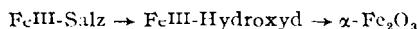


223. H. W. Kohlschütter und H. Schifferdecker: Chemie der α - Fe_2O_3 -Farben.

(Eingegangen am 9. November 1942.)

Die optischen Eigenschaften des rhomboedrischen EisenIII-oxyds (α - Fe_2O_3) lassen einen weiten Spielraum für die Farbe pulverförmiger Präparate dieser Verbindung zu. Ein einzelnes sehr dünnes und senkrecht zur c-Achse beobachtetes Eisenglimmerblättchen zeigt im durchfallenden Licht Pleochroismus; es erscheint in Richtung des ordentlichen Strahles bräunlich-rot, in Richtung des außerordentlichen Strahles gelblich-rot¹). Das Reflexionsvermögen der angenähert metallisch reflektierenden Krystalloberflächen ist bei der anisotropen Substanz richtungsabhängig²). Unterschiede der Teilchengröße und der Teilchenform bewirken, daß sich die Effekte der Lichtreflexion und der Lichtabsorption verschieden überlagern³). Umgekehrt sind Unterschiede des Farbtöns empfindliche Hinweise auf Unterschiede in der Teilchengestalt. Dieser Umstand kann für die Untersuchung der Reaktionsfolge



benutzt werden⁴).

Wegen der wirtschaftlichen Bedeutung der Eisenoxydfarben sind viele Vorschriften für die Herstellung von α - Fe_2O_3 -Präparaten mit bestimmten Farbtönen entwickelt worden. Diesen Vorschriften liegen sowohl Krystallisations- und Rekristallisationsvorgänge am Eisenoxyd als auch Fällungsreaktionen zugrunde, die zu Vorstufen des Oxyds, z. B. zu Hydroxyd führen. Wenn α - Fe_2O_3 aus Hydroxyd entsteht, kann sich die Struktur des letzteren auf die Krystallisation und damit auch auf die Farbe des Oxyds auswirken. Dies gilt besonders für die Fällung von Eisenhydroxyd aus SO_4^{2-} -haltigen Lösungen.

Die folgenden Versuche sind ein Nachtrag zu Versuchen über die Fällung von Eisenhydroxyden aus NO_3^- -haltigen Lösungen⁵). Sie zeigen in anderer Weise und noch deutlicher als die ersten Versuche, daß verschiedene Reaktionswege vom gelösten neutralen Eisensalz zum Hydroxyd führen: a) unmittelbare Fällung des Hydroxyds, b) Fällung des Hydroxyds über die Bildung löslicher basischer Eisensalze, c) Fällung schwer löslicher basischer Eisensalze und topochemische Umsetzung der festen Stoffe zu Hydroxyd. Auf diesen verschiedenen Reaktionswegen entstehen strukturell verschiedene Hydroxyde, bei deren Entwässerung die α - Fe_2O_3 -Krystallisation verschieden stark gehemmt ist.

Fällung.

1) Fällungsgeschwindigkeit: Wurde zu einer Fe^{+++} -haltigen Lösung sofort die gesamte dem Eisengehalt äquivalente Menge Ammoniak zugesetzt, dann fiel das Hydroxyd als voluminöser, dunkelbrauner Niederschlag aus. Bei dieser Fällungsart hatten die Anionen nur einen geringen Einfluß auf die Struktur des Niederschlags. Weder an der Größe des Sedimentationsvolumens noch an der Farbe war zu erkennen, ob der Niederschlag in NO_3^- -haltigen oder SO_4^{2-} -haltigen Lösungen entstanden war. Anionen wurden durch Austausch-

¹) F. Rinne, Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. **1890**, 193.

²) J. Königsberger, Ann. Physik [4] **43**, 1213 [1914].

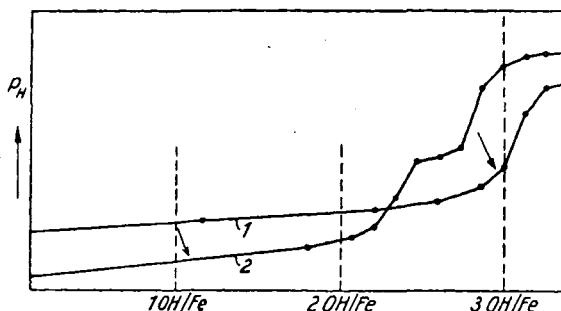
³) J. A. Hedvall, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **121**, 217 [1922].

⁴) H. W. Kohlschütter, Kolloid-Ztschr. **96**, 237 [1941].

⁵) H. W. Kohlschütter u. E. Kalipke, Ztschr. physik. Chem. [B] **42**, 249 [1939].

adsorption von dem oberflächenreichen Hydroxyd festgehalten. Sie ließen sich verhältnismäßig leicht mit verdünnter Ammoniaklösung auswaschen. Wurde dagegen zu der Fe^{+++} -haltigen Lösung Ammoniaklösung tropfenweise unter Rühren zugesetzt, dann trat der Einfluß der Anionen deutlich in Erscheinung. In der NO_3^- -haltigen Lösung bildete sich an der Eintropfstelle primär Hydroxyd. Dieses löste sich sekundär unter Bildung basischer Salze wieder auf. Die Lösung wurde immer dunkler, die Teilchengröße der gelösten basischen Salze immer größer. Erst kurz vor dem Äquivalenzpunkt ($\text{NH}_3/\text{Fe} = \text{OH}/\text{Fe} = 3$) fiel voluminöses, dunkelbraunes Hydroxyd aus. Dieses war ein Derivat der basischen Salze, die unmittelbar vor der Bildung des Niederschlags in Lösung vorlagen. Es darf im Gegensatz zu dem schnell gefällten, ähnlich aussehenden Hydroxyd als höher-molekulares Eisenhydroxyd bezeichnet werden, weil es durch Säure unmittelbar wieder in die höher-molekularen basischen Salze zurückgeführt werden kann⁵⁾. In SO_4^{--} -haltigen Lösungen waren die Erscheinungen ganz andere. Bei dem Beginn des Ammoniakzusatzes wurde die hellbraune Lösung etwas dunkler. Aber schon bei dem Verhältnis $\text{NH}_3/\text{Fe} = \text{OH}/\text{Fe} = 1$ bildete sich ein heller gelbbrauner und körniger Niederschlag. Seine Menge nahm bei weiterem Ammoniakzusatz zu. Er behielt seine helle Farbe angenähert bis zu dem Ammoniakzusatz $\text{NH}_3/\text{Fe} = \text{OH}/\text{Fe} = 2.5$. Bei weiterem Ammoniakzusatz wurde seine Farbe etwas dunkler (rötlicher). Sein Sedimentationsvolumen war nur ein Bruchteil des Sedimentationsvolumens eines unter sonst gleichen Bedingungen aus NO_3^- -haltigen Lösungen gefällten Niederschlags.

Mikroskopisch enthielten die aus NO_3^- - und SO_4^{--} -haltigen Lösungen schnell gefällten Hydroxyde dünne, leicht zerreißbare Gelkäute mit Falten und Rissen. Die aus SO_4^{--} -haltigen Lösungen langsam gefällten Hydroxyde enthielten dichte, harte Körner (Größenordnung 10^{-4} cm).



Abbild. 1. Fällung von Hydroxyd.

Kurve 1: aus Eisennitrat-Lösung, Kurve 2: aus Eisenammoniumalaun-Lösung.
Es sind nicht alle Meßpunkte eingetragen.

Abbild. 1 gibt die pH -Änderungen während des langsamten Zusatzes von Ammoniak (OH/Fe) zu Eisensalzlösungen wieder. Die Pfeile bezeichnen den Beginn bleibender Niederschlagsbildung.

Aufnahme der Kurven: Vorgelegt 25 ccm 0.1-n. Eisennitrat- bzw. Eisenammoniumalaun-Lösung. pH -Messung potentiometrisch. Sauerstoffelektrode als Indicatorelektrode. Ammoniakzusatz je 1 ccm 0.1-n. Lösung = 10^{-4} Mol NH_3 . Warte-

zeit zwischen 2 Z. sätzen je 1 Minute. Messung des Potentials unmittelbar vor jedem neuen Ammoniakzusatz. Gleichgewichtswerte wurden nicht abgewartet⁶⁾.

Beide Kurven sind Reaktionsgeschwindigkeitskurven. Kurve 2 hat im Gegensatz zu Kurve 1 im Bereich $OH/Fe = 2-3$ eine Unstetigkeit. Würde die Kurve eine Gleichgewichtskurve sein, dann würde diese Unstetigkeit die Bildung eines Bodenkörpers andeuten, an dessen Aufbau sich Fe^{+++} , OH^- und SO_4^{2-} -Ionen etwa im Verhältnis 1:2.5:0.25 beteiligen. In einer Reaktionsgeschwindigkeitskurve bedeutet die Unstetigkeit aber nur, daß um $OH/Fe = 2.5$ die zugesetzten OH^- -Ionen wieder schneller als vorher verbraucht würden. Da in diesem Bereich die Farbe des Bodenkörpers von einem gelbbraunen zu einem rötlichbraunen Ton umschlug, schien hier eine schnellere Umsetzung des primär gebildeten Bodenkörpers mit Ammoniak zu erfolgen. Über die tatsächliche Zusammensetzung und über die Veränderungen des Bodenkörpers während der Dauer der Fällung gab die Analyse desselben Aufschluß.

Die Unstetigkeit in der Kurve 2 war unter den angegebenen Bedingungen reproduzierbar. Ihr Auftreten hing jedoch von der Zuflußgeschwindigkeit des Ammoniaks und von der Konzentration der angewandten Eisen- und Ammoniak-Lösungen, d. h. von geringen Änderungen im Aufteilungszustand des Bodenkörpers ab.

2) Analyse des Bodenkörpers: Die Fällung wurde in größeren Ansätzen mit 1-n. Eisenammoniumalaun- bzw. Ammoniak-Lösungen und mit der Geschwindigkeit 10^{-3} bis 10^{-4} Mol NH_3 je Min. ausgeführt. Während der Fällung wurden kleine Proben der Suspension entnommen und analysiert. Bestimmt wurde die bis zur Probenahme zugesetzte Ammoniakmenge ($NH_3/Fe = OH/Fe$) und der SO_4 -Gehalt (SO_4/Fe) des von der Lösung getrennten, mit kaltem Wasser bis zur SO_4 -Freiheit des Waschwassers ausgewaschenen Niederschlags (direkte Analyse) sowie der SO_4 -Gehalt des unter der Lösung stehenden, nicht ausgewaschenen Niederschlags (indirekte Analyse). Die Ausführung der direkten und indirekten Analyse war durch die körnige Beschaffenheit des Niederschlags erleichtert. Vor der Probenahme wurde der Ammoniakzufluß zur Eisensalz-Lösung abgestellt, die Suspension noch mehrere Stunden weitergerührt. In dieser Wartezeit konnten Lösung und Niederschlag gleichmäßig durchreagieren. Die Niederschlagsmenge nahm dabei etwas zu:

$NH_3/Fe = OH/Fe$	0.9	1.2	1.66	2.2	2.8	3.0
SO_4/Fe , direkte Analyse	0.18		0.08		0.11	0.06
SO_4/Fe , indirekte Analyse		0.3		0.22		

Wurde unter sonst gleichen Bedingungen die erste Fraktion des Niederschlags vollständig von der Lösung getrennt und der Ammoniakzusatz zu der klaren Lösung fortgesetzt, dann sank der SO_4 -Gehalt in der zweiten Fraktion des Niederschlags nicht ab:

$NH_3/Fe = OH/Fe$	0.9	2.5
SO_4/Fe , direkte Analyse	0.17	0.19

Die direkte Analyse lieferte die untere, die indirekte Analyse die obere Grenze für SO_4/Fe ; denn es war möglich, daß bei dem Auswaschen der Niederschläge auch ein Teil der von ihnen gebundenen Säurereste entfernt wurde, in den nicht ausgewaschenen Niederschlägen dagegen gelöstes Sulfat eingeschlossen blieb. Die fettgedruckten Werte beziehen sich auf die jeweils ersten

⁶⁾ Vergl. T. S. Britton, Hydrogen Ions, London 1932, S. 301.

Faktionen der Niederschläge. Ihr SO_4^{2-} -Gehalt lag, wie es die potentiometrische Verfolgung der Fällung vermuten ließ, zwischen 0.17 und 0.3 SO_4/Fe . Diese Zusammensetzung hatten bis zu dem Ammoniakzusatz $\text{NH}_3/\text{Fe} = \text{OH}/\text{Fe} = 2.5$ auch die späteren Fraktionen im Augenblick der Ausscheidung aus der Lösung. Die Fällungsreaktion war jedoch von der Umsetzung des Bodenkörpers mit Ammoniak zu SO_4^{2-} -ärmeren Bodenkörpern überlagert. Da die Umsetzungsgeschwindigkeit des Bodenkörpers empfindlich vom Aufteilungszustand abhing, konnten die SO_4/Fe -Werte nur in den angegebenen Grenzen reproduziert werden. Von Säure wurden die SO_4^{2-} -haltigen Niederschläge nur langsam angegriffen.

3. Einfluß der SO_4^{2-} -Konzentration: Form, Farbton und Analyse der Niederschläge (SO_4/Fe) ermöglichen schnelle Feststellungen darüber, in welchem Ausmaß der Verlauf der Fällung bei vergleichbarer Fällungsgeschwindigkeit vom SO_4^{2-} -Gehalt der Ausgangslösung abhing. Durch Mischung von Eisennitrat und Ammoniumsulfat wurden Lösungen mit den Verhältnissen $\text{SO}_4/\text{Fe} = 1.5, 0.5, 0.25, 0.17$ und 0 hergestellt. Völlige Übereinstimmung mit dem Niederschlag aus Eisenammoniumalaun-Lösung bestand zunächst für die Fällung aus der Lösung $\text{SO}_4/\text{Fe} = 1.5$. Die Niederschläge aus den Lösungen $\text{SO}_4/\text{Fe} = 0.5$ und 0.25 waren etwas lockerer, aber ebenso hell. Bei dem Übergang zu den Lösungen $\text{SO}_4/\text{Fe} = 0.17$ und 0 nahm das Sedimentationsvolumen sprunghaft zu. Die Farbe dieser Niederschläge war dunkelbraun. Die Bildung des hellen, dichten und körnigen Bodenkörpers mit dem SO_4^{2-} -Gehalt $\text{SO}_4/\text{Fe} = 0.2$ bis 0.3 war also an hohe SO_4^{2-} -Konzentration der Ausgangslösung gebunden.

4) Fällung aus basischer Eisennitrat-Lösung: Aus basischen Eisennitratlösungen fielen bei dem Zusatz von Ammoniumsulfat im Verhältnis $\text{Fe}:\text{SO}_4 = 1:1.5$ sofort helle gelbbraune Niederschläge aus, deren Eigenschaften zwar nicht vollständig, aber weitgehend mit den Eigenschaften der aus Eisenammoniumalaun-Lösung mit Ammoniak langsam gefällten Niederschläge übereinstimmten. Auch hier nahm der Anteil des gefällten Eisens in einigen Stunden nach dem Ammoniumsulfatzusatz etwas zu; er betrug bei $\frac{2}{3}$ -basischen Lösungen rund 90% des ursprünglich gelösten Eisens. Aus frisch hergestellten basischen Eisennitrat-Lösungen waren die Niederschläge SO_4^{2-} -reicher ($\text{SO}_4/\text{Fe} \sim 0.2$) als die Niederschläge aus gealterten Lösungen ($\text{SO}_4/\text{Fe} < 1$), weil bei der Alterung dieser Lösungen eine (vornehmlich lineare) Vergrößerung der Fe-haltigen Teilchen und damit eine Verminderung ihrer mit SO_4^{2-} -Ionen reaktionsfähigen Stellen stattfindet⁷⁾. Bei der Reaktion basischer Eisennitrat-Lösungen mit Ammoniumsulfat treten Übergänge zwischen spezifischen Ionenreaktionen (Kation der basischen Salze + SO_4^{2-} -Ion \rightarrow schwer lösliches basisches Sulfat) und unspezifischen Flockungsreaktionen (Fällung kolloider Teilchen durch Elektrolyte) auf⁸⁾. Es muß angenommen werden, daß dies auch bei der langsamen Fällung SO_4^{2-} -haltiger Lösungen von neutralen Eisensalzen mit Ammoniak der Fall ist. Alle Fällungen wurden bei 20° ausgeführt⁹⁾.

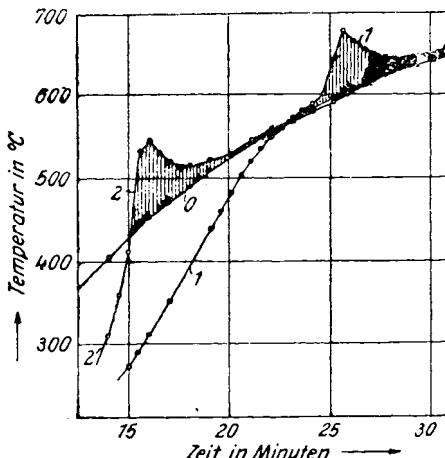
⁷⁾ H. W. Kohlschütter u. E. Kalippke, Ztschr. physik. Chem. [B] 42, 261 [1939].

⁸⁾ H. W. Kohlschütter u. E. Kalippke, Ztschr. physik. Chem. [B] 42, 264 [1939].

⁹⁾ Vergl. H. Nitschmann, Helv. chim. Acta 21, 1609 [1938]: Langsame Fällung von EisenIII-hydroxyd durch Oxydation von EisenII-sulfat-Lösung bei 50—60°.

Entwässerung.

1) α - Fe_2O_3 -Krystallisation: Der helle gelbbraune Bodenkörper (SO_4/Fe 0.2—0.3) und sein dunkleres rötlichbraunes Umsetzungsprodukt mit Ammoniak ($SO_4/Fe = 0$) waren röntgenographisch amorph. Durch thermische Analyse wurden die Temperaturbereiche ermittelt, in welchen bei Erhitzen der beiden Stoffe die Krystallisation von α - Fe_2O_3 einsetzte und sich zur Hauptsache abspielte. Abbild. 2 enthält die Erhitzungsgeschwindigkeitskurven¹⁰⁾.



Abbild. 2. Erhitzungsgeschwindigkeit.

Kurve 0: ausgeglühtes Eiseinoxid (Vergleichskurve), Kurve 1: SO_4 -haltiges Hydroxyd ($SO_4/Fe = 0.18$), Kurve 2: SO_4 -freies Hydroxyd.

Ein aus Eisenammoniumalun-Lösung langsam gefällter Niederschlag wurde nach der Fällung geteilt. Der erste Teil wurde mit Wasser, der zweite Teil bis zur SO_4 -Freiheit mit Ammoniaklösung ausgewaschen. Abschließend wurden beide Teile mit Aceton-Äther getrocknet und an laufender Pumpe möglichst weitgehend von Ätherresten befreit. Vergleichssubstanz: ausgeglühtes α - Fe_2O_3 . Die durch die Erhitzungsgeschwindigkeitskurven angezeigten Veränderungen der Präparate wurden röntgenographisch kontrolliert.

In dem SO_4 -haltigen Teil des Präparats (Kurve 1) überschritt die Geschwindigkeit der exothermen Krystallisation von α - Fe_2O_3 bei rund 560°, in dem SO_4 -freien Teil (Kurve 2) schon bei rund 420° ihren Schwellenwert. Beginn und Fortschritt der α - Fe_2O_3 -Krystallisation waren empfindlich von dem SO_4 -Gehalt abhängig, der nach dem Auswaschen mit Wasser oder Ammoniak noch in dem Bodenkörper gefunden wurde. Der SO_4 -Gehalt konnte sich höchstens in den Grenzen $SO_4/Fe = 0.2$ bis 0 bewegen. Auch wenn nur Bruchteile des maximalen SO_4 -Gehalts durch Behandlung des Bodenkörpers mit Ammoniak entfernt wurden, verschob sich der Krystallisationsbereich deutlich in Richtung tieferer Temperaturen. Die Umsetzung mit Ammoniak bewirkte allerdings nicht nur die (quantitativ faßbare) Veränderung des SO_4 -Gehalts, sondern auch eine (quantitativ nicht faßbare) Auflockerung der festen Phase. Diese Auflockerung war die Ursache für die Farbänderung gelbbraun \rightarrow rötlichbraun beim Auswaschen. Sie spielte sich

¹⁰⁾ H. W. Kohlschütter u. F. Spieß, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **236**, 165 [1938].

im Innern der mikroskopisch abgrenzbaren Körner ab. Sie bewirkte nicht die völlige Zerstörung dieser Körner, hatte also nur geringen Einfluß auf das Sedimentationsvolumen des Niederschlags. Der SO_4 -Gehalt war das am leichtesten zu bestimmende Kennzeichen der Niederschläge.

2) Farbe (und Teilchengröße) der Entwässerungsprodukte: Wurde die Erhitzung kleiner Niederschlagsmengen kurz nach der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Krystallisation unterbrochen, dann waren die Farben der wiedererkalteten Präparate leuchtend rot oder dunkelrot, je nachdem SO_4 -reicheres Hydroxyd oder SO_4 -ärmeres Hydroxyd als Ausgangsprodukt gedient hatte. In allen Fällen unterschieden sich diese Präparate durch einen rötlichen Ton von den gleichartig erhitzten Entwässerungsprodukten schnell gefällter Hydroxyde. Diese waren immer braun. Die Glanzwinkel der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Krystallchen in den rötlichen Präparaten stimmten um 0.1% mit den Glanzwinkeln von ausgeglühtem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ überein¹¹⁾. Der mittlere Durchmesser ihrer kohärent reflektierenden Teilchen¹²⁾ war kleiner als der mittlere Durchmesser der Teilchen in gleichartig erhitzten braunen Präparaten. Röntgenographisch konnten die kleinen Unterschiede der Teilchengröße und Teilchenform in den Entwässerungsprodukten verschieden SO_4 -haltiger Hydroxyde nicht genügend genau bestimmt werden. Dagegen zeigten Unterschiede der Farbtöne an, daß sich auch sehr geringe strukturelle Unterschiede der amorphen Ausgangsprodukte, die indirekt durch den SO_4 -Gehalt erkannt wurden, nachhaltig auf die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Krystallisation auswirkten. Diese Verhältnisse erklären die praktische Erfahrung, daß die Reproduktion eines bestimmten rötlichen Farbtöns bei der Herstellung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparaten durch Fällung und Entwässerung größerer Ansätze von Hydroxyden aus SO_4 -haltigen Eisensalz-Lösungen erhebliche Schwierigkeiten machen kann.

Die einzelnen Beobachtungen lassen sich durch die Aussage zusammenfassen, daß die $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Krystallisation bei der thermischen Entwässerung der aus SO_4^{2-} -haltigen Eisensalz-Lösungen langsam gefällten und verschieden weit von SO_4^{2-} befreiten Hydroxyde größeren Widerständen als bei der Entwässerung der aus NO_3^- -haltigen Lösungen gefällten Hydroxyde begegnet. Aussagen über die Natur dieser Widerstände sind damit nicht verbunden und auch noch nicht möglich. Es ist unwahrscheinlich, daß allein der SO_4 -Gehalt (bei der Erhitzung entstehendes SO_3) die Keimbildung und das Keimwachstum von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hemmte. Die Bildung der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase wurde sicher wesentlich durch die Struktur des Hydroxydgeüstes beeinflßt.

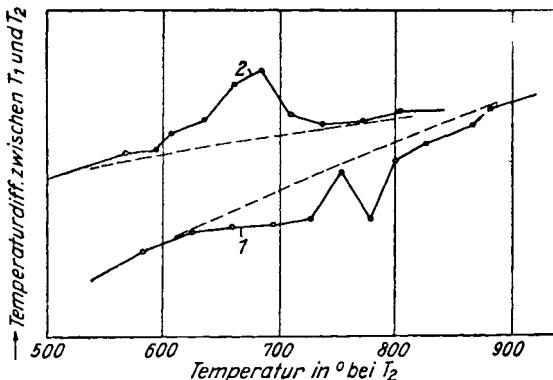
Die rötlichen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparate waren sehr lockere Pulver. Sie enthielten noch kleine Mengen Wasser. Sie hemmten die Polymerisation von monomerem Styrol beinahe so stark wie A-Kohle. In 5-proz. Benzol-Polystyrol-Lösung wurden sie durch Schütteln so weitgehend dispergiert, daß die mikroskopisch abgrenzbaren Teilchen Brown'sche Bewegung ausführten. Die Leuchtkraft der lufttrocknen, porösen Präparate nahm ab, wenn diese in ein Medium mit höherem Brechungsindex, z. B. in Polystyrol, eingebettet wurden¹³⁾.

3. Rekristallisation: Die Farb- und Strukturunterschiede, welche auf Unterschiede in der Vorgeschichte von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparaten zurückzuführen waren, gingen bei rund 700° verloren. Bei dieser Temperatur rekristallisierte $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rasch. J. A. Hedvall hat den Einfluß dieser Rekristallisation von rotem Eisenoxyd im Bereich der mikroskopischen Sichtbarkeit eingehend

11) R. Fricke u. L. Klenk, Ztschr. Elektrochem. 41, 617 [1935].

12) ~ 100 Å. 13) Versuche von Th. Hähnlein.

beschrieben³). O. Hahn und V. Senftner haben gezeigt, daß ungefähr in diesem Temperaturbereich eine Unstetigkeit im Emaniervermögen von Eisenoxyd auftritt¹⁴). Zum Abschluß der hier beschriebenen Versuche wurden Erhitzungsgeschwindigkeitskurven an allen benutzten $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparaten mit Hilfe einer empfindlichen Differentialmethode aufgenommen.



Abbild. 3. Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit von Eisenoxyd (Differentialmethode).

Kurve 1: Erhitzung, Kurve 2: Abkühlung.

T_2 : Temperatur der Tiegelwand, T_1 : Temperatur des Tiegelinhalt (α-Fe₂O₃). Es sind nicht alle Meßpunkte eingetragen.

Gemessen wurde die Erhitzungsgeschwindigkeit bzw. die Abkühlungsgeschwindigkeit eines mit Eisenoxyd gefüllten Ti-gels und die während der Erhitzung bzw. Abkühlung zwischen Tiegelinhalt und Tiegelwand bestehenden Temperaturdifferenzen.

Alle Präparate ergaben dasselbe Bild. In Abbild. 3 sind auf der Abszisse die Temperaturen der äußeren Tiegelwand, auf der Ordinate Temperaturdifferenzen zwischen Tiegelwand und Tiegelinhalt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) aufgetragen. Jede Abweichung von den stetigen punktierten Kurven zeigt Störungen des stetigen Wärmeßusses zwischen Tiegelwand und Tiegelinhalt durch wärmeverbrauchende bzw. wärmeliefernde Vorgänge im Tiegelinhalt an. Kurve 1: Bei Erwärmung nahm die Temperatur des Oxyds stetig bis über 600° zu. Dann folgte ein erster und nach einer kurzen Erholung ein zweiter wärmeverbrauchender Vorgang; zwischen 800° und 900° setzte sich die Erwärmung des Oxyds wieder stetig fort. Kurve 2: Bei Abkühlung fand zwischen 600° und 700° ein wärmeliefernder Vorgang statt. Die Erscheinungen ließen sich an ein und demselben Präparat beliebig oft wiederholen. Ihre vollständige Deutung steht noch aus¹⁵). Die Unstetigkeit in der Erhitzungsgeschwindigkeitskurve war bei den roten stärker als bei ausgeglühten Oxydpräparaten ausgeprägt. Rote Präparate, die einmal diese Vorgänge durchgemacht hatten, waren nach dem Erkalten braun.

¹⁴) O. Hahn u. V. Senftner, Ztschr. physik. Chem. [A] **170**, 191 [1934].

¹⁵) G. Chaudron u. H. Forestier, Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 763 [1924]: Unstetigkeit in der therm. Ausdehnung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 675°; R. B. Sosman u. J. C. Hostetter, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 831 [1916]: Unstetigkeit der Erhitzungsgeschwindigkeit bei 678° und 755—785°; vergl. Gmelins Handbuch, 8. Aufl., Band Eisen, Teil B, S. 74.