

Über ein pyrophores Eisenoxyd¹.

Von
F. Lihl.

Aus dem Institut für anorganische chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)

Bei der thermischen Zersetzung oder auch bei Reduktion gewisser Metallverbindungen werden, sofern dieser Prozeß bei genügend tiefer Temperatur erfolgt, äußerst feinkörnige Pulver erhalten, die bei Berührung mit dem Luftsauerstoff ohne äußere Energiezufuhr spontan zu Oxyden verbrennen. Solche „pyrophore“ Pulver entstehen besonders leicht bei der thermischen Behandlung von leicht zersetzlichen Eisensalzen oder auch durch Reduktion von Eisenoxyden². So beschreibt *G. Magnus*³ die Herstellung eines schwarzen Pulvers, das er als metallisches Eisen anspricht, durch thermische Zersetzung von Eisen(II)-oxalat. Später allerdings wurde festgestellt, daß derartige Zersetzungsprodukte neben Eisen auch noch Sauerstoff und Kohlenstoff enthalten können⁴. Nach *W. G. Mixer*⁵ entsteht bei der Zersetzung von Eisen(II)-oxalat ein kohlenstoffhaltiges Pulver, dessen Eisengehalt ungefähr dem des FeO entspricht. Nähere Angaben darüber liegen jedoch nicht vor.

Über dieses Eisenoxyd — seine Herstellung, Eigenschaften und seine Struktur — soll im nachfolgenden berichtet werden.

¹ Aus einem Vortrag, gehalten am 21. Oktober 1949 in Wien im Verein Österr. Chemiker.

² *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie „Eisen“ A 1 (59), S. 219ff.

³ *G. Magnus*, *Pogg. Ann.* **3**, 88 (1825).

⁴ *S. Hilpert* und *J. Beyer*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **44**, 1609 (1911).

⁵ *W. G. Mixer*, *Amer. J. Sci.* (4), **36**, 68 (1913); *Z. anorg. allg. Chem.* **83**, 111 (1913).

I. Darstellung des Oxyds.

Als günstigste Ausgangssalze für die Herstellung dieses Oxyds erwiesen sich Eisen(II)-formiat und Eisen(II)-oxalat, deren Zersetzungstemperaturen verhältnismäßig niedrig liegen. Bei Eisen(II)-formiat konnte 240°C , bei Eisen(II)-oxalat 320 bis 340°C als Beginn merklicher Zersetzung festgestellt werden. Bei Temperaturen, die 20 bis 50° über den angegebenen Zahlen liegen, ist die Gasentwicklung schon sehr lebhaft.

Die Herstellung solcher Pulver ist also sehr einfach: Eisen(II)-formiat, bzw. Eisen(II)-oxalat wird in einem Ofen unter Luftabschluß auf die entsprechende Temperatur erhitzt und das entweichende Reaktionsgas zwecks Analyse unter einer geeigneten Sperrflüssigkeit aufgefangen. Um es untersuchen zu können, sind besondere Schutzmaßnahmen nötig, die in einem eigenen Abschnitt (Abschn. V) behandelt werden.

Um die Natur dieser Pulver zu klären, wurden zunächst sowohl die bei der Zersetzung entstehenden *Reaktionsgase*, wie auch das feste *Zersetzungsprodukt* nach beendeter Gasentwicklung *analytisch* untersucht und dabei das in Tabelle 1 zusammengefaßte Ergebnis erhalten.

Tabelle 1.

Ausgangsstoff	Analyse des Reaktionsgases (Angabe in Volumprozent)				Analyse des Pulvers (Angabe in Gewichtsprozent)		
	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	Fe'	C	O
Eisen(II)-formiat	47	20,5	5	27,5	} 77,8	2—2,4	Rest
Eisen(II)-oxalat	55	27	2	16			

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, besteht das Reaktionsgas sowohl bei der Zersetzung von Formiat wie von Oxalat neben kleinen Mengen CH₄ im wesentlichen aus CO₂, CO und H₂. Besonders auffällig ist das Ergebnis im Fall des Eisenoxalats. Nach der Formel Fe(C₂O₄) dürfte weder Wasserstoff noch Methan auftreten. Ihr Vorhandensein im Reaktionsgas ist so zu erklären, daß ein Teil der 2 Mole Kristallwasser, die an Eisenoxalat gebunden sind, bei der thermischen Behandlung gespalten wird. Dies lehren auch Trocknungsversuche. Während das Kristallwasser des Eisenformiates durch thermische Behandlung knapp über 100°C quantitativ abgespalten wird, bleibt auch nach längerer Dauer der Trocknung von Eisenoxalat bei 150°C noch ungefähr $\frac{1}{2}$ Mol H₂O gebunden und dieser Teil des Kristallwassers wird dann bei höherer Temperatur dissoziiert.

Das Reaktionsgas enthält somit in beiden Fällen beträchtliche Mengen CO, so daß eine Reaktion in der Richtung der Bildung der reinen Metalle ausgeschlossen ist. Dies bestätigt auch die chemische Analyse des Pulvers, dessen Zusammensetzung sich als unabhängig davon erweist, ob Eisenformiat oder Eisenoxalat als Ausgangsstoff dient. Ferner wurde noch festgestellt, daß der Kohlenstoff größtenteils in gebundener Form vorliegt; nur $0,1$ bis $0,2\%$ sind als elementarer Kohlenstoff vorhanden.

Die Zusammensetzung entspricht also, abgesehen vom Kohlenstoffgehalt, der Formel FeO.

Nun ist aber bekannt, daß FeO nur oberhalb 570° C beständig ist und bei niedrigerer Temperatur gemäß $4 \text{ FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ zerfällt. Dieses Pulver der Zusammensetzung FeO könnte somit aus einem Gemenge von Fe und Fe_3O_4 bestehen. Zur Klärung dieser Frage mußte eine Trennung des etwa vorhandenen freien, metallischen Eisens von dem im Oxyd gebundenen Eisen vorgenommen werden. Diese Trennung gelingt am einfachsten durch Lösen des Pulvers in Salzsäure und Bestimmung der bei dieser Reaktion freiwerdenden Wasserstoffmenge. Der volumetrisch gemessene Wasserstoff muß dem im Pulver vorhandenen metallischen Eisen äquivalent sein. Diese Methode, die auch bei der Analyse der später zu besprechenden reduzierten Pulver Anwendung fand, arbeitet, auch bei hohen Gehalten an metallischem Eisen, noch mit ausreichender Genauigkeit.

Die nach diesem Verfahren an den oxydischen Pulvern durchgeführten Untersuchungen ergaben nur verschwindend kleine Mengen von freiem Eisen (0,2 bis 0,5%), das wahrscheinlich durch die reduzierende Wirkung des Reaktionsgases (H_2 !) auf das Oxyd entstand. Damit erscheint bewiesen,* daß es sich bei den durch Zersetzung von Eisenformiat bzw. Eisenoxalat hergestellten Pulvern tatsächlich um ein *Oxyd* handelt, das hinsichtlich seines Fe-Gehaltes der Formel FeO genügt, wobei außerdem rund 2 Gewichtsprozent Sauerstoff durch Kohlenstoff ersetzt sind.

II. Röntgenographische Untersuchung des Oxyds.

Das Oxyd wurde röntgenographisch nach dem *Debye-Scherrer*-Verfahren untersucht und dabei gefunden, daß dieses Oxyd mit der Formel FeO nicht die dem FeO zukommende Steinsalzstruktur, sondern die *Spinellstruktur* des Fe_3O_4 besitzt. Auch die Gitterkonstante ist nur unbedeutend von der des Fe_3O_4 verschieden. Als Mittelwert wurde $a = 8,37_5$ gegenüber $a = 8,38_5$ bei Fe_3O_4 gemessen. Die Gitterkonstante des Fe_3O_4 ist also etwas größer als die des Zersetzungsproduktes.

Läßt man nun dieses pyrophore Oxyd abbrennen, dann erhält man ein braunes Pulver, das gemäß der chemischen Analyse als Fe_2O_3 anzusprechen ist. Ferner enthält dieses Pulver noch ungefähr 0,3% Kohlenstoff. Das Röntgendiagramm zeigt jedoch noch immer die Liniengruppe des Magnetit. Somit liegt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vor, das zum Unterschied von der normalen paramagnetischen rhomboedrigen Modifikation des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ *ferromagnetische* Eigenschaften besitzt. Die Gitterkonstante dieses $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurde zu $a = 8,33_0$ bestimmt. Öfters findet man im Röntgendiagramm neben den Linien des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ noch die stärksten Linien des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bedingt durch eine teilweise Umwandlung in die stabile α -Modi-

fikation. Durch längere Glühbehandlung bei Rotglut kann unter gleichzeitiger Änderung der magnetischen Eigenschaften eine vollständige Umwandlung des γ - Fe_2O_3 in das α - Fe_2O_3 erreicht werden. Parallel damit ändert sich auch die Farbe des Oxyds von dunkelbraun auf hellrotbraun.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich also die interessante Tatsache, daß sämtliche drei Eisenoxyde unter bestimmten Bedingungen den gleichen Gitteraufbau besitzen können, daß also das Magnetitgitter beständig sein kann bei einem Eisengehalt entsprechend den Formeln

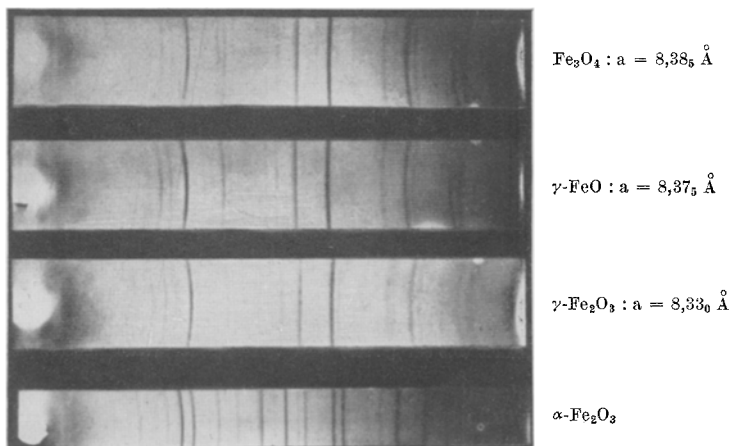


Abb. 1. Debye-Scherrer-Diagramme von Eisenoxyden, aufgenommen mit Cr-K-Strahlung.

FeO (77,8% Fe), Fe_3O_4 (72,4% Fe) und Fe_2O_3 (69,9% Fe). Die Existenz des Spinellgitters bei der Zusammensetzung FeO dürfte jedoch an das Vorhandensein von Kohlenstoff im Gitter gebunden sein, wie das Ergebnis der in den beiden nächsten Abschnitten behandelten Reduktionsversuche erkennen läßt. Dieses im Spinellgitter kristallisierende kohlenstoffhaltige Oxyd der Zusammensetzung FeO möge im folgenden $\gamma\text{-FeO}$ genannt werden, zum Unterschied von dem im Steinsalzgitter kristallisierenden normalen $\alpha\text{-FeO}$.

In Abb. 1 sind die mit Cr-K-Strahlung aufgenommenen Röntgendiagramme von Fe_3O_4 , $\gamma\text{-FeO}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit Angabe der Gitterabmessungen wiedergegeben. Beim Vergleich der ersten drei Diagramme ist zu ersehen, daß stets dieselben Linien vorhanden sind und auch das Intensitätsverhältnis der Linien aller Oxyde gleich ist. Die Gitterkonstante von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist also am kleinsten. Der Unterschied der Gitterkonstante von $\gamma\text{-FeO}$ und Fe_3O_4 ist, wie bereits erwähnt, gering.

Entgegen den Ergebnissen anderer Forscher⁶, die im Diagramm von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ außer den der Spinellstruktur entsprechenden Linien noch weitere Interferenzen fanden, die entweder Reflexionen an solchen Netzebenen entsprechen, die nach den Auslöschungskriterien des Spinellgitters nicht auftreten dürften, bzw. überhaupt nicht indiziert werden konnten, ist festzustellen, daß bei allen untersuchten Präparaten keine derartigen überzähligen Linien zu beobachten waren. Diese Linien sind wahrscheinlich auf Verunreinigungen des Präparats, vielleicht auch auf kleine

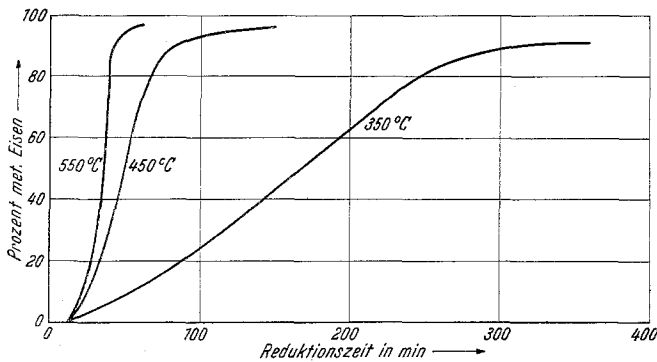


Abb. 2. Abhängigkeit des Reduktionsgrades von Eisenformiat von der Reduktionszeit bei gleicher Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit ($0,5 \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \text{sec}$) und verschiedenen Reduktionstemperaturen.

Anteile an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zurückzuführen. Der vom Verfasser ermittelte Gitterkonstantenwert stimmt jedoch mit den Angaben des Schrifttums sehr gut überein.

III. Reduktion von Eisen(II)-formiat und Eisen(II)-oxalat.

Das durch thermische Zersetzung von Eisenformiat und Eisenoxalat erhaltene Oxyd kann schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen im Wasserstoffstrom reduziert werden. Es genügen bereits Temperaturen um 300°C , um eine weitgehende Reduktion des Oxyds herbeizuführen. Am zweckmäßigsten wird jedoch eine solche Reduktion durch thermische Behandlung der Eisensalze im Wasserstoffstrom ohne vorherige Überführung derselben ins Oxyd vorgenommen.

Der Reduktionsgrad, das heißt die nach einer bestimmten Zeit gebildete Menge freien metallischen Eisens, hängt wesentlich von zwei Faktoren ab, nämlich: 1. von der Reduktionstemperatur und 2. von der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs je Gramm Substanz.

⁶ R. Haul und Th. Schoon, Z. physik. Chem., Abt. B 44, 216 (1939).

Hierbei wird der Reduktionsgrad um so höher, also das Metallsalz um so weitgehender reduziert, je höher die Temperatur und je größer die Strömungsgeschwindigkeit im Reduktionsöfen gewählt wird. Dies geht für Eisenformiat aus den Abb. 2 und 3 hervor.

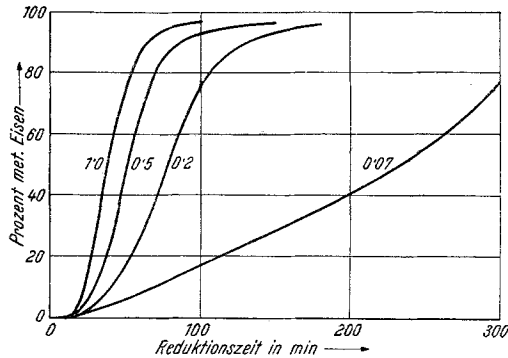


Abb. 3. Abhängigkeit des Reduktionsgrades von Eisenformiat von der Reduktionszeit bei 450° C und verschiedener Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs (in der Abb. in cm³/sec H₂ je 1 g).

In den folgenden Tabellen 2 bis 4 sind die Analysenergebnisse für die Reduktion von Eisenformiat bei 350° C und von Eisenoxalat bei 350 und 400° C zusammengestellt. Eine gleichmäßige Reduktion des gesamten Pulvervolumens konnte durch ständiges Umwenden desselben

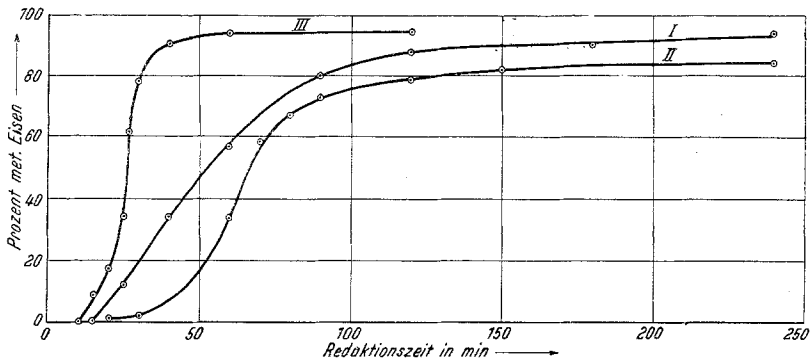


Abb. 4. Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Reduktionszeit. I: Eisenformiat bei 350° C, II: Eisenoxalat bei 350° C, III bei 400° C.

im Ofen mittels einer rotierenden Trommel erreicht werden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs betrug in allen Fällen 2 cm³/g · sec. Die Analyse erstreckte sich auf die Bestimmung von Eisen und Kohlenstoff, und zwar sowohl des freien wie gebundenen Anteils dieser Elemente. Daraus konnte dann die Oxydmenge im Pulver, ferner dessen Eisen- und Kohlenstoffgehalt errechnet werden.

Tabelle 2.

Ausgangsstoff: Eisenformiat. Reduktionstemp.: 350° C.

Reduk- tionszeit Min.	metallisches Fe	gebundenes Fe	freier C	gebundener C	Menge des Oxyds %	% Fe im Oxyd	% C im Oxyd
	%		%				
15	0,2	77,5	0,16	2,10	99,6	77,8	2,11
25	11,7	68,6	0,13	2,15	88,2	77,9	2,44
40	34,3	51,2	0,14	2,04	65,6	78,0	3,11
60	56,8	33,4	0,12	1,69	43,1	77,7	3,92
90	80,0	15,5	0,10	0,34	19,9	77,9	1,7
120	88,0	9,2	0,08	0,28	11,9	77,3	2,3
180	90,5	7,4	0,07	0,27	9,5	78	2,8
240	93,4	5,3	0,05	0,26	6,6	80	3,9

Tabelle 3.

Ausgangsstoff: Eisenoxalat. Reduktionstemp.: 350° C.

Reduk- tionszeit Min.	metallisches Fe	gebundenes Fe	freier C	gebundener C	Menge des Oxyds %	% Fe im Oxyd	% C im Oxyd
	%		%				
20	0,8	58,6	0,10	6,48	—	—	— ⁷
30	2,0	65,0	0,10	5,41	—	—	— ⁷
60	33,6	51,4	0,09	2,21	66,3	77,7	3,34
70	58,0	32,6	0,10	2,17	41,9	77,8	5,18
80	67,0	25,6	0,10	2,18	32,9	77,8	6,63
90	72,8	21,9	0,09	1,71	27,1	77,5	6,30
120	78,7	16,4	0,10	0,47	21,2	77,4	2,2
150	82,3	13,9	0,08	0,29	17,6	79	1,6
240	84,5	12,0	0,06	0,21	15,4	78	1,4

Tabelle 4.

Ausgangsstoff: Eisenoxalat. Reduktionstemp.: 400° C.

Reduk- tionszeit Min.	metallisches Fe	gebundenes Fe	freier C	gebundener C	Menge des Oxyds %	% Fe im Oxyd	% C im Oxyd
	%		%				
10	0,1	62,2	0,07	5,75	—	—	— ⁸
15	8,5	71,0	0,06	0,85	91,4	77,7	0,93
20	17,2	64,1	0,07	0,75	82,8	77,4	0,91
25	33,9	51,2	0,06	0,67	66,0	77,6	1,01
27	61,6	30,0	0,06	0,59	38,3	78,3	1,5 ₄
30	77,7	16,9	0,07	0,53	22,2	76,6	2,2 ₈
40	90,5	7,3	0,06	0,45	9,4	78	4,7
60	94,0	4,5	0,05	0,30	5,9	76	5,1
120	94,2	4,5	0,03	0,27	5,8	78	4,7

⁷ Eisenoxalat noch nicht vollständig zersetzt.⁸ Eisenoxalat noch nicht vollständig zersetzt.

Abb. 4 zeigt, daß, entsprechend der Höhe der Zersetzungstemperatur, die Reduktion des Eisenformiats bei gleicher Temperatur viel weitergehend erfolgt als die des Eisenoxalats. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt ferner die Steilheit der Reduktionskurven stark zu.

Wie ferner aus Abb. 5 hervorgeht, fällt der Kohlenstoffgehalt des Oxyds — führt man die Reduktion von Eisenformiat oder Eisenoxalat bei 350° C durch (Kurven I und II) — nach anfänglicher Konstanz in

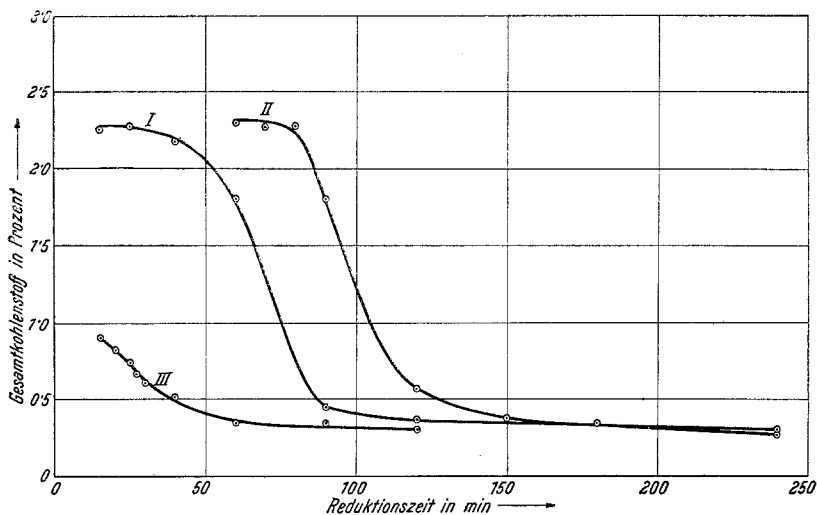


Abb. 5. Änderung des Gesamtkohlenstoffgehaltes mit der Reduktionszeit.
Bezifferung wie bei Abb. 4.

einem verhältnismäßig kleinen Zeitintervall von 2,2 bis 2,3% sehr steil auf Werte unter 0,5%; die weitere Änderung ist nur geringfügig. Bei Reduktion von Eisenoxalat bei 400° C hingegen (Kurve III) liegen sämtliche Kohlenstoffgehalte im Oxyd unter 1%.

Auch der Anteil an freiem Kohlenstoff, der wohl von Anfang an gering war, nimmt, wie aus den Tabellen I bis 4 hervorgeht, mit der Reduktionszeit ab.

Der Verlauf der Kurven I und II der Abb. 5 hat zur Folge, daß der Kohlenstoffgehalt des Oxyds zuerst ansteigt, dann wieder absinkt bzw. im weiteren Verlauf sogar wieder ansteigen kann. Die entsprechenden Werte bei Reduktion von Eisenoxalat bei 400° C liegen zuerst unter 1%. Im weiteren Verlauf der Reduktion tritt dann wieder eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Oxyd ein. Aus diesen Untersuchungen folgt somit, daß das nach Reduktion übrigbleibende Restoxyd stark variablen Kohlenstoffgehalt aufweist (unter 1% bis über 6%).

Die Zahlenwerte der Spalte 7 obiger Tabellen lassen ferner erkennen, daß das Restoxyd hinsichtlich eines Eisengehaltes stets die Zusammen-

setzung FeO besitzt. Die größeren Streuungen der Werte bei hohen Reduktionsgraden sind verständlich, da bei solchen Pulvern die oxydischen Anteile nur mehr gering sind.

IV. Röntgenographische Untersuchung der Restoxyde.

Die weitere Frage, ob das Oxyd stets Spinellstruktur besitzt, beantwortet die Röntgenuntersuchung. In Abb. 6 sind *Debye-Scherrer*-Diagramme (Cr-K-Strahlung) von Pulvern wiedergegeben, die durch

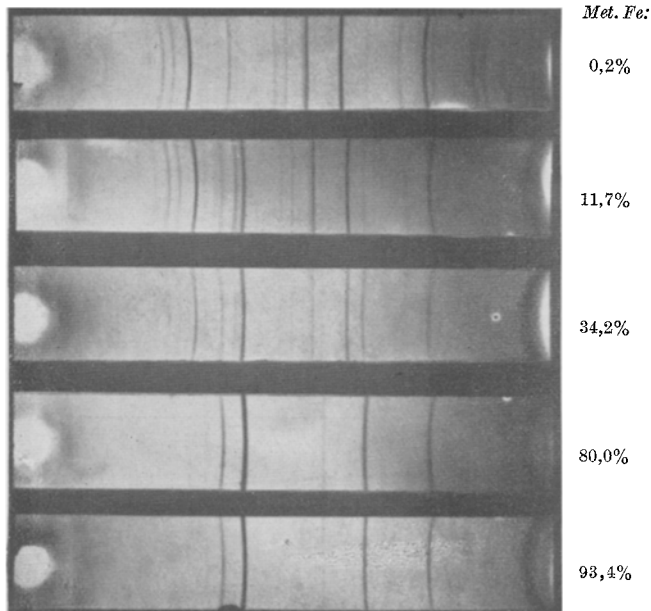


Abb. 6. *Debye-Scherrer*-Diagramme von Pulvern verschiedenen Reduktionsgrades, erhalten durch Reduktion von Eisenformiat bei 350° C (Cr-K-Strahlung).

Reduktion von Formiat bei 350° C gewonnen wurden. Bei sämtlichen Diagrammen ist der jeweilige Reduktionsgrad durch Angabe des prozentualen Anteils an metallischem Eisen vermerkt. Das erste Diagramm stellt das Diagramm von γ -FeO dar; nur die stärkste Linie [(011)a] von α -Eisen ist am Film gerade noch erkennbar. Mit Erhöhung des Reduktionsgrades treten die Linien von α -Eisen immer mehr hervor, die Linien von γ -FeO werden immer schwächer. Andere Interferenzen sind jedoch nicht zu beobachten. Das heißt also, daß bei Reduktion von Eisenformiat unter den gewählten Bedingungen das Restoxyd stets Spinellstruktur besitzt, somit als γ -FeO anzusprechen ist.

Dasselbe Ergebnis liefert auch die Röntgenuntersuchung der durch Reduktion von Eisenoxalat bei 350° C erhaltenen Pulver. Auf eine Wiedergabe der entsprechenden Röntgendiagramme kann daher verzichtet werden.

Gänzlich anders sieht jedoch das Bild aus, wenn man Eisenoxalat bei 400° C reduziert, wie die Diagramme der Abb. 7 zeigen. Auch hier nimmt die Intensität der Linien des α -Eisens mit Erhöhung des Reduktionsgrades stark zu. Die Gruppierung der Oxydlinien, insbesondere im ersten Diagramm, ist jedoch eine ganz andere als bei

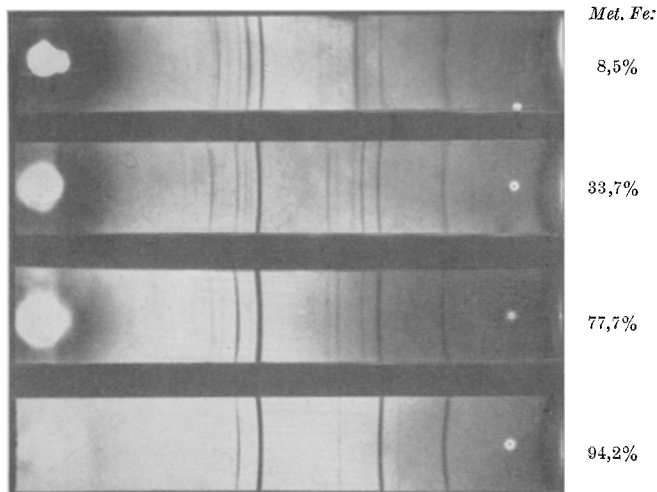
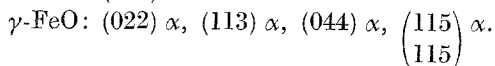
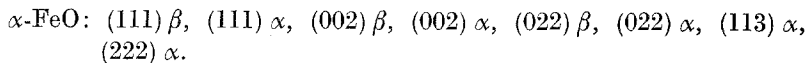


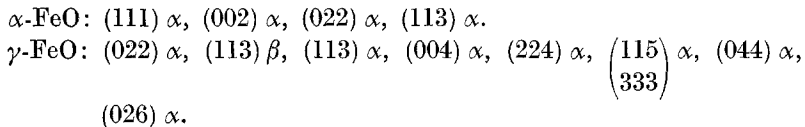
Abb. 7. *Debye-Scherrer*-Diagramme von Pulvern verschiedenen Reduktionsgrades, erhalten durch Reduktion von Eisenoxalat bei 400° C (Cr-K-Strahlung).

den Diagrammen der vorhergehenden Abbildung. Wohl sind auch die vier intensivsten Linien von γ -FeO zu erkennen, die größte Zahl der Linien stammt jedoch nicht von γ -FeO, sondern, wie eine Auswertung ergibt, von dem im Steinsalzgitter kristallisierenden α -FeO (Gitterkonstante $a = 4,28 \text{ \AA}$). Am *Debye-Scherrer*-Film konnten folgende Interferenzen nachgewiesen werden:



In diesem Fall liegt also kein einheitliches Oxyd vor, sondern ein Mischoxyd, bestehend aus α -FeO und γ -FeO, wobei ersteres in überwiegender Menge vorhanden ist. Wird die Reduktionszeit von 15 auf 20 Min. erhöht, dann ist außer einer Zunahme der Intensität der Linien

des α -Eisens keine wesentliche Änderung im Röntgendiagramm gegenüber dem eben besprochenen Diagramm zu erkennen. Bei noch weiterer Erhöhung der Reduktionszeit auf 25 Min. ergibt die Röntgenuntersuchung das zweite Diagramm der Abb. 7. Auch in diesem Diagramm sind die Liniengruppen beider Oxyde festzustellen, jedoch sind nunmehr die Linien des γ -FeO vorherrschend. Die Linien des α -FeO haben an Intensität derart stark verloren, daß nur mehr die 4 stärksten Interferenzen wahrnehmbar sind. Die Intensität der dem γ -FeO zuzuordnenden Liniengruppe hat hingegen bedeutend zugenommen, so daß nun 8 Interferenzlinien gegenüber 4 am ersten Diagramm zu erkennen sind. Folgende Interferenzen waren festzustellen:



Dieses Ergebnis ist nur durch eine Umsetzung des α -FeO in γ -FeO zu erklären. Schreitet die Reduktion weiter fort, dann wird immer mehr α -FeO in γ -FeO übergeführt, so daß schließlich nur mehr die Linien des γ -FeO zu erkennen sind, wie aus Diagramm 3 erhellt. Die Linien des α -FeO sind also verschwunden.

Die Reduktion von Eisenoxalat bei 400° C muß also so vor sich gehen, daß zunächst überwiegend α -FeO gebildet wird, das dann mit fortschreitender Reduktion in immer zunehmendem Maße sich in γ -FeO umsetzt. Ob auch bei Reduktion von Eisenformiat bei höherer Temperatur α -FeO entsteht, ist noch nicht untersucht.

Nun zeigt das Analysenergebnis (Tabelle 4), daß die Interferenzen von α -FeO immer dann überwiegen, wenn der Kohlenstoffgehalt des Oxyds besonders tief (unter 1%) liegt. Mit Erhöhung des Reduktionsgrades steigt der Kohlenstoffgehalt im Oxyd wieder an, α -FeO tritt mengenmäßig gegenüber γ -FeO zurück. Es erscheint daher naheliegend, die Entstehung von α -FeO mit dem niedrigen Kohlenstoffgehalt des Oxyds in Zusammenhang zu bringen. Demnach wäre das Spinellgitter bei der Zusammensetzung FeO, also das γ -FeO, an sich nicht beständig, sondern würde erst bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenstoff im Gitter existenzfähig. Die Struktur des γ -FeO kann also nur bei einer gewissen Mindestmenge an Kohlenstoff im Gitter gebildet werden. Ist zu wenig Kohlenstoff zur Stabilisierung des γ -FeO-Gitters vorhanden, dann entsteht ein heterogenes Gemenge aus γ -FeO, das den erforderlichen Mindestkohlenstoffgehalt besitzt, und vermutlich C-freiem α -FeO. Auf diese Weise wären die beiden ersten Diagramme der Abb. 7 zu verstehen.

Die Aufnahmefähigkeit des γ -FeO-Gitters für Kohlenstoff nach

oben hin ist, wie die Versuchsergebnisse lehren, ziemlich groß. Ob und inwieweit durch den verschiedenen Kohlenstoffgehalt die Gitterkonstante des γ -FeO geändert wird, entzog sich bisher der Nachprüfung, da die Oxydlinien entsprechend der raschen Zunahme an metallischem Eisen im Verlauf der Reduktion sehr stark an Intensität verlieren und insbesondere die empfindlichen Linien mit großen Glanzwinkeln bald überhaupt ausfallen. Störend wirkt ferner die bereits merkliche, durch die geringe Kristallgröße bedingte Linienverbreiterung.

Auch die Lage der C-Atome im Gitter des γ -FeO ist noch ungeklärt, Der stark variable Kohlenstoffgehalt des γ -FeO legt jedoch die Annahme nahe, das γ -FeO-Gitter als ein Fehlgeritter mit O-Defekt aufzufassen, in dem C-Atome Gitterplätze der O-Atome einnehmen können. Möglicherweise handelt es sich sogar um ein Gitter mit O- und Fe-Defekt. Diese Annahme würde einen Übergang vom γ -FeO zum γ -Fe₂O₃ auf folgende Weise verständlich machen: Die bei der Verbrennung des γ -FeO freiwerdende Energie führt unter Aufhebung des O-Defektes wohl zur höchsten Oxydationsstufe des Eisens, wobei gleichzeitig der Kohlenstoff zu CO₂ verbrennt, sie reicht aber nicht hin, auch die Umbildung des kubischen Magnetgitters in das rhomboedrische Hämatitgitter zu bewirken, so daß ein Magnetitgitter mit Fe-Defekt übrig bleibt. Ein Beweis für diese Annahme müßte jedoch erst geliefert werden.

V. Pyrophores Verhalten.

Wie bereits erwähnt, ist das durch thermische Zersetzung von Eisenformiat und Eisenoxalat entstehende oxydische Pulver stark pyrophor. das heißt es verbrennt spontan unter Glüherscheinungen zu Fe₂O₃, sobald es, auch in bereits abgekühltem Zustand, mit Luft in Berührung kommt. Dieselbe Eigenschaft besitzen auch die durch Reduktion obengenannter Eisensalze bei niedrigen Temperaturen entstehenden Pulver. Um solche Pulver überhaupt einer Untersuchung zuführen zu können, erweist es sich vor allem als nötig, durch eine geeignete Behandlung zumindest eine Verringerung der Gefahr einer Selbstentzündung zu erreichen.

Als Ursache für das pyrophore Verhalten sieht man ausschließlich die überaus große Feinkörnigkeit der Pulver (Kristallgröße 300 bis 500 Å), also die große freie Oberfläche an. Nach den Überlegungen von *G. Tammann*⁹ und anderen wird folgender Vorgang angenommen: Kommt Eisen mit Sauerstoff in Berührung, dann überzieht es sich mit einer dünnen Oxydhaut, wobei eine entsprechende Wärmemenge frei wird. Die damit verbundene Temperatursteigerung muß nun verständlicherweise um so größer sein, je größer die Oberfläche relativ zur Masse,

⁹ *G. Tammann* und *N. Nikitin*, Z. anorg. allg. Chem. **135**, 201 (1924).

das heißt je feinkörniger das Pulver ist. Bei einem äußerst feinkörnigen Pulver kann schließlich Selbstentzündung und damit Verbrennung des Pulvers zur höchsten Oxydationsstufe des Eisens, dem Fe_2O_3 , eintreten. Diese Anschauung würde auch die Tatsache erklären, daß durch entsprechend lange Wärmebehandlung oder auch durch kurzzeitiges Glühen auf hohen Temperaturen unter Luftabschluß das Pulver seine pyrophoren Eigenschaften einbüßt. Bei diesem Vorgang setzt ja ein Koagulationsprozeß ein, der eine derart starke Verminderung der freien Oberfläche zur Folge haben kann, daß die bei der Oxydation entwickelte Wärmemenge nicht mehr zur Selbstentzündung hinreicht.

Nach den Versuchen des Verfassers ist jedoch die Eigenschaft der Selbstentzündung dieser Feinstpulver primär auf eine ganz andere Ursache zurückzuführen: Hängt nämlich die Pyrophorität eines Pulvers allein von der Größe der freien Oberfläche ab, dann müßte die Selbstentzündung dadurch zu unterdrücken sein, daß man die einzelnen Pulverkörnchen mit einem dünnen Film überzieht, der die Oxydation verhindert. Wenn man also das Pulver noch unter dem Schutz des Reaktionsgases bzw. in Wasserstoffatmosphäre mit der Lösung eines geeigneten Filmbildners in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel versetzt, und dann das Lösungsmittel abdampft, müßte ein solcher Schutz erzielt werden können. In der Tat gelang dies unter Verwendung einer stark verdünnten Lösung von Polystyrol in Benzol. Man kann jedoch, wie spätere Versuche ergaben, das gleiche auch ohne Polystyrol *mit Benzol allein* erreichen. Versetzt man nämlich das pyrophore Pulver mit einer reinen, leicht verdampfenden Flüssigkeit, die mit dem Pulver nicht reagiert, z. B. mit Benzol, und läßt man diese dann an Luft abdampfen, wobei man auf Temperaturen von 50°C oder auch noch höher gehen kann, dann tritt keine Selbstentzündung des Pulvers mehr ein. Man kann die derart behandelten Pulver — und zwar sowohl die oxydischen, als auch die metallischen Feinstpulver — beliebig lange aufbewahren, ohne eine Selbstentzündung befürchten zu müssen. Beim Ausbringen des Pulvers aus dem Ofen ohne Benetzen mit Benzol hingegen brennt es unter lebhafter Glüherscheinung sofort ab.

Wenn nun auch denkbar wäre, daß die Schutzwirkung gegen Luft-sauerstoff durch eine an der Oberfläche der Pulverkörner auch nach dem Abdampfen dauernd haften bleibende Benzolhaut verursacht sein könnte, so dürfte doch folgender Erklärung der Vorzug einzuräumen sein. Im Reaktionsgas ist stets Wasserstoff vorhanden (siehe Tabelle 1). Auch die Reduktion des oxydischen Pulvers wird stets im Wasserstoffstrom durchgeführt. Es bleibt daher Wasserstoff an der Oberfläche der Pulverkörner absorbiert, letztere überziehen sich mit einer Schicht von reaktionsfähigem, wahrscheinlich, soweit in der Oberfläche gelöst, *atomarem* Wasserstoff. Kommt nun Luft hinzu, dann tritt am Kontakt

Reaktion des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff unter Bildung von H_2O ein, wobei eine beträchtliche Wärmemenge frei wird. Es entsteht eine lokal starke Erhöhung der Temperatur, durch die der Verbrennungsvorgang eingeleitet wird. Schlämmt man hingegen das Pulver in einer gut benetzenden Flüssigkeit, wie Benzol, auf, dann entweicht, wie man gut beobachten kann, der Wasserstoff in Form kleiner Bläschen aus dem Schlamm. Der Wasserstoff wird also von der Oberfläche des Kontaktes verdrängt, so daß dann das Pulver nach dem Trocknen keine Neigung zur Selbstentzündung zeigen kann.

Demnach wäre also als Ursache für die Pyrophorität eine *Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff* an den als *Kontakt* wirkenden Pulverkörnern anzusehen. Natürlich spielt auch die Feinkörnigkeit der Pulver eine wesentliche Rolle, da ja das Pulver erst bei entsprechender Feinkörnigkeit als Kontaktsubstanz wirkt.

Während, wie gerade erwähnt, die in Benzol aufgeschlammten und nachher getrockneten Pulver ohne Bedenken aufbewahrt und sogar in Formen gepreßt werden können, so zeigen sie doch immer noch eine weit größere Empfindlichkeit gegen thermische Einflüsse als etwa gewöhnliche Eisenpulver insoferne, als bei zu starker Erhöhung der Temperatur oder auch durch kurzzeitiges Berühren mit einer erhitzten Drahtspitze oder einem glimmenden Holzspan der Verbrennungsvorgang eingeleitet und in kürzester Zeit das gesamte Pulvervolumen erfaßt wird. Ein ursprünglich nicht pyrophores Pulver zeigt diese Eigenschaft nicht. Diese Empfindlichkeit der Feinstpulver ist sicher im Sinne der *Tammannschen* Ansicht auf die große freie Oberfläche zurückzuführen, die Eigenschaft der Pyrophorität an sich jedoch nicht. —

Über eine weitere Eigenschaft ferromagnetischer Feinstpulver¹⁰, die insbesondere von französischen Forschern erkannt und zur Herstellung von Permanentmagneten hoher Koerzitivkraft ausgewertet wurde, sowie über die Möglichkeit der Gewinnung von Legierungspulvern durch Reduktion von Salzmischkristallen wird der Verfasser an anderer Stelle berichten. Durch dieses Herstellungsverfahren der Legierungspulver werden die beim Abkühlen aus der Schmelze stets auftretenden Gleichgewichtsstörungen vermieden und damit bei entsprechend niedriger Lage der Reduktionstemperatur ein Weg zur Erfassung der Gleichgewichte metallischer Systeme bei niedriger Temperatur gewiesen.

Zusammenfassung.

Bei der thermischen Zersetzung von Eisenformiat oder Eisenoxalat entsteht ein kohlenstoffhaltiges Oxyd, dem hinsichtlich des Eisengehaltes die Formel FeO zugeschrieben werden muß. Wie die röntgenanalytische

¹⁰ *F. Lihl*, Acta Phys. Austr., im Druck.

Untersuchung ergibt, besitzt dieses Oxyd, das zur Unterscheidung von dem bekannten, im Steinsalzgitter kristallisierenden α -FeO γ -FeO genannt wird, die gleiche Struktur wie Fe_3O_4 . Auch die Gitterkonstante $a = 8,37_5$ ist wenig von der des Magnetits verschieden.

Das Oxyd ist pyrophor, es verbrennt, falls es nach seiner Bildung der Luft ausgesetzt wird, zu Fe_2O_3 , wobei jedoch die Spinellstruktur erhalten bleibt. Die Gitterkonstante dieses γ - Fe_2O_3 , das zum Unterschied von der stabilen paramagnetischen Modifikation des α - Fe_2O_3 ferromagnetische Eigenschaften besitzt, wird in guter Übereinstimmung mit dem Schrifttum zu $a = 8,33_0$ bestimmt.

Bei Untersuchung des Reduktionsverlaufes von Eisenformiat und Eisenoxalat im Wasserstoffstrom wird festgestellt, daß das — in einer dem Reduktionsgrad entsprechenden Menge — vorhandene Restoxyd, abgesehen von dem stark variablen Kohlenstoffgehalt, stets der Formel FeO entspricht. Dieses Restoxyd kann je nach der Reduktionstemperatur die Struktur des α - bzw. γ -FeO besitzen. Unter geeigneten Bedingungen können auch beide Oxyde nebeneinander bestehen. Die Struktur des γ -FeO wird erst bei Vorhandensein einer bestimmten Mindestmenge von Kohlenstoffatomen im Gitter stabilisiert. Kohlenstofffreies γ -FeO dürfte demnach nicht existenzfähig sein. Eine Deutung für das Zustandekommen des γ -FeO wird gegeben.

Die pyrophoren Eigenschaften der bei thermischer Zersetzung oder Reduktion mancher Metallverbindungen bei genügend tiefen Temperaturen gewonnenen Substanzen werden auf eine Kontaktwirkung dieser äußerst feinkristallinen Pulver zurückgeführt und sind nicht, wie bisher angenommen, durch die bei der normalen Oxydation freiwerdende Reaktionswärme bedingt.