

Reaktionen im festen Zustand. II.

Eine Untersuchung der Bildung von Kupferferrit nach der
HAHNsche Emaniermethode

Von

R. JAGITSCH und A. MASCHIN

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Textfiguren

(Eingegangen am 20. 4. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 28. 4. 1936)

Wie in einer früheren Arbeit¹ gezeigt werden konnte, ist die HAHNsche Emaniermethode geeignet, den Verlauf von Reaktionen im festen Zustand zu verfolgen.

Bei diesem ersten Versuch wurde an SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 Radiothor homogen niedergeschlagen und die Emanationsabgabe der Präparate während einer Erhitzung von Zimmertemperatur bis 1000°C beobachtet. So wurden EV-Temperatur-Diagramme erhalten, welche für die einzelnen Präparate charakteristisch waren.

Die Vermutung, daß ein beigemischtes, inaktives Oxyd — in dem erwähnten Versuch CaO — im Falle einer Wechselwirkung mit dem radioaktiv infizierten Oxyd das typische Diagramm desselben verändern würde, fand volle Bestätigung.

In nachfolgender Arbeit sollte nun ebenso die Bildung von Kupferferrit aus Fe_2O_3 und CuO untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurden Fe_2O_3 und CuO sowohl mit, als auch ohne den Indikator RdTh hergestellt, die charakteristischen EV-Temperatur-Diagramme aufgenommen und dann die Einwirkung von inaktivem CuO auf radioaktives Fe_2O_3 sowie die Einwirkung von inaktivem Fe_2O_3 auf aktives CuO beim Erhitzen aequimolarer Gemische an der Änderung der EV-Kurven studiert.

In dem Temperaturgebiet der Reaktion wurde bei konstanter Temperatur die Reaktion in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer untersucht.

Fe_2O_3 -Diagramm und dessen Änderung bei einer
Wechselwirkung zwischen CuO und Fe_2O_3 .

Aus einer wässerigen Lösung von FeCl_3 und Radiothornitrat wurde Eisenhydroxyd bei Zimmertemperatur mit NH_3 ausgefällt.

¹ R. JAGITSCH, diese Zeitschrift.

Dabei wird erfahrungsgemäß das $RdTh$ an der großen inneren Oberfläche des Eisenpräparates homogen niedergeschlagen. Das Hydroxyd wurde bei $80^{\circ}C$ getrocknet, in der Reibschale pulverisiert und luftfeucht aufbewahrt, bis sich das die Emanation liefernde Folgeprodukt des $RdTh$, nämlich ThorX, welches bei der Eisenfällung nicht mitgerissen wird, aus dem Radiothor nachgebildet hatte (etwa 14 Tage).

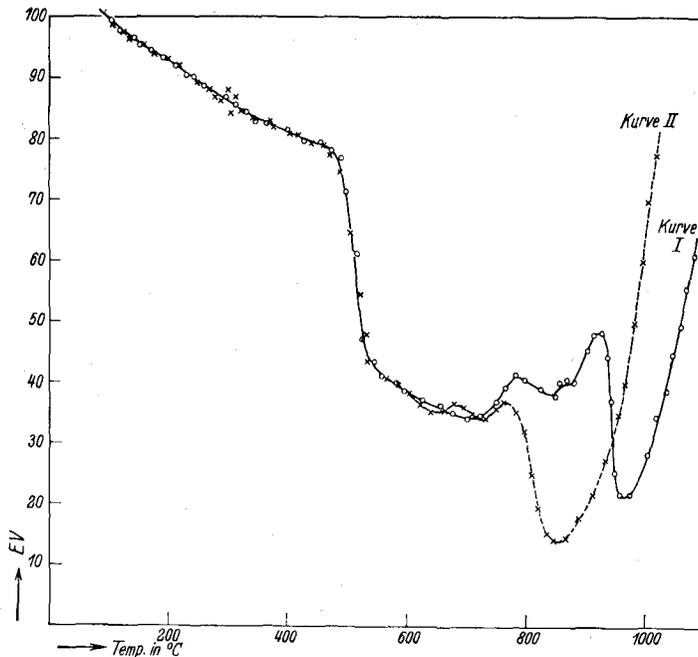


Fig. 1.

Sodann wurde das Eisenpräparat im elektrischen Ofen von Zimmertemperatur stetig bis auf etwa $1000^{\circ}C$ erhitzt, welcher Vorgang 3 Stunden lang dauerte, was einer Temperatursteigerung von etwa $5^{\circ}C$ pro Minute entspricht.

Gleichzeitig wurde während der Erhitzung die jeweils abgegebene Emanationsmenge im α -Elektroskop gemessen.

Die Eisenkurve (Kurve I in Figur 1) zeigt die gewohnte Übereinstimmung mit früher untersuchten Präparaten, mit Ausnahme des Temperaturgebietes von 800 — $900^{\circ}C$, in dem ein beträchtlicher Anstieg und Wiederabfall der Aktivität eine letzte

Ordnung des Fe_2O_3 und Abgabe der letzten Reste chemisch gebundenen Wassers anzeigen.

Dieser Anstieg erfolgt nicht konstant, wie bei sämtlichen früher untersuchten Präparaten, sondern stufenweise.

Worauf diese Verschiedenheit des Präparates zurückzuführen ist, kann vorläufig nicht erklärt werden. Es soll auch in vorliegender Arbeit nicht versucht werden, eine Deutung dieser Erscheinung zu geben, da das Studium der Reaktion durch diese Abweichung nicht beeinträchtigt wird. Die Fe_2O_3 -Kurve ist eben für das vorliegende Präparat charakteristisch.

Die Erhitzungskurve eines Eisenpräparates wurde von O. HAHN² seinerzeit folgendermaßen gedeutet: das EV sinkt, der Schrumpfung des Präparates entsprechend, bis 400°C kontinuierlich ab. Der steilere Abfall von etwa $400\text{--}500^\circ\text{C}$ wird durch das „Verglimmen“ des Eisenoxyds erklärt. Nach einem flachen Kurvenstück steigt das EV bei etwa 800°C wieder an. Der darauf folgende Wiederabfall zeigt einen zweiten Kristallisations- und Ordnungsvorgang an. Der letzte Ast der Erhitzungskurve entspricht einer stark erhöhten Molekularbewegung der Träger-substanz, die der Emanation den Austritt ins Freie erlaubt.

Die Kurve II in Figur 1 zeigt die Veränderung, welche das charakteristische Diagramm des Fe_2O_3 durch Beimischung des inaktiven CuO erfährt. Verwendet wurde Kupferoxyd Merck p. a.

Bis etwa 650°C ist die Kurve des Gemisches von derjenigen des unvermischten Fe_2O_3 nicht zu unterscheiden. Eine geringe Abweichung stellt die Unregelmäßigkeit und die größere Streuung der Meßpunkte bei 300°C dar. Eine nachhaltige Wechselwirkung kann jedoch bei dieser Temperatur noch nicht stattgefunden haben, da der weitere Kurvenverlauf der Mischung der Kurve des reinen Fe_2O_3 völlig gleich ist. Nach etwa 650°C erfolgt nach kurzem Abfall des Emanationsvermögens der Mischung ein Anstieg, der bei 750°C ein Maximum findet.

Während das EV des unvermischten Fe_2O_3 , welches erst nach 720°C ansteigt, nach einigen Unstetigkeiten ein Maximum bei etwa 920°C bildet, fällt die Aktivität des Gemisches nach 750°C bereits steil ab und erreicht einen tiefsten Wert bei 850°C .

In einem Temperaturbereich, wo bei dem unvermischten Fe_2O_3 der letzte Ordnungsvorgang noch nicht beendet ist (925°C),

² O. HAHN und V. SENFTNER, Z. physik. Chem. (A) 170 (1934) 191.

durchläuft die Kurve des Gemisches bereits den der starken Molekularbewegung oberhalb des halben absoluten Schmp. entsprechenden letzten Ast.

Die Einwirkung beginnt demnach bei etwa 650° C. Dabei kommt es bereits bei dieser tiefen Temperatur nach kurzem Aktivitätsabfall zu einer Dispersitätserhöhung, die bei etwa 750° C ihren höchsten Punkt erreicht. Dann erfolgt eine rasche Ordnung des Reaktionsproduktes, verbunden mit einer starken Oberflächenverkleinerung. Bei 850° C liegt bereits kristallisierter Kupferferrit vor.

CuO-Diagramm und dessen Änderung bei einer Wechselwirkung zwischen CuO und Fe₂O₃.

Kupferoxyd Merck p. a. wurde in einer Lösung von Radiothor-Nitrat in destilliertem Wasser suspendiert und einige Zeit gerührt. Dann wurde die Suspension, welche durch geringe Mengen HNO₃ schwach sauer reagierte, mit NH₃ neutralisiert. Wie es sich zeigte, schlug sich der radioaktive Indikator dabei auf dem Kupferoxyd nieder. Das Präparat wurde abgesaugt, bei 80° C getrocknet und bis zur Untersuchung luftfeucht aufbewahrt.

Kurve I in Figur 2 (Meßpunkte: o) zeigt das Verhalten des CuO beim Erhitzen. Das Emaniervermögen nimmt allmählich ab. Die Unstetigkeiten in der Abnahme mit einem kurzen Wiederanstieg bei 250—300° C wurden bei der Untersuchung neuer Proben des Präparates stets wieder erhalten. Ab 600° C erfolgt der steile Anstieg des EV, wie er bei Fe₂O₃ ab etwa 1000° C, bei Al₂O₃ nach 1050° C oder bei noch höheren Temperaturen beobachtet wurde. Die Temperatur ist bereits über den halben absoluten Schmp. des CuO gestiegen, und die Trägermoleküle befinden sich in einem Zustande erhöhter thermischer Schwingungen.

Kurve II in Figur 2 (Meßpunkte: x) zeigt das Verhalten einer Probe des CuO-Präparates, welcher inaktives Eisenhydroxyd im molaren Verhältnis 1:1 beigemischt wurde, beim Erhitzen.

Bis zum Anstieg nach 600° C fallen die beiden Kurven zusammen. Der ansteigende Ast des vermischten Kupferoxyds entfernt sich bei den Temperaturen über 600° C allmählich von dem des unvermischten CuO dadurch, daß die EV-Werte bei gleicher Temperatur nicht mehr ganz so hoch sind wie beim reinen Kupferoxyd. Ferner ist der ansteigende Ast der Kurve II nicht

mehr stetig, die Kurve II streut stärker und steigt unregelmäßig, beinahe stufenförmig an.

Aus den Kurven der Figuren 1 und 2 ergibt sich eine erhöhte Reaktionsbereitschaft des Kupferoxyds bei Temperaturen über 600°C . Oberhalb dieser Temperatur befinden sich die Kupferoxydmoleküle in einem Energiezustand, welcher ihnen eine solche Beweglichkeit gibt, daß sie ihre Plätze vertauschen können.

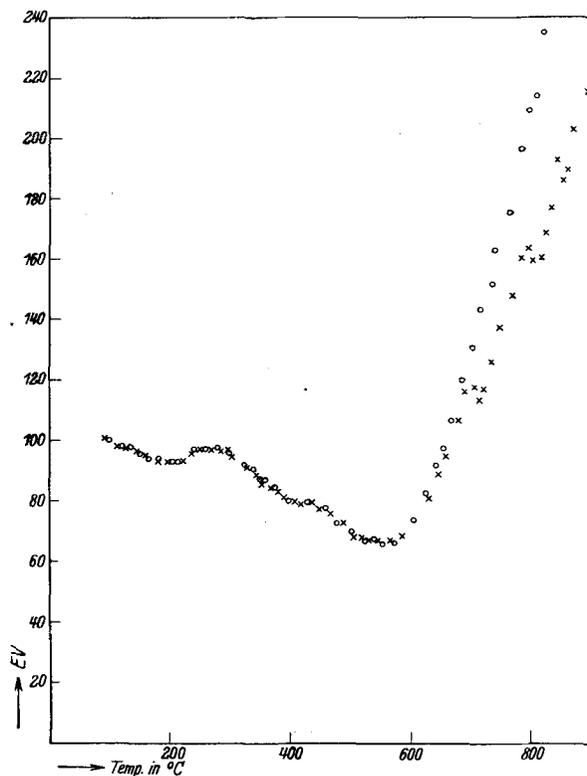


Fig. 2.

Wird das Kupferoxyd mit Eisenoxyd vermischt, so diffundiert oberhalb 600°C das Kupferoxyd in das Eisenoxyd, wodurch anfangs eine Auflockerung des Fe_2O_3 auftritt, die sich in einem EV-Anstieg des Fe_2O_3 äußert. Nach 750°C erfolgt eine durchgreifende Ordnung des Kupferferrits. Der relativ geringe Unterschied des ansteigenden Astes der Kurven I und II in Figur 2 erklärt sich durch Wegdiffusion des CuO in der Richtung

zum Fe_2O_3 . Kupferferrithildung unter Diffusion von Fe_2O_3 zum CuO wird durch die vorliegenden Kurven ausgeschlossen.

EV-Zeitdiagramme im Temperaturbereich der Wechselwirkung zwischen CuO und Fe_2O_3 .

Eine größere Menge aktiven Fe_2O_3 und ebenso ein Gemisch von radioaktivem Fe_2O_3 mit inaktivem CuO wurden bis 600°C

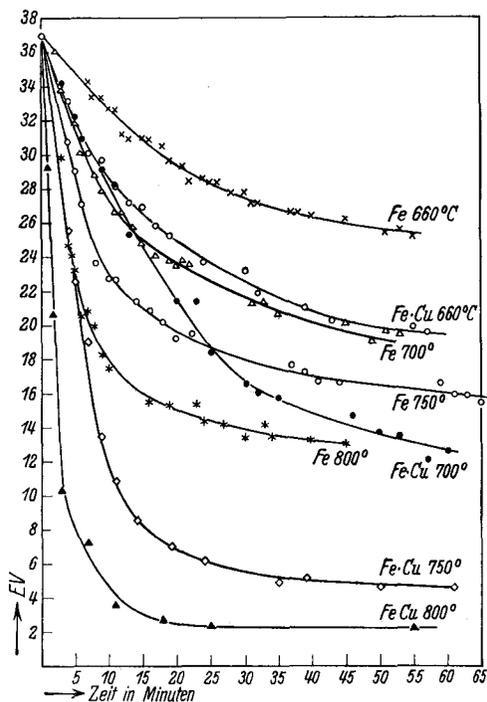


Fig. 3.

erhitzt. Dann wurden Proben dieser vorerhitzten Präparate auf eine höhere Temperatur, welche auf $\pm 0.5^\circ\text{C}$ konstant gehalten wurde, gebracht und die EV-Änderung bei der betreffenden Temperatur in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer gemessen.

Es wurden so je 2 Isothermen — von Fe_2O_3 allein und von dem Gemisch $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ — bei 660° , 700° , 750° und 800°C erhalten.

Sämtliche Kurven der Figur 3 zeigen eine starke Abnahme des Emaniervermögens des aktiven Fe_2O_3 bei längerem Erhitzen.

Je höher die Temperaturen über 600°C , der Vorbehandlungstemperatur der Präparate, bei welcher eine Wechselwirkung von CuO und Fe_2O_3 noch nicht stattfindet, liegt, um so tiefer fällt die Aktivität. Die gegenüber einer Erhitzung auf 600°C größere Energiezufuhr bei den verschiedenen angewendeten Temperaturen bewirken eine immer durchgreifendere Ordnung des Eisenoxys; die damit verbundene Abnahme der inneren Oberfläche des Oxyds zeigt sich im EV-Abfall an.

Ganz anders verhielt sich das Eisenoxyd beim konstanten Höhererhitzen: das EV, welches bei 600°C 37% des Zimmertemperaturwertes betrug, war bei 800°C auf etwa 40% gestiegen; der Ordnungsvorgang, welcher bei etwa 950°C beendet ist und einem tiefsten EV-Wert bei dieser Temperatur zustrebt, bewirkt bei dieser Erhitzungsweise hochdisperse Zwischenzustände.

Diese Verschiedenheit der EV-Änderung bei Erhitzung bei konstanter Temperatur und bei stetiger Temperatursteigerung liegt augenscheinlich an einer fortgesetzten Störung des Ordnungsvorganges bei letzterer Behandlungsweise.

Ebenso wie die Isothermen der Fe_2O_3 -Präparate, fallen auch die Aktivitätswerte der Fe_2O_3 - CuO -Gemische bei den höheren Temperaturen immer stärker ab. Die nach einer Stunde erreichten Werte liegen beträchtlich unter dem EV-Wert des reinen Fe_2O_3 bei gleicher Temperatur und nach gleich langem Erhitzen.

Unter der Voraussetzung, daß es zugänglich ist, in erster Näherung den Abfall des EV des unvermischten Fe_2O_3 von dem EV-Abfall des Gemisches abzuziehen, um den Einfluß des Kupferoxys auf das EV des Fe_2O_3 bei den verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, berechnen sich für die Neigungen der EV-Änderungen, welche durch das CuO hervorgerufen werden, folgende Tangenten:

bei 300°	tg. $\varphi =$	0'00
„ 660°	„ $\varphi =$	-0'57
„ 700°	„ $\varphi =$	+0'12
„ 750°	„ $\varphi =$	-1'78
„ 800°	„ $\varphi =$	-5'45

Diese verschiedenen Neigungen der EV-Kurven bei den Temperaturen 300° , 660° , 700° , 750° , 800°C stehen in bester Übereinstimmung mit den rein qualitativen Ergebnissen aus den Figuren 1 und 2.

Bis 600°C ist eine Wechselwirkung zwischen CuO und Fe_2O_3 nicht zu beobachten, nach 600°C wirkt das Kupferoxyd erst schwach verdeckend auf das Fe_2O_3 ein, das EV fällt; bei etwa 700°C tritt eine Aufweitung des Fe_2O_3 auf, die Emanation kann aus dem Fe_2O_3 bei dieser Temperatur besser entweichen, als oberhalb und unterhalb 700°C , $\text{tg. } \varphi$ wird positiv. Nach 700°C wird die Geschwindigkeit der Reaktion, welche bis zum kristallisierten Ferrit verläuft, immer größer.

Den Herren Professoren H. MARK und ST. MEYER möchten wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.