wurde die Bildung des γ -Fe₂O₃ im Verlauf der thermischen Zersetzung der von uns erhaltenen neuen Verbindungen des Eisen(III)-akrylats und Eisen(III)-polyakrylat bei freiem Luftzutritt beschrieben. Die zur Darstellung dieser Präparate notwendigen Methoden wurden dort ausführlich beschrieben. Deshalb möchten wir hier nur kurz an die grundlegenden Stufen erinnern. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist vielmehr die Interpretation der Ergebnisse der Untersuchung der thermischen Zersetzungsprodukte dieser Präparate unter sauerstofffreien Bedingungen, welche die Bildung von Magnetit anstatt von γ -Fe₂O₃ fördern.

Wie aus den früher durchgeführten Vorprüfungen hervorgeht, besitzen die Sub-

stanzen grundsätzlich die gleiche chemische Zusammensetzung, unterscheiden sich jedoch sehr in ihrer kristallinen Struktur und ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften. Diese Faktoren können einen Einfluß auf den Verlauf des thermischen Zersetzungsprozesses und auf die Eigenschaften der erhaltenen Pyrolyseprodukte haben [6].

Experimenteller Teil

Sowohl Eisen(III)-akrylat als auch Eisen(III)-polyakrylat wurde aus Akrylsäure dargestellt. Als Zwischenprodukt diente Natriumakrylat. Aus dieser sauren Salzlösung wurde durch Einwirkung von Eisen(III)-chlorid der rosafarbene Niederschlag des Eisen(III)-akrylats gefällt. Um Eisen(III)-polyakrylat zu erhalten, wurde vorerst eine Polymerisation von Natriumakrylat in wäßriger Lösung durch Zugabe von Ammoniumperoxydisulfat durchgeführt. Die erhaltene Natriumakrylatlösung wurde mit 10%-iger FeCl_3 -Lösung versetzt. Der hellbraune Niederschlag wurde auf einem Filter mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium getrocknet.

Die thermische Zersetzung der untersuchten Präparate wurde in einer hermetischen mit einem Sicherheitsventil versehenen Stahlkammer durchgeführt. Aus dieser Kammer wurde die Luft bis zu einem Druck von 0.3 mm Hg herausgepumpt. Anschließend wurde das Luftzufuhrventil geschlossen und die Kammer in den Trockenschrank bzw. bei höheren Temperaturen in den Muffelofen gestellt. Nach Erreichen der notwendigen Temperatur wurde dieselbe 6 Std. lang aufrechterhalten. Der Bereich der Erwärmungstemperatur betrug 120–600°.

Um feststellen zu können, bei welcher Temperatur ferromagnetische Phasen in den geprüften Substanzen entstehen, wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. Diese Methode erwies sich als die genaueste und gestattete die Prüfung des Gehaltanstiegs von ferromagnetischen Verbindungen im Anfangsstadium der Zersetzung von Eisen(III)-akrylat und Eisen(III)-polyakrylat. Die Messungen wurden auf der Gouyschen Waage bei wechselnder Magnetfeldstärke von 3–8 kOe durchgeführt. Die erhaltenen Meßergebnisse wurden, in Diagramme eingetragen, welche die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Magnetfeldstärke darstellen.

Bei stark magnetischen Präparaten, deren Suszeptibilität nicht erfaßt werden konnte, da die Polschuhe die Proben anzogen, wurde der Gehalt von ferromagnetischen Phasen durch Messung der spezifischen Magnetisierung durchgeführt. Bei der angewandten Magnetfeldstärke von 7 kOe konnte bei allen geprüften Proben der Sättigungszustand festgestellt werden.

Es wurde auch eine chemische Analyse der Ausgangsverbindungen und der Pyrolyseprodukte durchgeführt. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt konnte durch Elementaranalyse und mittels der Verbrennungsmethode in Sauerstoff mit einer Genauigkeit von $\pm 0.3\%$ bestimmt werden. Der Gehalt an zwei und dreiwertigem Eisen wurde kolorimetrisch mit Hilfe von Sulfosalizylsäure als Komplexbildner geprüft. Präparate, die bei Temperaturen bis 300° entstanden, wurden in

15%-iger HCl gelöst. Bei höheren Temperaturen entstandene Pyrolyseprodukte ließen sich ohne vorheriges Oxydieren nicht lösen. Daher mußte in diesen Proben auf eine Bestimmung des Eisen(II) verzichtet werden. Der Eisen(III)-Gehalt wurde durch kolorimetrische Messungen stark saurer Lösungen (pH = 2) bestimmt. Die Bestimmung des Gesamteisengehalts konnte durch Untersuchungen in alkalischen Lösungen (pH = 10) durchgeführt werden. Aus dem Unterschied dieser beiden Meßergebnisse wurde die Menge des Eisen(II) berechnet.

Die kristalline Struktur von Eisen(III)-akrylat und Eisen(III)-polyakrylat sowie der Produkte ihrer thermischen Zersetzung wurde mit Hilfe der röntgenographischen Methode untersucht. Dazu diente ein Apparat vom Typ TUR-M-61 mit einer Röntgenlampe mit Kobalt-Antikathode.

Ergebnisse

Die erhaltenen Meßergebnisse der magnetischen Suszeptibilität wurden in Abb. 1 und 2 als Funktion der Magnetfeldstärke dargestellt. Aus der Verlauf der

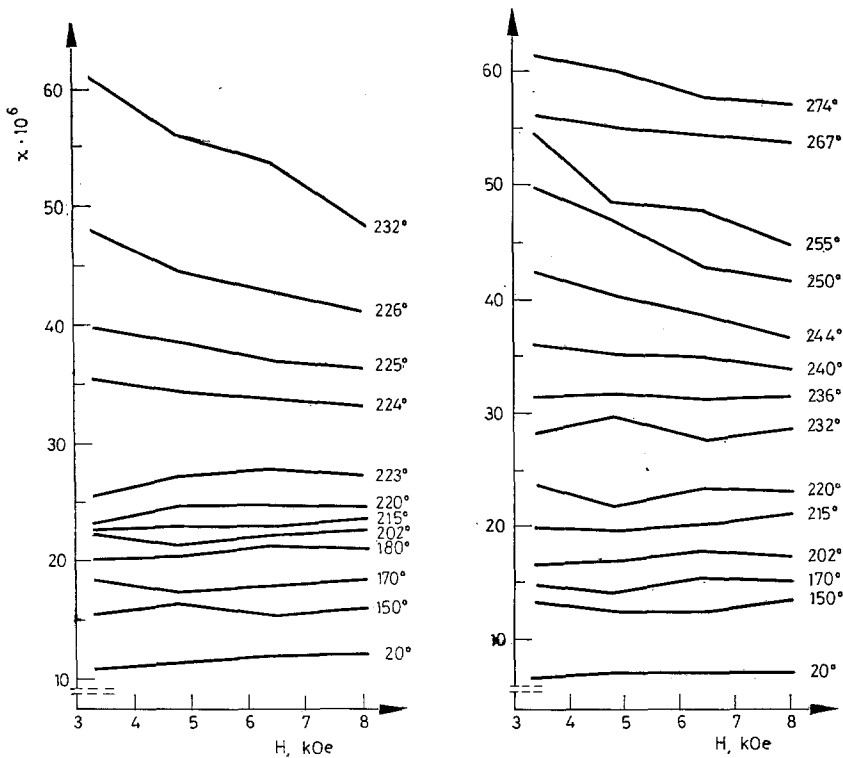


Abb. 1. Magnetische Suszeptibilität ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) von Zersetzungsprodukten des Eisen(III)-akrylate in Abhängigkeit von der Feldstärke

Abb. 2. Magnetische Suszeptibilität ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) von Zersetzungsprodukten des Eisen(III)-polyakrylats in Abhängigkeit von Feldstärke

entsprechenden Kurven geht hervor, daß Eisen(III)-akrylat und Eisen(III)-polyakrylat paramagnetische Stoffe sind, wobei die Suszeptibilität des ersteren deutlich höher ist. Der in Abb. 1 sichtbare Kurvenanstieg der magnetischen Suszeptibilität von Eisenakrylatpräparaten die bei 224° und bei höheren Temperaturen erhalten wurden, sprechen dafür, daß in diesem Temperaturbereich bereits die ersten Spuren ferromagnetischer Phasen auftreten. Bei Zersetzungsprodukten des Eisen(III)-polyakrylats treten die ferromagnetischen Eigenschaften erst bei höheren Temperaturen auf, und zwar bei 240° (Abb. 2). Dieses Ergebnis ist zweifellos von der höheren thermischen Widerstandsfähigkeit des Eisen(III)-polyakrylats abhängig, was auch durch die Ergebnisse der chemischen Analyse bestätigt werden konnte (siehe Tabelle 1). Der von einem Zersetzungsprozeß zeugende schnelle Wasserstoffverlust beginnt im Eisen(III)-akrylat bei einer Temperatur von ca. 230°, bei Eisen(III)-polyakrylat erst oberhalb von 270°. Die Gegenwart von Eisen(II)

Tabelle 1

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

Eisen(III)-akrylat					Eisen(III)-polyakrylat				
Temperatur, °C	C, %	H, %	Fe ²⁺ , %	Gesamt-Eisen, %	Temperatur, °C	C, %	H, %	Fe ²⁺ , %	Gesamt-Eisen, %
20	36.22	3.58	19.72	19.61	20	37.71	3.84	18.76	18.29
150	36.95	3.37	19.57	20.03	150	37.42	3.68	19.28	19.05
170	37.89	3.46	20.01	19.48	170	37.65	3.77	19.35	19.48
180	36.56	3.33	19.87	20.85	202	37.81	3.68	19.01	19.32
202	37.18	3.41	19.64	19.52	215	37.62	3.58	19.23	18.93
215	38.13	3.36	19.17	19.81	220	37.92	3.47	19.43	19.23
220	38.56	3.27	20.11	20.37	232	38.53	3.51	18.93	19.52
223	38.14	3.19	21.02	21.16	236	38.10	3.34	19.32	19.82
224	38.02	3.20	21.96	22.23	240	39.05	3.25	20.19	20.45
225	37.19	3.14	24.12	24.51	244	39.22	3.26	20.41	20.82
226	36.68	3.13	24.92	25.76	248	39.62	3.19	20.73	20.24
232	34.98	3.03	26.48	28.11	250	39.02	3.18	20.64	20.87
250	34.18	2.64	26.01	29.80	255	38.41	3.12	19.92	22.15
280	33.64	2.25	20.67	31.74	267	37.21	3.05	19.59	23.31
300	30.64	2.02	15.35	33.14	274	36.30	3.06	18.19	25.82
340	26.47	1.39	—	48.93	300	35.41	2.24	15.12	29.68
360	26.05	1.10	—	50.04	320	33.03	2.37	—	34.15
380	26.51	0.74	—	49.69	360	31.67	1.42	—	40.52
400	26.48	0.62	—	50.12	380	30.35	0.91	—	47.49
420	26.02	0.32	—	52.80	420	30.43	0.59	—	48.36
460	24.14	0.18	—	53.92	460	29.98	0.42	—	48.65
500	24.06	0.09	—	55.05	500	30.41	0.33	—	49.09
600	24.95	0.07	—	55.25	550	30.02	0.23	—	48.82
					600	30.82	0.11	—	49.02

in Präparaten aus Eisen(III)-akrylat zeigte sich bei 232°, im Eisen(III)-polyakrylat dagegen erst bei 255°. In diesem Temperaturbereich tritt ebenfalls eine wesentliche Verminderung des Kohlenstoffgehalts auf. Sein Gehalt an Pyrolyseprodukten, die bei 600° entstanden, ist jedoch auch weiterhin sehr hoch.

Die Konstitution der Ausgangssubstanzen beeinflusst nicht nur die thermische Widerstandsfähigkeit und die Entstehungstemperatur von ferromagnetischen Phasen, sondern auch den weiteren Verlauf dieses Prozesses. Dies geht deutlich aus den Messergebnissen der spezifischen Magnetisierung hervor. In den Pyrolyseprodukten des Eisen(III)-akrylat bei Temperaturen von 300–340° tritt, wie die Kurven der Abb. 3 zeigen, ein steiler Anstieg des Gehalts an ferromagnetischer

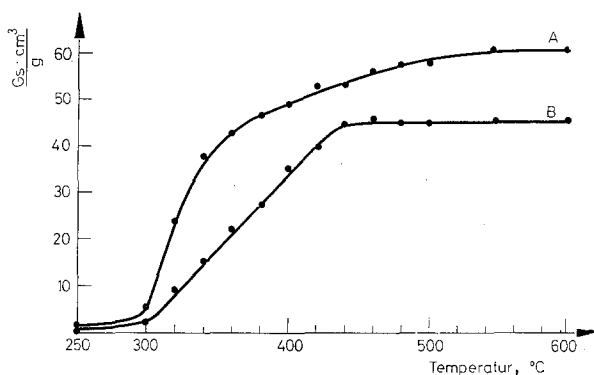


Abb. 3. Spezifische Magnetisierung $\left(\frac{\text{Gs}\cdot\text{cm}^3}{\text{g}}\right)$ der Zersetzungsprodukte von Eisen(III)-akrylat (A) und Eisen (III)-polyakrylat (B)

Phase auf. Änderungen der spezifischen Magnetisierung bei höheren Temperaturen verlaufen wesentlich langsamer. Die Kurve der spezifischen Magnetisierung für Präparate, die aus Eisen(III)-polyakrylat entstanden, weist einen Anstieg bei etwas höheren Temperaturen auf. Ihr Verlauf im Bereich von 300–440° ist fast linear. Oberhalb dieser Temperatur unterliegt die Magnetisierung der Pyrolyseprodukte keinen nennenswerten Änderungen. Präparate, die aus Eisen(III)-akrylat entstanden, besitzen eine höhere maximale spezifische Magnetisierung $\left(61.02 \frac{\text{Gs}\cdot\text{cm}^3}{\text{g}}\right)$

als Zersetzungsprodukte des Eisen(III)-polyakrylats $\left(46.07 \frac{\text{Gs}\cdot\text{cm}^3}{\text{g}}\right)$. Aus den in Abb. 4 dargestellten Diffractogrammen 1a und 1b geht hervor, daß das Ausgangspräparat des Eisen(III)-akrylats eine kristalline Struktur besitzt, und daß das Eisen(III)-polyakrylat amorph ist. In Zersetzungsprodukten von Eisen(III)-akrylat und Eisen(III)-polyakrylat, die bei Temperaturen bis 300° entstanden, wurde keine Anwesenheit von kristallinen Phasen festgestellt (Diffraktogramme

2a und 2b). Diese traten erst bei Präparaten auf, die bei 320° erhalten wurden. Bei einem Vergleich der Diffraktogramme 3a und 3b kann festgestellt werden, daß die Zersetzungsprodukte von Eisen(III)-akrylat eine besser ausgebildete kristalline Struktur besitzen, als Präparate, welche unter den gleichen Bedingungen aus Eisen(III)-polyakrylat erhalten wurden. Die in diesen Diffraktogrammen sichtbaren Reflexe sprechen für die Anwesenheit einer Verbindung mit Spinellstruktur. Ein deutlicheres Spektrum der Spinellstruktur tritt in den Diffrakto-

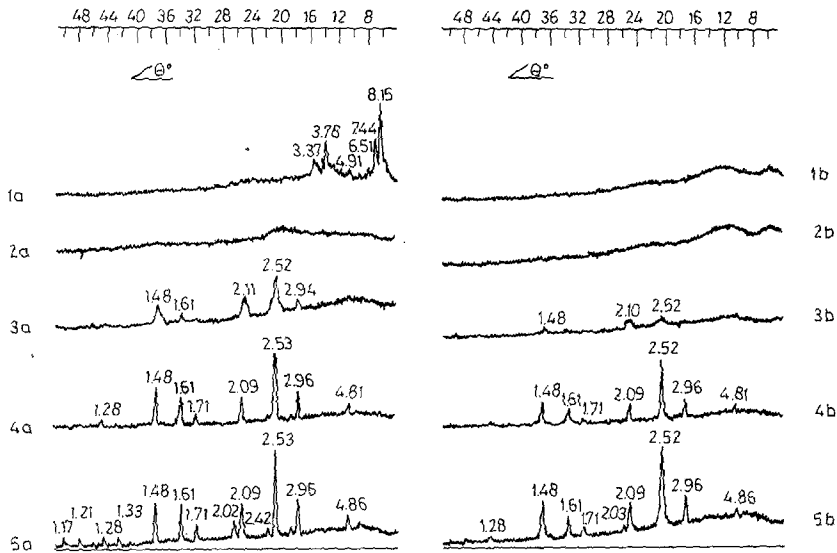


Abb. 4. Diffraktogramme der Zersetzungsprodukte von Eisen(III)-akrylat (a) und Eisen(III)-polyakrylat (b); 1) Ausgangspräparate. 2) 300°; 3) 320°; 4) 360°; 5a) 500° und 5b) 600

grammen (4a und 4b) der bei 360° entstandenen Pyrolyseprodukte auf. Die Bedingungen, unter denen der thermische Zersetzungsprozeß durchgeführt wurde sowie die Meßergebnisse der spezifischen Magnetisierung und die chemische Analyse, weisen darauf hin, daß die magnetischen Eigenschaften der entstandenen Pyrolyseprodukte durch die Anwesenheit von Magnetit hervorgerufen wurden.

Die Diffraktogramme der aus Eisen(III)-akrylat bei 500° und bei höheren Temperaturen erhaltenen Präparate weisen Spuren einer zweiten kristallinen Phase auf, und zwar α -Fe. Dafür spricht die Linie $d = 2.02 \text{ \AA}$. Diese Linie tritt auch im Diffraktogramm des aus Eisen(III)-polyakrylat erst bei 600° entstandenen Präparate auf.

Die angeführten Untersuchungsergebnisse weisen darauf hin, daß die Konstitution der Ausgangssubstanzen einen wesentlichen Einfluß nicht nur auf den Reaktionsverlauf der Pyrolyse in sauerstofffreiem Medium, sondern auch den

Prozeß der unter diesen Verhältnissen sich bildenden Ferromagnetischen Phasen, auf die magnetischen Eigenschaften der erhaltenen Präparate und auf ihre chemische Zusammensetzung ausüben.

Literatur

1. J. J. ELIASBERG, *Trudi V.H.I.I.Z.*, 7 (1960) 89.
2. A. S. EUSUROVICH, *Trudi V.H.I.I.Z.*, 7 (1969) 80.
3. C. MALARD, *Compt. Rend.*, 262 (1966) 480.
4. W. WOLSKI und A. KWIATKOWSKI, *Przemysl Chem.*, 46 (1967) 407.
5. W. WOLSKI und T. TALARCZYK, *J. Thermal Anal.*, 8 (1975) 491.
6. K. IWASE, T. TAKADA und T. HAGASCHI, *Powder Metallurgy New York, London*, 1963.

RÉSUMÉ — On a étudié la décomposition thermique de l'acrylate de fer(III) et du polyacrylate de fer(III) par des méthodes analytiques, par mesures magnétiques et par diffraction des rayons X. En l'absence d'air, on observe des propriétés ferromagnétiques à 224° dans le cas de l'acrylate de fer(III) tandis que des traces de la phase ferromagnétique ne peuvent être observées qu'au-dessus de 240° dans le cas du polyacrylate de fer(III). Une brusque augmentation de la magnétisation se produit entre 300 et 340° avec l'acrylate de fer(III) et entre 300 et 440° avec le polyacrylate de fer(III). L'examen aux rayons X montre que la phase responsable des propriétés ferromagnétiques est la magnétite. Aux températures supérieures à 500°, la magnétite est contaminée par le fer- α . La présence de fer- α est également observée dans le cas du polyacrylate de fer(III) mais la température de décomposition nécessaire est alors supérieure à 600°.

ZUSAMMENFASSUNG — Der thermische Zersetzungsprozeß von Eisen(III)akrylat und Eisen(II)polyakrylat wurde mittels analytischer, magnetischer und Röntgenverfahren untersucht. Erfolgt die Zersetzung ohne Luft, so treten ferromagnetische Eigenschaften bei Eisen(III)akrylat bei 224° auf, während bei Zersetzungsprodukten des Eisen(III)-polyakrylats Spuren der ferromagnetischen Phase nur bei Temperaturen >240° nachgewiesen werden können. Ein plötzlicher Anstieg der Magnetisierung tritt im Falle von Eisen(III)akrylat im Temperaturbereich von 300 bis 350° und beim Eisen(III)-polyakrylat zwischen 300 und 440° auf. Aufgrund der Röntgenuntersuchung ist Magnetit für die ferromagnetischen Eigenschaften verantwortlich. Bei Temperaturen über 500° ist Magnetit mit α -Fe kontaminiert. Dieselbe Verunreinigung tritt auch bei Eisen(III)-polyakrylatprodukten auf, doch ist hierfür eine Zersetzungstemperatur >600° erforderlich.

Резюме — Изучен аналитическими, магнитными методами и методом дифракции рентгеновых лучей процесс термического разложения акрилата- и полиакрилата железа (III). Если процесс приводится в безвоздушной атмосфере, тогда в случае акрилата железа, появление ферромагнитных свойств наблюдается при 224°, в то время как в продуктах разложения полиакрилата железа, следы ферромагнитной фазы обнаружены только при температуре $\geq 240^\circ$. Резкое увеличение намагничиваемости имеет место в области температур 300—340° и 300—440°, соответственно, для акрилата- и полиакрилата железа. Согласно исследованию с помощью рентгеновских лучей, фазой, ответственной за ферромагнитные свойства, является магнетит. При температуре $\geq 500^\circ$ магнетит загрязнен α -Fe. Эта же самая примесь наблюдается и в продуктах разложения полиакрилата железа, однако, требуемая температура должна быть $> 600^\circ$.