

0,5–1 Grammatom Schwefel und 12–25 ml Pyridin (oder Dioxan) angewandt. Außerdem wird noch 0,1 Mol Ammoniumthiosulfat hinzugefügt.

Beispiel 34: Darstellung eines Trithions aus Isobutylen und Schwefel/Schwefeldioxyd<sup>52</sup>)

170 g Isobutylen, 213 g Schwefeldioxyd und 192 g Schwefel werden in einem Edelstahlautoklaven von 1600 ml Inhalt während 120 min auf 180–195 °C erhitzt. Hierbei erhält man 426 g eines dunklen Öles und 131 g einer wässrigen Flüssigkeit. Das ölige Reaktionsprodukt wird bei 1 mm Hg und 118–122 °C destilliert, wobei 186 g C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub> erhalten werden; Fp 37–38,3 °C.

Beispiel 35: 4,4'-Stilben-dicarbonsäure aus p-Toluylsäure und Schwefel<sup>108</sup>)

Eine Mischung von 1 Mol p-Toluylsäure (mindest. 97 proz. Reinheit) und 0,5 Mol Schwefel – Schwefel-Mengen bis 1 Mol sind anwendbar – werden in einem 3-Halskolben 4½ h auf 270–275 °C erhitzt. Allmählich scheidet sich in der immer dunkler werdenden Reaktionsflüssigkeit ein gelber Niederschlag von 4,4'-Stilben-dicarbonsäure ab. Wenn die Entwicklung von H<sub>2</sub>S beendet ist, wird auf 140 °C abgekühlt und 5 ml heißes Xylole je 1 g p-Toluylsäure zugegeben. Es wird nochmals 30 min unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und der Filterrückstand mit heißem Xylole gewaschen. Im Filtrat verbleiben nach dem Abdestillieren des Xyloles unreine p-Toluylsäure, Schwefel und etwas höhermolekulare Säuren. Die p-Toluylsäure kann durch Destillation wiedergewonnen werden. Der Filterrückstand wird mit heißem Dioxan extrahiert, wobei sich etwa 20 g höhere Säuren in 100 ml lösen. Der Rückstand

besteht aus 4,4'-Stilben-dicarbonsäure mit einer geringen Menge an gelbfärbten höheren Säuren. Eine Reinigung ist durch Kristallisation des Kaliumsalzes aus Wasser möglich; ebenso sind das Ammonium- oder das Guanidinsalz geeignet. Die freie Säure schmilzt bei 460 °C und zeigt ein Neutralisationsäquivalent von 134,1. Rohausbeute etwa 60 %, bezogen auf 51 % umgesetzter Toluylsäure.

In der Dioxan-Lösung befindet sich in der Hauptsache Tetra-(p-carboxyphenyl)-thiophen.

Beispiel 36: Umsetzung von 2,4,6-Trichlorphenol mit Schwefel<sup>59</sup>)

In eine Lösung von 100 Teilen Schwefelblume in 100 Teilen 30 proz. Oleum trägt man in der Kälte 200 Teile 2,4,6-Trichlorphenol ein, röhrt die braune Lösung einige Stunden bei 10–20 °C und trägt sie dann auf Eis aus. Das abgeschiedene Produkt wird in verdünnter Sodalösung alkalisch gelöst, von ungelöstem Schwefel abfiltriert und durch Eingießen der Lösung in verd. Salzsäure wieder gefällt. Das Rohprodukt wird abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls aus Eisessig oder Benzol umkristallisiert.

Man erhält in 93 proz. Ausbeute das 3,3'-Dioxy-2,4,6-2',4',6'-hexachlor-diphenyldisulfid (Fp 156–159 °C) in Form eines hellgelblichen Kristallpulvers. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sowie in verd. Sodalösung sehr gut löslich.

Unterwirft man an Stelle des 2,4,6-Trichlor-phenols eine entsprechende Menge 2,4,6-Tribrom-phenol der gleichen Schwefelungsreaktion und Aufarbeitung, so erhält man in guter Ausbeute nach Umkristallisierung aus Eisessig das 3,3'-Dioxy-2,4,6-2',4',6'-hexabrom-diphenyldisulfid vom Fp 198–202 °C in Form eines gelblichen Kristallpulvers.

Eingegangen am 12. März 1957 [A 877]

## Über ferromagnetische Eisenoxyde

Von Dr. R. ROBL, Neckargemünd bei Heidelberg

Für die Elektrotechnik, besonders für die Herstellung von Magnettonbändern, haben die ferromagnetischen Eisenoxyde Magnetit und γ-Eisenoxyd sowie die Ferrite wachsende Bedeutung erlangt. Über ihre Struktur, ihre Darstellung und ihr magnetisches Verhalten wird berichtet.

Eine Substanz ist ferromagnetisch, wenn ihre Permeabilität um vieles größer als 1 und ihre magnetische Induktion von der Stärke des äußeren Magnetfeldes abhängig ist. Jeder ferromagnetische Körper ist durch den Curie-Punkt charakterisiert, eine bestimmte Temperatur, bei welcher der Ferromagnetismus verschwindet und der Körper paramagnetisch wird. Dieser Paramagnetismus ist temperaturabhängig entsprechend dem Weißschen Gesetz. Außer den bekannten ferromagnetischen Metallen und einer Reihe Legierungen gibt es auch ferromagnetische Eisenoxyde.

Ihre magnetischen Eigenschaften sind eng mit ihrer dem kubischen System angehörenden Spinell-Struktur verbunden.

Der als Mineral vorkommende eigentliche Spinell ist Magnesiumaluminat MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Kristalle desselben Typs treten auch auf, wenn man das Aluminium durch ein anderes dreiwertiges und das Magnesium durch ein beliebiges zweiwertiges Metall ersetzt. So besitzt das ferromagnetische Eisenoxyd, FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, der Magneteisenstein oder Magnetit, ebenfalls Spinell-Struktur.

T. F. W. Barth und E. Postjak<sup>1)</sup> haben durch Röntgenaufnahmen gefunden, daß das kubische Spinell-Gitter in zwei Strukturen ausgebildet sein kann, die sie als normalen und inversen Typ bezeichnen. Die beiden Typen unterscheiden sich hinsichtlich der Anordnung der Kationen, während die Stellung der Sauerstoff-Anionen als dichteste Kugelpackung in einem Würfel in beiden Fällen die gleiche ist. Beim normalen Typ besetzen die zweiwertigen Ionen die Tetraederlücken, die von vier Sauerstoff-Ionen gebildet

werden, während die dreiwertigen Ionen in Oktaederlücken sitzen, die von 6 Sauerstoff-Ionen umgeben sind. Die Tetraederlücken werden als A-Lagen, die Oktaederlücken als B-Lagen bezeichnet. Pro Formeleinheit gibt es eine A-Lage und zwei B-Lagen. Nach diesem Typ sind Spinelle der Formel MeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gebaut, in denen Me = Mn, Fe, Co, Ni oder Zn ist.

Beim inversen Typ befinden sich die zweiwertigen Kationen auf B-Lagen, während die dreiwertigen Ionen die übrigbleibenden B-Lagen und die A-Lagen besetzen. Zu diesem inversen Typ gehören nach den röntgenographischen Messungen von E. J. Verwey und J. H. de Boer<sup>2)</sup> die meisten magnetischen Eisenoxyde.

L. Néel<sup>3)</sup> hat eine umfassende Theorie entwickelt, die es erlaubt, das Verhalten der magnetischen Eisenoxyde auf der Grundlage der Quantenmechanik rechnerisch abzuleiten. Danach ist der Magnetismus der Eisenoxyde durch das Vorhandensein magnetischer Ionen auf den beiden kristallographisch verschiedenen Lagen A und B des Spinnellgitters und dadurch verursachte indirekte, negative Wechselwirkungen zwischen diesen Ionen bedingt. Während bei den ferromagnetischen Metallen direkte, positive Wechselwirkungen zwischen den Metall-Atomen herrschen, ergeben sich die indirekten, negativen Wechselwirkungen zwischen den Metall-Ionen bei den magnetischen Eisenoxyden durch Vermittlung der Sauerstoff-Kationen. Nach Néel sind diese negativen, indirekten Wechselwirkungen die Ursache für die unerwartet geringe Sättigungsmagnetisierung beim absoluten Nullpunkt, für die ther-

<sup>1)</sup> J. Washington Acad. Sci. 21, 255 [1931]; Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr. 82 A, 325 [1932].

<sup>2)</sup> Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 531 [1936].  
<sup>3)</sup> Ann. Chim. physique (12) 3, 137 [1948].

mische Veränderung der spontanen Magnetisierung und für den abnormalen Kurvenverlauf der Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur oberhalb des Curie-Punktes.

*Néel* schlug deshalb für diese Substanzen die Bezeichnung Ferrimagnetika und für diese besondere Art des Magnetismus den Namen Ferrimagnetismus vor.

Unter Verzicht auf die Wiedergabe der physikalischen Forschungsergebnisse wird im folgenden über die Erweiterung unserer chemischen Kenntnisse auf dem Gebiet der magnetischen Eisenoxyde in den letzten 20 Jahren<sup>4)</sup> berichtet.

### Magnetit $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Der als Mineral vorkommende Magneteisenstein oder Magnetit wird zu der Erstkristallisation des schmelzflüssigen Magmas der Erde gerechnet<sup>5)</sup> und besteht in der Hauptsache aus dem Oxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , enthält aber je nach der Fundstätte größere oder kleinere Mengen von Begleitsubstanzen, und das Verhältnis des zweiwertigen zum dreiwertigen Eisen entspricht nicht immer genau dem stöchiometrischen Wert. Nimmt man hinzu, daß bei den Untersuchungen bald kompakte Stücke, bald Pulver verwendet wurden, so ist es nicht verwunderlich, wenn die Angaben über die magnetischen Eigenschaften in der Literatur stark schwanken. Wie sehr sich die Packung und die Korngröße bemerkbar machen, geht aus folgendem Versuch von *E. F. Herroun* und *E. Wilson*<sup>6)</sup> hervor.

Aus einem natürlich vorkommenden Magnetit wurde ein Probestück herausgeschnitten und zugleich wurde ein anderer Teil desselben Minerals fein gepulvert und mit 1–2 % Stärke oder Gelatine bei einem Druck von 1 t/Zoll<sup>2</sup> zu Probestücken derselben Abmessung wie das erste Stück gepreßt. Die Messungen ergaben für das kompakte Material ein Permeabilitätsmaximum von 19,8, für das gepräste Pulver dagegen nur einen Wert von 4,39.

Auch bei synthetisch hergestellten Magnetiten ist es nicht leicht, übereinstimmende Meßwerte zu erzielen, da selbst bei peinlichster Beachtung der Darstellungsvorschriften sich Unterschiede im physikalischen Aufbau der erhaltenen Kristalle ergeben<sup>7)</sup>. Die Methoden zur Herstellung von Magnetit kann man in fünf Gruppen einteilen:

- a) Fällung von Eisen(II)-salz-Lösungen mit Alkalien unter gleichzeitiger oder nachträglicher Oxydation der Niederschläge.
- b) Reduktion von Eisenoxyden oder Eisenoxyhydraten.
- c) Zersetzung von Eisen(II)- oder Eisen(III)-sulfiden oder Umsetzung von Eisensulfiden mit Eisenoxyden.
- d) Thermische Zersetzung von Eisencarbonat oder anderer organischer Eisenverbindungen.
- e) Oxydation von metallischem Eisen.

### a). Fällungsmethoden

Eine kritische experimentelle Nachprüfung der nach den Fällungsmethoden von *Lefort*, *Kaufmann-Haber*, *Baudisch* und *Welo* erhältlichen Magnetite nahmen *Fricke* und *Zerweck*<sup>8)</sup> vor.

Ein Verfahren zur Oxydation von Eisen(II)-oxydhydrat, das durch Alkali aus Eisen(II)-salz-Lösungen ausgefällt wurde, mit Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen unter erhöhtem Druck ließ sich *J. W. Ayers* schützen<sup>9)</sup>.

*L. M. Benett*<sup>10)</sup> beschreibt die Herstellung von Magnetit durch partielle Fällung einer Eisen(II)-sulfat-Lösung mit Natronlauge, Oxydation des erhaltenen Niederschlags mit Luft und Umsetzung des so erhaltenen Eisen(III)-oxydhydrates mit dem nachträglich aus der restlichen Eisen(II)-sulfatlösung ausgefällten Eisen(II)-hydroxyd.

Magnetite mit höherer Koerzitivkraft entstehen nach den Fällungsmethoden, wenn den Eisen(II)-salz-Lösungen, evtl. bei erhöhtem Druck geringe Mengen von Ionen anderer Metalle, spe-

<sup>4)</sup> Frühere Literatur s. *R. Fricke* u. *G. F. Hättig*: Hydroxyde u. Oxyhydrate, Akad. Verlagsges., Leipzig 1937, S. 325; *Gmelin*: Handbuch der anorg. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1931, 8. Aufl., Eisen, Teil B, S. 68.

<sup>5)</sup> *R. Klement*, Naturwiss. Rdsch. 2, 9 [1949].

<sup>6)</sup> Proc. physic. Soc. [London] 41, 100 [1928].

<sup>7)</sup> *A. Simon* u. *G. Ackermann*, Z. anorg. allg. Chem. 285, 309 [1956].

<sup>8)</sup> *R. Fricke* u. *W. Zerweck*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 52 [1937].

<sup>9)</sup> AP. 2133267 vom 18. 10. 1938.

<sup>10)</sup> AP. 2631085 vom 10. 5. 1953.

ziell des Co zugesetzt werden<sup>11)</sup>). Dabei muß bemerkt werden, daß die Koerzitivkraft und Remanenz solcher Produkte stark temperaturabhängig ist, d. h. mit steigender Temperatur abnimmt<sup>12)</sup>.

*R. Fricke*, *K. Walter* und *W. Lohrer*<sup>13)</sup> berichten, daß der nach *Kaufmann-Haber* hergestellte Magnetit nur 26 % FeO enthält, während die Formel  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  31 % erfordert.

Bei der systematischen Untersuchung der Fällungsbedingungen fand *G. Ackermann*<sup>14)</sup>, daß durch Variation der Reaktionstemperatur bei der Magnetit-Bildung die magnetischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte weitgehend verändert werden.

*A. Simon* und *G. Ackermann*<sup>7)</sup> stellen weiterhin fest, daß Kalium-, Natrium- und Ammoniumnitrat sich als die günstigsten Oxydationsmittel bei der Darstellungsmethode nach *Haber-Kaufmann* erwiesen. Wasserstoffperoxyd, Kaliumchlorat, Persulfate, Nitrobenzol und Äthylnitrat ergaben nur sehr geringe Ausbeuten an Magnetit.

Die Fällungsmethoden liefern den Magnetit stets mehr oder minder wasserhaltig. Die röntgenographischen Untersuchungen ergeben für alle Produkte unabhängig von der Art ihrer Herstellung das gleiche Diagramm des wasserfreien Magnetits<sup>15)</sup>. *R. Fricke* kommt zu dem Schluß, daß ein definiertes Hydrat des Magnetits nicht existiert<sup>16)</sup>.

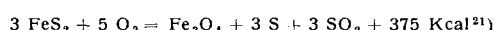
### b) Reduktion von Eisen(III)-oxyden

Diese Herstellungsart ist sehr eifrig bearbeitet worden, seit man magnetisches Eisenoxyd für die Herstellung von Tonbändern verwendet, wobei die verschiedensten anorganischen oder organischen Reduktionsmittel angewendet worden sind, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schmelzen der Alkalialze organischer Säuren, Pyrogallol, Schwefel und Schwefel-Verbindungen<sup>17)</sup>.

Nach einem Verfahren der Bayrischen Berg-, Hütten- und Salzwerke AG.<sup>18)</sup> wird das Eisenoxyd in oxydischen Erzen durch reduzierend wirkende Gasgemische bei erhöhter Temperatur in Magnetit übergeführt, um diesen dann magnetisch von der Gangart zu trennen. Einen besonderen Ofen für ein solches Verfahren beschreibt *P. H. Royster*<sup>19)</sup>. *Th. D. Heath*<sup>20)</sup> führt diesen Reduktionsprozeß nach dem Wirbelschichtverfahren durch, bei dem das feingemahlene Erz durch die eingeblasenen Gase in fließender, wirbelnder Bewegung gehalten wird.

### c) Aus Eisensulfiden

Magnetit entsteht beim Rösten von Pyriten entsprechend der Reaktionsgleichung



oder aus Pyrrhotin und Schwefeldioxyd<sup>22)</sup>.

Die Reaktion zwischen Eisensulfid und Schwefeldioxyd verläuft nach *T. Rosenquist* u. *P. H. Hynne* bei 500–1000 °C nach  $3 \text{FeS} + 2 \text{SO}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2,5 \text{S}_2^{23})$ . Mit Eisen(III)-oxyd setzen sich die Eisensulfide  $\text{FeS}$  bzw.  $\text{FeS}_2$  zu Magnetit um<sup>24)</sup>. Um den beim Rösten von Pyrit erhaltenen Magnetit von anderen Metallen und von der Gangart mag-

<sup>11)</sup> *I. P. Neroslavskaja*, Russ. P. 52904 vom 31. 3. 1938; *F. Wagenknecht*, Kolloid-Z. 112, 35 [1949]; 113, 65 [1949]; Agfa AG. für Photofabrikation, EP. 772269; Japan. P. 416 vom 29. 1. 1954; *A. Trofimow* u. *R. Robl*, DBP. 936392 vom 3. 12. 1953; Philips, EP. 719283 vom 17. 9. 1952; *Anorganica*, EP. 721630 vom 29. 8. 1952; Agfa, DBP. 891625 vom 10. 4. 1951.

<sup>12)</sup> *R. Robl*, unveröffentl. Versuche.

<sup>13)</sup> Z. Elektrochem. 47, 487 [1941]; vgl. auch *A. Krause* u. *J. Tulecky*, Z. anorg. allg. Chem. 213, 292 [1933], vgl. a. ebenda, Fußnote S. 293.

<sup>14)</sup> *G. Ackermann*, diese Ztschr. 66, 752 [1954].

<sup>15)</sup> *G. F. Hättig* u. *H. Möldner*, Z. anorg. allg. Chem. 196, 184 [1931].

<sup>16)</sup> *R. Fricke* u. *G. F. Hättig*: Hydroxyde u. Oxyhydrate, Akad. Verlagsges. Leipzig 1937, S. 348.

<sup>17)</sup> *M. Camras*, AP. 2694656 vom 25. 7. 1947; *R. Robl*, DBP. 801352 vom 21. 5. 1949; DBP. 801723 vom 21. 5. 1949; *D. M. Dovey* u. *W. R. Pitkin*, AP. 268168 vom 22. 11. 1949; EP. 650607 vom 24. 11. 1948; *F. Olmer*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 206, 353 [1938]; *A. Plotnikow* u. a., Mem. Inst. Chem., Acad. Sci. Ukr. SSR 3, 153 [1936]; 4, 39 [1937]; *G. O. Churfarov* u. a., J. physik. Chem. USSR 5, 1292 [1934]; *I. O. Edström*, J. Iron Steel Inst. [London] 175, 289 [1953].

<sup>18)</sup> DRP. 586866 vom 28. 2. 1931.

<sup>19)</sup> AP. 2528552 vom 10. 9. 1946.

<sup>20)</sup> AP. 2477454 vom 15. 9. 1944.

<sup>21)</sup> EP. 403961 vom 30. 6. 1932.

<sup>22)</sup> *H. Suzuki*, Bull. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 22, 293 [1943].

<sup>23)</sup> Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metalurgi 13, 196 [1953].

<sup>24)</sup> Saifiulin Khim. Prom. 1954, 174; ref. in C. A. 49, 128 [1955].

tisch trennen zu können, läßt man nach *I. de Vecchis*<sup>25)</sup> das Röstgut unmittelbar aus dem Ofen ohne Luftpufftritt in einen Behälter mit Wasser fallen, wodurch man die Oxydation des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu unmagnetischem Eisenoxyd verhindert.

#### d) Aus Eisen(II)-carbonat

Wird Eisen(II)-carbonat, das nach einem besonderen Verfahren<sup>26)</sup> hergestellt wurde, unter Ausschluß von Luft erhitzt, dann entsteht nach *M. Tennenbaum* und *C. van Eeuwyk*<sup>27)</sup> Magnetit. Auch beim Kochen von Eisen(II)-carbonat mit wässriger Alkali-Lösung bildet sich Magnetit<sup>28)</sup>. Magnetitpulver, deren Teilchengrößen sehr gleichmäßig bei  $1 \mu$  und darunter liegen, kann man durch thermische Zersetzung von Eisenoxalat oder Eisenformiat in inerter Gasatmosphäre bei  $450^\circ\text{C}$  erhalten<sup>29)</sup>. Pulver gleicher Feinheit bilden sich auch bei der Verbrennung von Eisencarbonyl unter beschränkter Sauerstoff-Zufuhr<sup>30)</sup>.

#### e) Oxydation von metallischem Eisen

Die Bildung von Magnetit aus Eisen mit Luft oder Wasserdampf ist schon lange bekannt (Hammerschlag) und des öfteren untersucht worden. In neuerer Zeit hat man erkannt, daß das Oxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sowohl mit der niederen ( $\text{FeO}$ ) als auch mit der höheren ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Oxydationsstufe des Eisens in einem Gleichgewicht steht, das vom Sauerstoff-Druck und von der Temperatur abhängig ist<sup>31)</sup>. So bildet sich nach *Pfeiffer* und *Laubmeyer* auf Eisenoberflächen bei  $1000^\circ\text{C}$  in reinem Sauerstoff im Druckbereich von  $10^{-3}$  bis  $1 \text{ mm Hg}$  nur  $\text{FeO}$ , bei Sauerstoff-Drucken über  $1 \text{ mm Hg}$  entsteht neben  $\text{FeO}$  auch Magnetit. *Fricke* und *Lohrer* fanden, daß metallisches Eisen mit Wasserdampf unterhalb  $560^\circ\text{C}$  sich unter Wasserstoff-Bildung zu Magnetit oxydiert; oberhalb von  $570^\circ\text{C}$  besteht das Reaktionsprodukt aus  $\text{FeO}$ , mit einem gewissen Gehalt an Magnetit. Auch beim Behandeln von Eisenoberflächen mit alkalischen Lösungen von Oxydationsmitteln entsteht Magnetit als schwarze, festhaftende Schicht<sup>32)</sup>.

Ein amerikanisches Patent schützt die Darstellung von Magnetit durch Sauerstoff-Oxydation von Eisendraht<sup>33)</sup>. Bei einem weiteren Verfahren werden Eisenspäne in einem geeigneten Ofen bei  $650$  bis  $900^\circ\text{C}$  mit überhitztem Wasserdampf behandelt<sup>34)</sup>. Bei der Reduktion von Nitrobenzol mit metallischem Eisen bildet sich, besonders in Anwesenheit gewisser Elektrolyte ( $\text{FeCl}_2$ ), Magnetit<sup>35)</sup>. Auch bei der Kupferverhüttung hat man das Auftreten von Magnetit beobachtet, wenn bei starkem Blasen der Stein wenig  $\text{SiO}_2$  enthält<sup>36)</sup>. Interessant ist, daß sich an den Wandungen von eisernen Hochdruckkesseln Magnetit bildet<sup>37)</sup> sowie daß grüner Rost beim Erhitzen im Vakuum in Magnetit übergeht<sup>38)</sup>.

Der Magnetit ist in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher physikalischer Arbeiten<sup>39)</sup> gewesen. Hier sei nur erwähnt, daß man bei synthetischen Magnetit-Kristallen je nach der Richtung sowohl positive als auch negative Magnetostriktion festgestellt hat<sup>40)</sup>. *B.A. Cathoun*<sup>41)</sup> konnte zeigen, daß das merkwürdige Verhalten von Magnetit hinsichtlich der Permeabilität, der spezifischen Wärme und der elektrischen Leitfähigkeit beim Abkühlen auf Tem-

<sup>25)</sup> FP. 775210 vom 16. 9. 1933.

<sup>26)</sup> DRP. 489550 vom 11. 6. 1926.

<sup>27)</sup> DRP. 507887 vom 22. 12. 1926.

<sup>28)</sup> DRP. 712457.

<sup>29)</sup> D. M. Dovey u. a., AP. 2689167.

<sup>30)</sup> G. Trageser u. L. Schlecht, DBP. 830946 vom 30. 12. 1949.

<sup>31)</sup> R. Fricke u. W. Lohrer, Z. Elektrochem. 47, 487 [1941]; J. K. Stanley u. a., Trans. Amer. Soc. Meet. Reprint Nr. 5, 1950; R. Collanges u. a., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 234, 728 [1952]; H. Pfeiffer u. C. Laubmeyer, Z. Elektrochem. 59, 579 [1955].

<sup>32)</sup> V. V. Ipat'ev u. a., C. R. Acad. Sci. URSS 94, 505 [1954]; V. Kortov, Zhm. Fiz. Khim. 28, 1327 [1954].

<sup>33)</sup> AP. 2365720 vom 9. 2. 1940.

<sup>34)</sup> It. P. 483610 vom 6. 8. 1953.

<sup>35)</sup> J. J. Risskin, J. appl. Chem. (USSR) 19, 569 [1946].

<sup>36)</sup> F. Vogel, Metallobörse 20, 257 [1930]; V. Tafel, ebenda 20, 370 [1930].

<sup>37)</sup> J. P. Warren, Southern Power Ind. 63, 110 [1945], ref. in C. A. 39, 1949 [1945].

<sup>38)</sup> Ryuuji Abe Sci. [Japan]. 19, 472 [1949].

<sup>39)</sup> Zusammenfassender Bericht von A. Michel, G. Chaudron u. G. Bénard, J. Physique Radium 12, 189 [1951]; E. W. Gorter, Philips Res. Rep. 9, 295 ff. [1954].

<sup>40)</sup> I. L. Stull u. L. R. Brickford, Physique Rev. 92, 845 [1953].

<sup>41)</sup> Ebenda 94, 1577 [1954].

peraturen zwischen  $-140$  bis  $-190^\circ\text{C}$  durch den Übergang des kubischen Gitters in ein orthorhombisches Gitter bedingt ist. Der Magnetit kristallisiert im kubischen System. Nach *E. J. Verwy und E. L. Heilmann*<sup>42)</sup> enthält die Elementarzelle als inverser Spinell-Typ 8 Moleküle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , d. h. zwischen 32 dicht gepackten Sauerstoff-Ionen verteilen sich 8 Fe(II)-Ionen und 16 Fe(III)-Ionen auf die vorhandenen A- und B-Lagen. Die Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt  $8,380 \text{ \AA}$ <sup>43)</sup>. Bei vorsichtiger Oxydation, bei der die Temperatur nicht über  $300^\circ\text{C}$  steigen darf, geht Magnetit, wie bereits *I. Robbins*<sup>44)</sup> fand, in ferromagnetisches Eisenoxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  über, dessen Röntgendiagramm sich von dem des Magnetits nicht unterscheidet.

Die Vorgänge im Kristall bei der Oxydation sind ziemlich kompliziert, da die Sauerstoff-Ionen an ihren Stellen der dichtesten Kugelpackung bleiben und nur eine Verarmung an Eisen-Ionen stattfindet<sup>45)</sup>.

#### Ferromagnetisches oder $\gamma$ -Eisenoxyd $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Das ferromagnetische Eisenoxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird  $\gamma$ -Eisenoxyd genannt, da man es durch Entwässerung von Rubinglimmer, den *F. Haber*<sup>46)</sup> als die  $\gamma$ -Modifikation des kristallisierten Eisenhydroxyds  $\text{FeOOH}$  bezeichnet (die  $\alpha$ -Modifikation ist das Nadeleisenerz bzw. der Goethit), erhalten hatte.

Diese Bezeichnung wurde auch auf das durch Oxydation von Magnetit entstehende Produkt übertragen. Das kristallisierte Eisenhydroxyd, das dem Rubinglimmer entspricht, kann auch künstlich hergestellt werden; es kristallisiert in sehr feinen gelben Nadeln, die dem rhombischen System angehören.

Es wird durch Oxydation von Eisen(II)-salz-Lösungen dargestellt, entweder in Gegenwart von Komplexbildnern, wie Pyridin<sup>47)</sup>, Natriumthiosulfat<sup>48)</sup> oder Hexamethylenetetramin<sup>49)</sup>, wobei als Oxydationsmittel Luft, Natriumjodat bzw. Natriumnitrit dienen, oder durch langsame Oxydation mit Luft<sup>50)</sup>. Auch durch Zusatz von Eisen(II)-chlorid-Lösungen oder Eisenpulver<sup>51)</sup> zu bereits durch alkalische Fällung erhaltenem Eisen(III)-oxydhydrat kann  $\gamma$ -Hydroxyd dargestellt werden. *S. Hilpert* und Mitarbeiter erhielten  $\gamma$ -Hydroxyd durch Hydrolyse von basischem Eisen(III)-chlorid  $\text{FeOCl}$  mit Wasser oder Laugen unter bestimmten Bedingungen der Konzentration bzw. der Temperatur<sup>52)</sup>. Die Annahme, daß durch einfaches Entwässern des  $\gamma$ -Eisenhydroxyds ein ferromagnetisches Eisenoxyd entsteht, ließ sich nicht bestätigen.

Schon *E. F. Herroun* und *E. Wilson*<sup>53)</sup>, die ebenso wie *S. Goldsztaub*<sup>54)</sup>, *R. B. Sosman* und *E. Posnjak*<sup>55)</sup> die Bildung des ferromagnetischen Eisenoxydes beim Entwässern von natürlich vorkommendem  $\gamma$ -Hydroxyd (Lepidocrocit-Rubinglimmer) beschrieben, machen darauf aufmerksam, daß der nach der Entwässerung aufgetretene Ferromagnetismus vielleicht durch die Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  infolge Anwesenheit geringer Mengen reduzierend wirkender Substanzen verursacht worden sein könnte.

Sie zeigten, daß beim Erhitzen von käuflichem, paramagnetischem  $\alpha$ -Eisenoxyd mit geringen Mengen organischer Substanzen stets ferromagnetische Produkte erhalten werden und betrachten eine Erhöhung der Suszeptibilität, die sich beim Erhitzen von reinem  $\alpha$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit einer beigemengten Probe ergibt, als die schärfste

<sup>42)</sup> J. chem. Physics 15, 174 [1947].

<sup>43)</sup> G. Hägg, Z. physik. Chem. 29 B, 95 [1935].

<sup>44)</sup> Chem. News 1, 11 [1859].

<sup>45)</sup> F. Kordes, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr. 91, 193 [1935]; E. J. Verwy, ebenda 91, 65 [1935]; G. Hägg, ebenda 91, 114 [1935].

<sup>46)</sup> Naturwissenschaften 13, 1007 [1925].

<sup>47)</sup> O. Baudisch, Chemiker-Ztg. 53, 450 [1929]; J. Amer. chem. Soc. 51, 943 [1929].

<sup>48)</sup> Hahn u. Hertrich, Ber. dtsc. chem. Ges. 56, 1729 [1923].

<sup>49)</sup> O. Glemser, ebenda 71, 159 [1938].

<sup>50)</sup> G. Schicker, Z. anorg. allg. Chem. 191, 322 [1930].

<sup>51)</sup> I. Martin, AP. 2560971 vom 17. 7. 1951.

<sup>52)</sup> Ber. dtsc. chem. Ges. 71, 2676 [1938].

<sup>53)</sup> Proc. physic. Soc. [London] 41, 108 [1928].

<sup>54)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 193, 534 [1931].

<sup>55)</sup> J. Washington Acad. Sci. 15, 332 [1925].

aller bisher bekannten Nachweismethoden für organische oder andere reduzierende Verbindungen. Nach *Baudisch* ist die komplexe Bindung des Eisenatoms bei der Darstellung des  $\gamma$ -Eisenhydroxyds die Voraussetzung für seine Bildung<sup>58)</sup>. Andererseits betrachtet *Hilpert* die besondere Art der Atomanordnung in seinen durch Hydrolyse von  $\text{FeOCl}$  erhaltenen Produkten als Ursache für den beim Entwässern auftretenden Ferromagnetismus. *R. Forrer*<sup>57)</sup> konnte an den von *Hilpert* dargestellten  $\gamma$ -Hydroxyden nur dann starken Ferromagnetismus beim Entwässern zwischen 250 und 275 °C beobachten, wenn die Temperatursteigerung pro min nicht mehr als 1 °C betrug. Bei schnellerem Erhitzen waren die erhaltenen Oxyde nur ganz schwach ferromagnetisch. Demgegenüber fanden *G.F. Hüttig* und *E. Strotzer*<sup>58)</sup> auch bei der Entwässerung von  $\alpha$ -Hydroxyd sehr hohe und feldstärkeabhängige Suszeptibilitäten, die durch Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  infolge der Einwirkung von Fettämpfen in der Vakuumapparatur auf das Eisenoxyd hervorgerufen wurden.

Reste der bei den verschiedenen Herstellungsmethoden des  $\gamma$ -Hydroxyds als Komplexbildner benützten Substanzen (Pyridin, Natriumthiosulfat, Hexamethylentetramin) können in den Hydroxyden zurückbleiben und dann bei der Entwässerung bei etwa 280 °C als Reduktionsmittel wirken. Dadurch können sich geringe Mengen Magnetit bilden, die sich anschließend zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oxydieren. *G. Schikorr*<sup>59)</sup> nimmt bei seinem Verfahren der langsamen Oxydation von Eisen(II)-salz-Lösungen die Bildung von Eisenferriten als Zwischenstufen an, die sich dann zu  $\gamma$ -Eisenhydroxyd oxydieren. Ebenso scheint bei der Darstellungsvorschrift von *J. Martin*<sup>60)</sup> infolge der Zugabe von Eisenpulver oder Eisen(II)-salz-Lösungen zu dem bereits gebildeten Eisen(III)-oxyhydrat die Bildung von Eisen(II)-hydroxyd möglich, das während der Entwässerung bei 230–250 °C mit dem Eisen(III)-oxyhydrat unter Bildung von Magnetit reagiert, der sich anschließend zu  $\gamma$ -Eisenoxyd oxydiert. Es sei noch erwähnt, daß *A. Goldberg*<sup>61)</sup> die Zersetzung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in Magnetit und Wasserstoff beobachtet hat und *O. Baudisch*<sup>62)</sup> fand, daß frisch gefälltes Eisen(II)-hydroxyd spontan zu Magnetit oxydiert wird.

Außerdem hat *A. Krause*<sup>63)</sup> nachgewiesen, daß das bei der Oxydation von Eisen(II)-hydroxyd erhältliche gelbe bis dunkelgelbe Produkt je nach der Basizität der Lösung 1–2,5 % zweiwertiges Eisen enthält.

Bei einem sehr gut ausgewaschenen, nach der Methode von *O. Glemser*<sup>64)</sup> mit Hexamethylentetramin und Natriumnitrit hergestellten  $\gamma$ -Hydroxyd konnte nach 14½ stündiger Entwässerung bei langsam bis 290 °C gesteigerter Temperatur keine Spur von Ferromagnetismus festgestellt werden. Ein anderes Präparat, das vermutlich nicht so sorgfältig gewaschen war, wurde nach 8-stündiger Entwässerung bei 250 °C zwar von einem Magneten angezogen, zeigte aber bei einer Messung im Magnetometer keine Remanenz<sup>65)</sup>.

Dieser Befund wird durch *A. Simon* und *G. Ackermann*<sup>66)</sup> bestätigt. Sie konnten nur sehr niedrige oder überhaupt keine Werte für die Sättigungs-Remanenz messen bei  $\gamma$ -Eisenoxyden, welche durch Entwässerung von nach den verschiedensten Methoden dargestellten,  $\gamma$ -Eisenhydroxyden erhalten wurden, im Gegensatz zu  $\gamma$ -Oxyden aus oxydierten Magnetiten verschiedener Herstellungsart. Die Autoren vermuten, daß die magnetisch aktivsten Oxyde der Hydrat-Reihe ihre relativ hohen Sättigungs-Remanenz-Werte „wahrscheinlich einer Bildung von Magnetit als Zwischenstufe bei der Darstellung besonders bei höherer Temperatur“ verdanken.

*H. E. v. Steinwehr* und *R. Weber*<sup>67)</sup> stellten eine Kruste von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  an der Wand eines eisernen Kessels fest, der eine 2%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung und ein Gemisch von Wasserstoff-Ammoniak und Spuren Luft bei 20 atm enthielt und *H. Forestier*<sup>68)</sup> beobachtete die Bildung von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bei der Zersetzung von Berylliumferrit  $\text{BeFe}_2\text{O}_4$  beim Erhitzen auf 400 °C.

Die technische Darstellung des für die Tonbandfabrikation in aller Welt benützten  $\gamma$ -Eisenoxyds geschieht heute ausschließlich durch vorsichtige Oxydation von Magnetit. Dabei behält das  $\gamma$ -Eisenoxyd den Kristallhabitus des

zu seiner Herstellung benutzten Magnetits bei. Der nach den Fällungsmethoden erhältliche Magnetit zeigt im Elektronenmikroskop würfelförmige Kristalle, während Magnetite, welche durch Reduktion kristallisierter  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Eisenhydroxyde erhalten werden, nach der Oxydation nadelförmiges  $\gamma$ -Eisenoxyd liefern. Diese Nadeln, deren Länge etwa zwischen 0,1–1,5  $\mu$  liegt, sind als Sekundärteilchen von kubischen Kristallen aufzufassen. Sie geben dasselbe Röntgendiagramm wie die würfelförmigen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Kristalle sowie der Magnetit<sup>69)</sup>. Das Kristallgitter des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  weist aber Leerstellen auf, da bei gleichbleibender Zahl von Sauerstoff-Ionen in der Elementarzelle nach der Oxydation die Zahl der Eisen-Ionen abnehmen muß. Während beim Magnetit auf die vorhandenen 32 Sauerstoff-Ionen 16 Fe-(III)-Ionen und 8 Fe(II)-Ionen kommen, stehen nach der Oxydation zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  den 32 Sauerstoff-Ionen nur  $21 \frac{1}{3}$  Fe(III)-Ionen gegenüber. Nach *Hagg* muß während der Oxydation das Gitter des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  stetig niederbrechen, wobei sich aber sofort wieder ein an Eisen-Ionen ärmeres neues Spinellgitter des  $\gamma$ -Eisenoxyds aufbaut. Die Kantenlänge des Elementarwürfels des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ist etwas kleiner als die des Magnetits; sie beträgt 8,322 Å. *R. Haul* und *Th. Schoon*<sup>70)</sup> fanden bei der Untersuchung feinstes Pulver von  $\gamma$ -Eisenoxyd, daß erst Sekundärteilchen mit einer Kantenlänge von 30–40 Å ferromagnetisch sind, während Teilchen unterhalb dieser Größenordnung noch keine magnetischen Orientierung aufweisen<sup>71)</sup>. *W. Klemm* bezeichnete das Verhalten dieser nicht ferromagnetischen kleinsten Teilchen als anti-ferromagnetisch. Das Gitter des  $\gamma$ -Eisenoxyds ist instabil und geht bei Temperaturen zwischen 400–500 °C leicht in das rhomboedrische des paramagnetischen  $\alpha$ -Eisenoxyds über<sup>72)</sup>. Durch Anwesenheit geringer Mengen von Fremdstoffen wird es stabilisiert<sup>73)</sup>.

## Ferrite

Der Magnetit ist der Spezialfall eines Spinelltyps, bei dem sowohl das dreiwertige als auch das zweiwertige Ion aus Eisen besteht. Die Gruppe, bei der das dreiwertige Ion Eisen und das zweiwertige Ion irgend ein anderes zweiwertiges Metall ist, nennt man Ferrite.

Diese Verbindungen sind schon lange als ferromagnetische Substanzen bekannt, haben aber erst in den letzten 10–15 Jahren besondere technische Bedeutung für die Elektroindustrie erlangt. Gegenüber den ferromagnetischen Metallen und Legierungen, die früher ausschließlich für die Herstellung von permanenten Magneten oder von Transformatorkernen dienten, zeichnen sich die Ferrite durch einen sehr großen elektrischen Widerstand aus, wodurch Wirbelströme verhindert werden. Diesen hohen spezifischen Widerstand verdanken sie ihrer Oxyd-Natur, da ihr Kristallgitter nicht, wie das der Metalle, freie Elektronen enthält. Ferrite kommen als natürliche Mineralien vor (Franklinit, Jakobsit, Trevorit sind Mn-Zn, bzw. Mn- bzw. Ni-Ferrite). Sie können aber auch durch Zusammenschmelzen oder Zusammensintern von Eisenoxyd mit der äquimolekularen Menge des Oxyds oder Carbonats eines zweiwertigen Metalls erhalten werden<sup>74)</sup>. Eine andere Darstellungsmethode besteht in der gemeinsamen Fällung von Eisen(III)-salz-Lösungen und Lösungen von Salzen des zweiwertigen Metalls in stöchiometrischen Verhältnissen und

<sup>58)</sup> J. Amer. chem. Soc. 54, 943 [1932].

<sup>59)</sup> C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 207, 670 [1938].

<sup>60)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 226, 97 [1936].

<sup>61)</sup> Ebenda 191, 322 [1930].

<sup>62)</sup> AP. 2560971 vom 17. 7. 1951.

<sup>63)</sup> Dissert., Dresden 1914, zit. nach *O. Baudisch*, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2046 [1935].

<sup>64)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2046 [1935].

<sup>65)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 174, 147 [1928]; Tabelle 1.

<sup>66)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 158 [1938].

<sup>67)</sup> R. Robl, unveröffentl. Versuche 1942.

<sup>68)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 285, 309 [1956].

<sup>69)</sup> Naturwissenschaften 39, 140 [1952].

<sup>70)</sup> C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 193, 733 [1931].

<sup>69)</sup> G. Hagg, Z. physik. Chem., 29 B, 95 [1935].

<sup>70)</sup> Z. Elektrochem. 45, 663 [1939].

<sup>71)</sup> Ebenda 46, 296 [1940].

<sup>72)</sup> Z. physik. Chem., 148 A, 401 [1930].

<sup>73)</sup> J. Huguet u. G. Chaudron, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 186, 1617 [1928].

<sup>74)</sup> Ann. Chim. Physique (3), 33, 47 [1851]; C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 53, 199 [1861]; Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1513 [1878].

