

Über den Zerfall der Wüstit-Phase*.

Von

L. Castelliz, W. De Sutter und F. Halla.

Association pour les Études texturales, Bruxelles**, und

Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. März 1954.)

Das Ergebnis von *Nowotny* und *Halla*¹, daß FeO bereits bei 200° C zerfällt, wird gegenüber der gegenteiligen Angabe von *Chaudron* und *Bénard*² durch neuerliche Versuche gestützt.

Bei der Oxydation von Eisenblechen bei höherer Temperatur entsteht FeO, das unterhalb von 575° C nicht stabil ist, sondern nach der Gleichung



zerfällt, mit einer Geschwindigkeit, die mit sinkender Temperatur abnimmt. Über die Grenztemperatur, unterhalb deren der Zerfall unmerklich wird, bestehen Meinungsverschiedenheiten.

Chaudron und *Bénard*² bestreiten den Befund von *Nowotny* und *Halla*¹, die röntgenographisch noch bei 200° C eine merkliche Zersetzung beobachteten.

Wir haben daher die Versuche der letztgenannten Autoren in einem etwas breiteren Ausmaß wiederholt. Ausgegangen wurde diesmal nicht von einer stöchiometrischen Mischung (Fe + Fe₃O₄), sondern direkt von FeO. Es war aus gefällttem Fe₂O₃ durch Reduktion bei 800° C mit H₂ hergestellt, dem das gleiche Volum H₂O-Dampf beigemischt war. Die Quarzröhre, welche das gebildete FeO enthielt, wurde in kaltem Wasser abgeschreckt und das Pulver durch Aussondern mit dem Hand-

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

** 4, rue Montoyer.

¹ H. Nowotny und F. Halla, Z. anorg. Chem. **230**, 95 (1936).

² G. Chaudron und J. Bénard, Bull. soc. chim. France D. **1949**, 88.

magneten möglichst weitgehend von ferromagnetischen Verunreinigungen befreit. Die Proben zeigten dann allerdings noch in schwacher Intensität das Vorhandensein der intensivsten Eisenlinie (200). Aus dem Intensitäts-

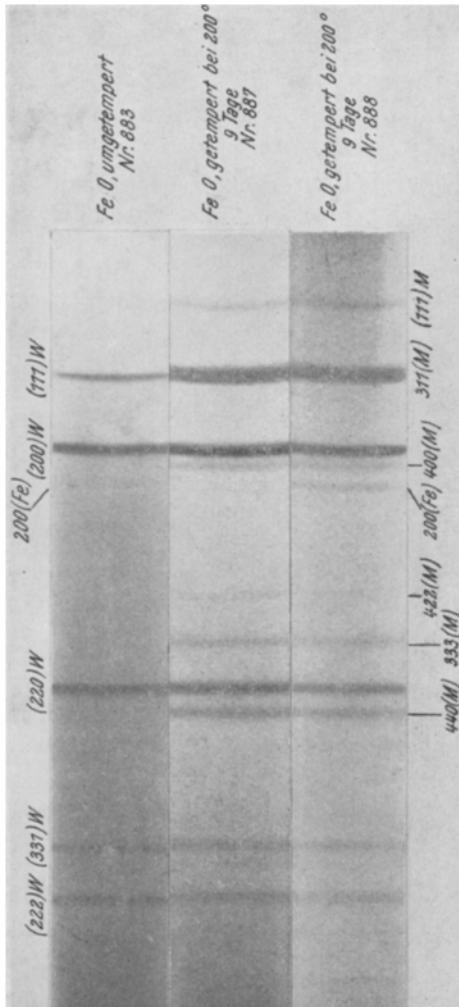


Abb. 1. Röntgendiagramme der Wüstit-Phase in unbehandeltem und getempertem Zustand.

vergleich der „reinen“ Probe und der mit 5 Gew.-% Fe-Zusatz ließ sich der Fe-Gehalt der „reinen“ Probe auf etwa 2 Gew.-% schätzen.

Von diesem Pulver wurden Pastillen gepreßt (10000 kg/cm²) und letztere sowohl im unbehandelten Zustand als auch nach 10tägigem Tempern³ bei 190° C röntgenographisch und magnetisch untersucht.

1. Röntgenographische Untersuchung.

Tritt bereits bei 190° C ein Zerfall nach Gl. (1) ein, so muß sich das im Röntgendiagramm durch das Auftreten der Linien des Magnetits kundgeben. Die Pulverdiagramme wurden mit Co-K_α-Strahlung aufgenommen. Die unbehandelte Probe zeigte nur die Linien des FeO (Wüstit-Phase W). In der getemperten Probe (Nr. 887) dagegen sind bereits die Linien des Magnetits (M) deutlich sichtbar.

Um eine etwaige induzierende Wirkung von Fe-Keimen auf den Eintritt der Reaktion (1) festzustellen, wurden dem FeO vor der Untersuchung je 5 bzw. 10 Gew.-% reduziertes Fe-Pulver beigemischt. Daher ist auf dem Diagramm Nr. 888 der getemperten Probe (mit 5 Gew.-% Fe)

³ Hierzu wurden die Proben unter Stickstoffstrom in den Glasröhren eingeschmolzen.

die stärkste Fe-Linie (200) — und nur diese — zu erkennen. Im übrigen ist das Diagramm mit Nr. 887 identisch. Dasselbe gilt von der getemperten Probe mit 10 Gew.-% Fe-Pulver, die gegenüber Nr. 887 nichts Neues bietet und daher auch nicht wiedergegeben wurde.

Gegenüber dem Diagramm der ungetemperten Ausgangssubstanz Nr. 883 zeigen die Diagramme der getemperten Proben Nr. 887 und 888 deutlich die Linien des Magnetits, der nur durch Zerfall entstanden sein kann. Daß neben den Magnetitlinien ein Auftreten bzw. eine Verstärkung der Linie (200) des Fe nicht zu bemerken ist, wäre nicht be-

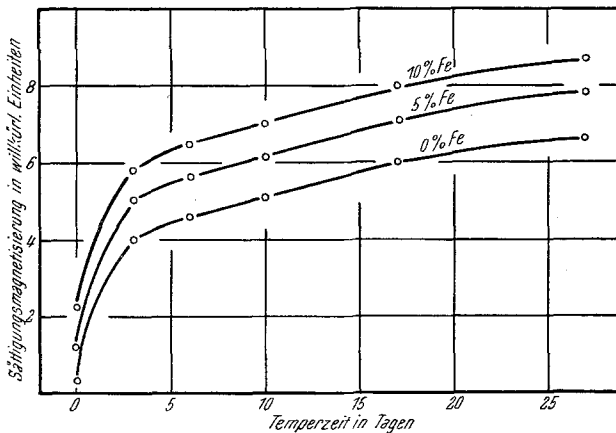


Abb. 2.

fremdlich, da nach Gl. (1) nur ein Viertel des als FeO vorliegenden Fe in metallisches Fe übergeht.

2. Magnetische Untersuchung.

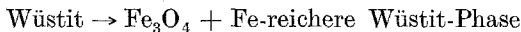
Ein Fortschritt der Reaktion (1) muß sich durch Zunahme der magnetischen Sättigung verraten.

Wie zu erwarten, zeigte bereits die ungetemperte „reine“ Probe einen Anfangswert magnetischer Sättigung. In Abb. 2 ist die Sättigungsmagnetisierung der drei Proben in Abhängigkeit von der Anlaßdauer dargestellt.

Man erkennt, daß sich die Kurven nur durch die Anfangswerte unterscheiden und durch Parallelverschiebung längs der Ordinatenachse ineinander transformiert werden. Das bedeutet, daß das zugesetzte Fe als Katalysator unwirksam ist. Nichts anderes wurde erwartet, da eine heterogene Katalyse sicher nur dort auftreten kann, wo durch eine genetische Beziehung zwischen FeO und Fe ein hinreichend intimer Kontakt beider Phasen und eine erhöhte Reaktionsbereitschaft infolge

innerer Spannungen vorhanden ist, ein Moment, das bei mechanischer Beimischung fehlt. In Übereinstimmung damit hat auch der röntgenographische Befund eine vollkommene Unabhängigkeit der Intensität der auftretenden Magnetitlinien (M) von der Menge des Fe-Zusatzes ergeben.

Dies macht zweifelhaft, ob es sich hier tatsächlich um den heterogenen Zerfall nach (1) und nicht etwa um die Reaktion



handelt, also um den eutektoiden Zerfall mit Fe_3O_4 als „führendem“ Bestandteil unter Bildung einer metastabilen Phase.

Dies zu entscheiden lag außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Diskussion.

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß Bildung von Fe_3O_4 auch schon bei 190°C in merklichem Ausmaße stattfindet. Das gegenteilige Ergebnis von *Chaudron* und *Bénard* läßt sich demnach nur damit erklären, daß die bei unseren Präparaten vorhandenen Keime bei den Präparaten der anderen Autoren fehlten.