

Untersuchungen an dem System $\text{BaO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit Hilfe der Hahnschen Emaniermethode.

Von

G. F. Hüttig, H. Jöbstl und G. Glawitsch.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Juni 1954.)

Der Verlauf des Vorganges $2 \text{BaO}_2 + 12 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 (\text{BaO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3) + \text{O}_2$ wird mit Hilfe der Hahnschen Emaniermethode verfolgt. Dadurch, daß in gleicher Weise auch die einzelnen Komponenten BaO_2 (Abb. 1 und 2) und Fe_2O_3 (Abb. 3), für sich untersucht und in den Gemischen einmal das BaO_2 , das andere Mal das Fe_2O_3 radioaktiv indiziert werden, ist es möglich, die charakteristischen Merkmale dieses Reaktionstyps zu beschreiben.

Aus BaO und Fe_2O_3 lassen sich Präparate herstellen, welche infolge ihrer hohen Remanenz und Koerzitivkraft sowohl die Grundlagenforschung wie auch die Technik interessieren¹. Die vorliegende Arbeit hat es sich zur Aufgabe gemacht, den Verlauf der Bildung von Bariumferriten aus Gemischen von BaO und Fe_2O_3 (bzw. aus Stoffen, welche bei mäßigem Erhitzen in dieses Gemisch übergehen) mit Hilfe der Otto Hahnschen Emaniermethode zu untersuchen². Wird zumindest in eine der beiden Komponenten eine radioaktive, emanationsabgebende Atomart eingebaut, so wird bei allmählich ansteigender Erwärmung des Gemisches in denjenigen Temperaturgebieten ein erhöhtes Emaniervermögen beobachtet, wo infolge einer Beteiligung dieser Komponente an dem chemischen Geschehen eine Auflockerung ihres festen Gefüges statt-

¹ Philipspatente, z. B. Ö. P. 164 796. — H. P. Wijñ und J. J. Went, „Philips' Technische Rundschau“ 17, 976 (1951).

² Vgl. die neueste zusammenfassende Darstellung von O. Hahn, Proc. International Symposium Reactivity of Solids, Gothenburg 1954, S. 21 ff.

findet. Diese Versuchsreihen wurden in einer Anordnung ausgeführt, die im wesentlichen die gleiche war, wie sie *Zimens*³ benützte. Bei allen unseren Versuchen wurde mit Hilfe einer automatischen Anordnung ein konstanter Temperaturanstieg von 6° pro Minute eingehalten. Das Mischungsverhältnis war stets 1 BaO : 6 Fe₂O₃.

Das BaO wurde dem Gemisch als ein wasserhaltiges BaO₂ einverleibt. Hier erfolgte die radioaktive Indizierung mit dem Radiumisotop Thorium-X (ThX), der Muttersubstanz des Thorons (Tn). Da sowohl ThX als auch Ba der zweiten Kolonne des periodischen Systems angehören, ist die Homogenität der Indizierung gewährleistet. Die Abtrennung des ThX von dem Radiothorium (RdTh) aus der gemeinsamen Lösung erfolgte durch Zusatz einer kleinen Menge eines Eisen-III-salzes und Ausfällung mit Ammoniak als Eisenhydroxyd. Das RdTh bleibt vollständig im Niederschlag, das ThX hingegen im Filtrat. Diesem Filtrat wird eine Bariumsalzlösung zugesetzt, aus welcher mit Na₂O₂ das Bariumperoxydhydrat ausgefällt wird. In diesem Niederschlag befindet sich das gesamte ThX. Der größte Teil des Kristallwassers läßt sich durch Trocknen im Vak. entfernen.

Das Fe₂O₃ wurde aus gefälltem Eisen(III)-hydroxyd durch Glühen bei 700° bis 800° C hergestellt. Die radioaktive Indizierung des Eisen(III)-hydroxydes erfolgte *entweder* mit RdTh *oder* mit ThX. Die Indizierung mit RdTh ist in dem vorliegenden Fall die zweckentsprechendere, da bei der Fällung mit Ammoniak der entstehende fein verteilte Niederschlag das RdTh genügend gleichmäßig und vollständig aufnimmt. ThX wird von dem Niederschlag nur dann in nennenswertem Ausmaße aufgenommen, wenn dem Fällungsmittel etwas (NH₄)₂CO₃ zugesetzt wird; mit einer gleichmäßigen Verteilung kann hier kaum gerechnet werden, was auch daraus hervorgeht, daß die Emanationskurven der mit RdTh und der mit ThX indizierten Präparate verschieden sind.

In der gleichen Weise wie vorangehend beschrieben, wurden auch BaO₂- bzw. Fe₂O₃-Präparate hergestellt, welche nicht radioaktiv indiziert waren. In allen Fällen wurden — insoweit nicht ausdrücklich das Gegenteil vermerkt ist — die fertigen Ausgangsprodukte in einer mechanisch betriebenen Reibschale bis zu einer mittleren Korngröße von 2 μ gemahlen.

Im nachfolgenden werden aus einer größeren Anzahl von Versuchsreihen⁴ einige charakteristische Ergebnisse in graphischer Darstellung mitgeteilt. Auf der Abszisse ist immer die Temperatur und die dieser proportionale Erhitzungszeit (vgl. oben) und auf der Ordinate das Ausmaß der Emanationsabgabe (die „Aktivität“) aufgetragen; hierbei sind nicht die Absolutwerte des Emaniervermögens angegeben, sondern die Ordinate ist proportional den Ausschlägen des Lichtzeigers am Spiegelgalvanometer geteilt.

³ *K. E. Zimens*, Z. physik. Chem. (A) **186**, 94 (1940); vgl. auch **191**, 1, 95 (1942); **192**, 1 (1943).

⁴ Die vollständige Wiedergabe aller Beobachtungen ist aufgenommen in der Arbeit von *H. Jöbstl*, „Die Bildung der Bariumferrite untersucht nach der *Hahn*schen Emaniermethode“. Diplom-Arbeit, Technische Hochschule Graz (1954).

Die Abb. 1 betrifft ein *ungemahlene*, *radioaktiv indiziertes* $BaO_2 \cdot aq$, bei welchem das über die Substanz streichende, die abgegebene Emanation in die Meßapparatur transportierende Gas (= „Trägergas“) Stickstoff war. Die voll ausgezogene Kurve gibt die Beobachtungen wieder. Die gestrichelte Kurve bezeichnet einen Verlauf, der eintreten würde, wenn das Präparat keine chemischen Umwandlungen oder Alterungen oder sonst irgend welche irreversiblen Veränderungen erleiden würde.

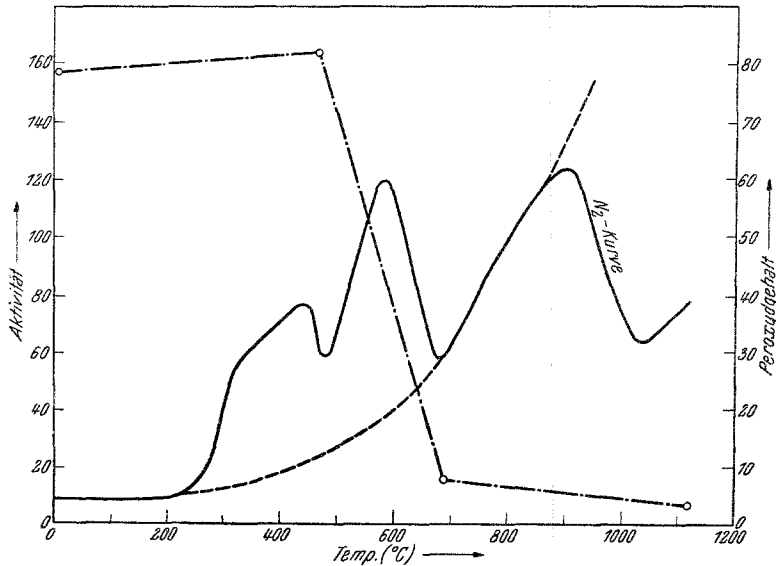


Abb. 1. $BaO_2 \cdot aq$ indiziert, ungemahlen, Stickstoff als Trägergas.

Der Anstieg der gestrichelten Kurve mit der Temperatur ist in der mit steigender Temperatur reversibel anwachsenden Auflockerung des festen Gefüges begründet; der exponentielle Verlauf kann als Grundlage für eine Berechnung dienen, im übrigen ist dies auch der beobachtete Verlauf für die hoch vorerhitzten Präparate. Die strichpunktierte Kurve gibt den analytisch ermittelten BaO_2 -Gehalt (Ordinate auf dem rechten Bildrand) an. Dieser muß entsprechend der Reaktion $BaO_2 \rightarrow BaO + \frac{1}{2} O_2$ mit steigender Temperatur sinken.

In dem Verlauf der beobachteten voll ausgezogenen Kurven sind drei Maxima enthalten. Das bei $450^\circ C$ auftretende ist unschwer auf eine vorübergehende Gitterauflockerung infolge Abspaltung von chemisch gebundenem Wasser zurückzuführen, wohingegen das bei $590^\circ C$ beobachtete Maximum in analoger Weise durch die Sauerstoffabgabe des Präparates zu deuten ist. Das bei etwa $900^\circ C$ liegende Maximum kommt dadurch zustande, daß etwa zwischen 700 und $900^\circ C$ nur der normale

temperaturbedingte Anstieg des Emaniervermögens, dem aber dann bei höheren Temperaturen die Sinterung und Rekristallisation zu größeren Aggregaten mit ihren oberflächenverkleinernden Auswirkungen entgegen tritt. Wenn dieser Prozeß bei etwa 1050°C im wesentlichen abgeschlossen ist, so kann dann wieder der Anstieg des Emaniervermögens infolge weiterer Temperatursteigerung ungestört zur Beobachtung gelangen.

Die Abb. 2 betrifft ein gemahlenes, radioaktiv indiziertes $\text{BaO}_2 \cdot \text{aq}$,

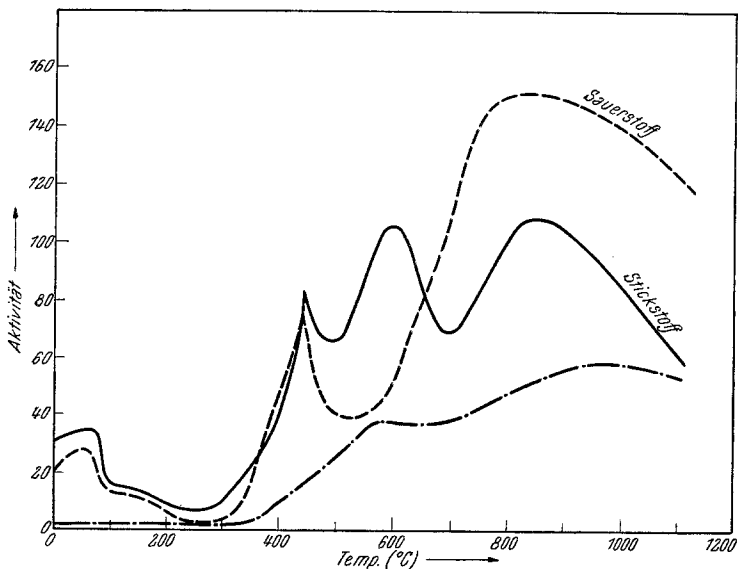


Abb. 2. $\text{BaO}_2 \cdot \text{aq}$ indiziert, gemahlen, als Trägervgas: a) Stickstoff (voll ausgezogen), b) Sauerstoff (gestrichelt).

wobei die voll ausgezogene Kurve (= „ N_2 -Kurve“⁵) Stickstoff, die gestrichelte Kurve (= „ O_2 -Kurve“⁵) die in Sauerstoff als Trägervgas ausgeführte Versuchsreihe wiedergibt.

Wir stellen fest, daß bereits bei Zimmertemperatur die Aktivität wesentlich höher liegt als in der Abb. 1. Dies wäre zwanglos als eine Vergrößerung der Oberfläche infolge des Zermahlens zu deuten. Indessen sieht man, daß bereits bei einem Erhitzen auf etwa 250° die Aktivität absinkt. Da in diesem Temperaturbereich irgend welche Rekristallisationserscheinungen hier nicht in Betracht kommen, könnte dies mit einem durch mäßige Temperatursteigerung ausgelösten „Abdeckungs-Effekt“⁵ erklärt werden. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß durch das Zerreiben Aktivierungen (z. B. Gitterdeformationen) erfolgt

⁵ G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse Bd. VI, S. 421. Springer-Verlag Wien 1943.

sind⁶, die dem Thoron ein leichteres Heraus-Diffundieren aus dem Kristall-Inneren gestatten und daß solche Gitterverspannungen schon bei mäßigen Temperatursteigerungen wieder rückgängig gemacht werden.

Der Vergleich der N_2 -Kurve der Abb. 1 und 2 zeigt, daß die Temperatur der Wasserabgabe und ebenso auch der Sauerstoffabgabe durch das Zermahlen kaum verändert wird, daß jedoch der Einfluß des Sinter-Effektes bei dem gemahlten Präparat bei etwas niedrigeren Temperaturen in Erscheinung tritt.

Der Abb. 2 entnimmt man ferner, daß die Temperatur, bei welcher das Wasser abgegeben wird, weitgehend unabhängig davon ist, ob als Trägergas Stickstoff oder Sauerstoff verwendet wird. Während aber die Sauerstoffabgabe im Stickstoffstrom ihren Höhepunkt schon bei 600° C hat, wird dieser im Sauerstoffstrom erst bei 800° erreicht. Man darf annehmen, daß in beiden Fällen für jede Temperatur auch das endgültige thermodynamische Reaktionsziel ein verschiedenes ist, indem dieses bei einem höheren Sauerstoffdruck in der Gasatmosphäre bei sauerstoffreicheren Bodenkörpern liegt⁷. In diesem Zusammenhang sei auch darauf hingewiesen, daß selbst bei 1100° im Stickstoffstrom (Abb. 1) noch eine kleine Menge BaO_2 analytisch festgestellt wurde.

Das im Sauerstoffstrom die Sauerstoffabgabe kennzeichnende Maximum bei etwa 800° geht über in das Maximum, welches durch Sinterung und Rekristallisation bedingt ist. Das durch Sauerstoffabgabe jeweils gebildete BaO verfällt auch gleich einer Ausheilung der Gitterbaufehler und einer Kornvergrößerung, infolge Sinterung und Rekristallisation.

In der Abb. 2 sind schließlich als strichpunktierte Kurve diejenigen Beobachtungen eingetragen, welche mit einem bereits zersetzten Präparat nach dem Abkühlen auf dem Wege einer neuerlichen Erhitzung im Stickstoffstrom gemacht wurden.

Die Abb. 3 betrifft ein *gemahltes* Fe_2O_3 , welches im *Stickstoff* als Trägergas untersucht wurde. Die voll ausgezogene Kurve bezieht sich auf die *Indizierung* mit *RdTh*, die gestrichelte auf diejenige mit *ThX*.

Wir haben schon in der Einleitung darauf hingewiesen, daß man hier nur bei der Indizierung mit *RdTh* eine homogene Durchdringung annehmen darf, wohingegen bei *ThX* nur mit einer oberflächlichen Adsorption zu rechnen ist. Dementsprechend ist der Verlauf der beiden Kurven vollständig verschieden.

Den früheren Ergebnissen unmittelbar vergleichbar, sind die mit *RdTh* erhaltenen Ergebnisse. Etwa zwischen 100° und 200° C sehen wir in Analogie zu dem am zermahlten BaO_2 aq beobachteten Ver-

⁶ Vgl. Ebda. S. 404.

⁷ Bezüglich dieser den Reaktionstypus $A \text{ starr} + B \text{ gasförmig} \rightarrow AB \text{ starr}$ betreffenden Eigentümlichkeiten vgl. die zusammenfassende Darstellung von G. F. Hüttig, Mh. Chem. 85, 98, 365 (1954), insbesondere die S. 110ff.

halten auch hier einen als Abdeckung oder Ausheilung zu deutenden Mahlungseffekt. Etwa von 250 bis 780° erfolgt dann ein gleichmäßiges, leicht nach oben gekrümmtes Ansteigen der Aktivität. Nimmt man die Schmelztemperatur des Fe_2O_3 mit 1570° C an, so liegt entsprechend der auf die absolute Schmelztemperatur bezogenen Temperaturzählung (vgl. die Teilung des oberen Randes der Abb. 3) dieses Gebietes etwa zwischen den Grenzen $\alpha = 0,3$ und $0,57$. Das ist das Temperaturgebiet,

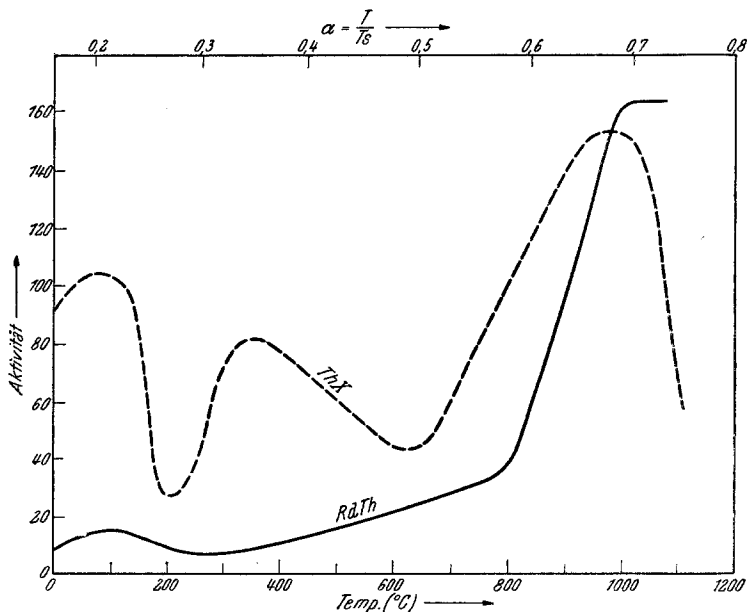


Abb. 3. Gemahlene Fe_2O_3 , Stickstoff als Trägern, indiziert a) mit RdTh (voll ausgezogen), b) mit ThX (gestrichelt).

in welchem man als dominierenden Vorgang eine Oberflächendiffusion annimmt⁸. Etwa bei 780° geht die Kurve durch einen Knickpunkt und wendet sich steil nach oben. Jetzt sind wir in dem Gebiet mit vorherrschender Gitterdiffusion. Der Anstieg ist bei etwa 980° wenigstens vorübergehend beendet, was auf die Auswirkung einer Sinterung bzw. Rekristallisation zurückgeführt werden muß. Der Verlauf dieser Kurven läßt unter Voraussetzung der angegebenen Kausalität auch einen Rückschluß auf die Aktivierungswärmen (= q) der Oberflächen-Diffusion ($q_1 = 4100$ cal) und die Gitter-Diffusion ($q_2 = 22300$ cal) zu⁹. Alles in Allem läßt sich feststellen, daß irgend welche chemischen Vorgänge im Verlaufe des Erhitzens unseres Fe_2O_3 -Präparates nicht auftreten.

⁸ G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse, loc. cit. S. 390ff.

⁹ Vgl. hierzu auch H. Schreiner, Österr. Chem.-Ztg. 53, 233 (1952).

Auf der gleichen Grundlage läßt sich auch die im wesentlichen wohl die Oberflächenveränderungen erfassende mit ThX erhaltene Kurve verstehen. Der Mahleffekt ist hier noch ausgeprägter, die mit einer merklichen Oberflächendiffusion einsetzende Oberflächen-Rekristallisation bildet sich mit einem bei etwa 350°C liegenden Maximum ab und die sich notwendigerweise auch auf die Oberflächenverhältnisse auswirkende Gitterdiffusion tritt als ein bei etwa 980°C liegendes Maximum in Erscheinung.

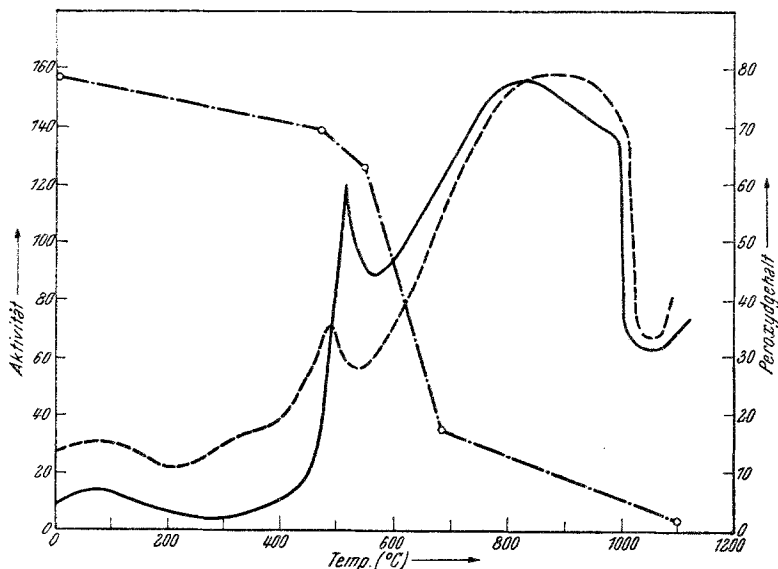


Abb. 4. Gemisch von gemahlenem $\text{BaO}_2 \cdot \text{aq}$ und Fe_2O_3 ; Stickstoff als Trägergas, a) $\text{BaO}_2 \cdot \text{aq}$ indiziert mit ThX und Fe_2O_3 inaktiv (voll ausgezogene Kurve), b) $\text{BaO}_2 \cdot \text{aq}$ inaktiv und Fe_2O_3 indiziert mit RdTh (gestrichelte Kurve).

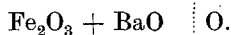
Die Abb. 4 betrifft eine gemahlene Mischung von $\text{BaO}_2 \cdot \text{aq}$ und Fe_2O_3 in dem stöchiometrischen Mischungsverhältnis $1 \text{ BaO} : 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3$. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Die voll ausgezogene Kurve betrifft eine Versuchsreihe, bei welcher $\text{BaO}_2 \cdot \text{aq}$ mit ThX indiziert und Fe_2O_3 inaktiv war. Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf Versuche bei denen $\text{BaO}_2 \cdot \text{aq}$ inaktiv und Fe_2O_3 mit RdTh indiziert war. Die strichpunktierte Kurve gibt in gleicher Weise wie in Abb. 1 den Gehalt an BaO_2 in Gewichtsprozenten des eingewogenen $\text{BaO}_2 \cdot \text{aq}$ an.

Der Mahleffekt ist in dem Gemisch in unveränderter Weise vorhanden, wie er auch bei den einzelnen für sich untersuchten Komponenten beobachtet wird. Auch das die Wasserabgabe kennzeichnende Maximum in der mit indiziertem $\text{BaO}_2 \cdot \text{aq}$ aufgenommenen Kurve zeigt eine nur geringe Verschiebung (von 450° auf 520°) in der Richtung gegen höhere Tem-

peratur. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß dieser Effekt diesmal bereits von einer deutlichen Sauerstoffabgabe überlagert ist.

Während bei der Erhitzung des unvermischten BaO₂ · aq die Sauerstoffabspaltung erst kurz unterhalb 500° beginnt und oberhalb 700° zum größten Teil beendet wird, bewirkt die Gegenwart von Fe₂O₃, daß die Sauerstoffabgabe bereits kurz oberhalb der Zimmertemp. einsetzt, und daß sie andererseits auch oberhalb 800° noch lange nicht auch nur näherungsweise beendet ist. Die Anwesenheit des Fe₂O₃ beschleunigt also die Sauerstoffabgabe in den niederen Temperaturgebieten und verzögert sie bei höheren Temperaturen.

Da bei Temperaturen bis mindestens 400° eine Bildung von Ferriten in merklichem Ausmaße nicht in Betracht kommt, so muß die auf die Sauerstoffabgabe beschleunigende Wirkung des Fe₂O₃ als ein katalytischer Effekt angesprochen werden. Die Affinität des Fe₂O₃ zu dem BaO dokumentiert sich hier als eine Auflockerung des BaO₂ etwa entsprechend dem Schema



Sehr beachtlich scheint uns die Beobachtung zu sein, daß bei einer solchen Funktion des Fe₂O₃ dieses selbst auch eine *Auflockerung erfährt*, wie sich eindeutig aus dem bei etwa 490° liegenden Maximum der gestrichelten (also der mit indiziertem Fe₂O₃ aufgenommenen) Kurve in der Abb. 4 ergibt.

Während bei den tieferen Temperaturen (also etwa unterhalb 500°) sich innerhalb realisierbarer Versuchszeiten das Fe₂O₃ mit dem BaO, welches es dem O entrissen hat, nicht auch noch vereinigen kann, also das einen Katalysator kennzeichnende Merkmal, des um seine Beute „betrogenen Betrügers“ hat, wird bei höheren Temperaturen (etwa oberhalb 600°) die chemische Vereinigung des Fe₂O₃ zu dem BaO erfolgen und aus dem Katalysator wird hier ein vollwertiger chemischer Reaktionspartner. Die Meinung, daß die für eine chemische Reaktion erforderliche räumliche Koexistenz so zustande kommt, daß die Moleküle des Fe₂O₃ von den Berührungsstellen mit dem BaO aus zunächst über die Oberfläche des letzteren wandern und das BaO umhüllen, um dann schließlich in dessen Gitterinneres zu diffundieren, bestätigen die vorliegenden Versuche weitgehend. Während des Vorganges der chemischen Vereinigung (etwa oberhalb 600°) nimmt das Emaniervermögen des Fe₂O₃ stärker zu als dasjenige des BaO, um es (in der Abbildung bei etwa 830°) schließlich zu überhöhen. Die für das Ausmaß des Emaniervermögens maßgebende Oberfläche des umhüllenden Fe₂O₃ nimmt zu, wohingegen das BaO infolge Abdeckung seiner Oberfläche an Wirksamkeit verliert. Aber auch der Austritt von Sauerstoff aus dem in dem BaO noch enthaltenen

BaO_2 muß infolge der Umhüllung mit Fe_2O_3 bzw. dem sich daraus bildenden Ferrit eine Verlangsamung erfahren, so wie es ja auch tatsächlich beobachtet wurde.

Das durch eine Sauerstoffabgabe bedingte Maximum (wie es in der voll ausgezogenen Kurve zu erwarten ist) und das durch die chemische Ferritbildung bedingte Maximum (wie es in beiden Kurven zu erwarten ist), gehen hier im wesentlichen ineinander über. Der steile Abfall beider Kurven bei etwa 1000° zeigt an, daß bei dieser Temp. eine plötzliche Kornvergrößerung bzw. relativ weitgehende Ausheilung der Gitterbaufehler des gebildeten Ferrits stattfindet. Nachdem dieser Abfall erfolgt ist, gelangt man in das Gebiet derjenigen Zustände, welche durch ihre hohe Remanenz und Koerzitivkraft Interesse erwecken.

Die in dieser Arbeit mitgeteilten Beobachtungen betreffen (wenn man etwa von der hier nicht sehr belangvollen Wasserabgabe des $\text{BaO}_2 \cdot \text{aq}$ absieht) den Reaktionstypus $AB \text{ starr} + C \text{ starr} \rightarrow AC \text{ starr} + B \text{ gasförmig}$, wobei in unserem Falle $A = \text{BaO}$, $B = \text{O}$ und $C = \text{Fe}_2\text{O}_3$ ist. Ein anderes technisch gleichfalls interessierendes Beispiel dieses Reaktionstyps ist der Vorgang $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{SO}_3$. Es sei diesbezüglich auf die Untersuchungen von *v. Bischoff*¹⁰ hingewiesen. Zuletzt möchten wir noch die hier wiederum mehrfach erbrachte Bestätigung des verallgemeinerten (und gerade für die vorliegende Untersuchungsmethode in charakteristischer Weise erfaßbaren) *Hedvallschen* Prinzips unterstreichen: Wenn irgend ein langlebiger Zustand in einen anderen langlebigen Zustand übergeht, so schreitet dieser Vorgang über Zustände erhöhter Aktivität (Auflockerung). Dies gilt sowohl für die Zustände im Gesamt-Aggregat, wie auch für diejenigen, welche nur die Oberfläche betreffen. Die erhöhte Aktivität hat begriffliche Ähnlichkeit mit der in der Gas-Kinetik eingeführten Vorstellung von der „Aktivierungsenergie“. Man darf annehmen, daß bei isothermer Betrachtung ein Zustand um so langlebiger ist, je höher das für den Übergang in einen nächsten Zustand erforderliche Ausmaß der Auflockerung liegt.

¹⁰ *F. v. Bischoff*, *Z. anorg. Chem.* **250**, 10 (1942).