

VI. Herstellung und Kristallstruktur von Ferrooxyd (FeO).

Von

Ralph W. G. Wyckoff und E. D. Crittenden¹⁾.

(Mit 4 Textfigur.)

Einführung.

Die niedrigste Temperatur, bei der Ferrooxyd stabil ist, ist durch Beobachtung der Phasengleichgewichte im System Eisen—Sauerstoff zu etwa $570^{\circ}C$ bestimmt worden²⁾. Man hat daher nie Oxyde, die völlig frei von dreiwertigem Eisen waren, herstellen können, weder durch sorgfältige Reduktion höherer Oxyde³⁾, noch durch Fällung von Ferrooxyd und nachfolgende Beseitigung des Wassers⁴⁾.

Im Verlauf von Röntgenuntersuchungen an künstlichen Magnetiten⁵⁾, die aus Schmelzen gewonnen waren, wurden Interferenzen gefunden, die von einer eisenreicheren Phase als Magnetit, jedoch nicht von metallischem Eisen herstammten. Der Versuch, diese neue Phase kennen zu lernen, führte zu der Herstellung einer Substanz, die im wesentlichen Ferrooxyd darstellt.

Herstellung von Ferrooxyd.

Durch Verbrennen von Eisen in Sauerstoff wurde ein Oxyd von der durchschnittlichen Zusammensetzung Fe_3O_4 gewonnen. Auf je 4 Gewichtsteile dieses Oxyds wurde dann ein weiterer Teil Eisen zugesetzt und das Gemenge in einem elektrischen Schmelzofen geschmolzen. Die erhaltene Masse wurde zerstoßen und noch einmal geschmolzen und stellte danach ein mit Eisen gesättigtes Präparat dar.

Das so hergestellte Oxyd war, in auffallendem Gegensatz zu Magnetit

1) Ein eingehenderer Bericht über diese Versuche wird im Journ. Amer. Chem. Soc. veröffentlicht werden.

2) Eastman, J. Am. Chem. Soc. **44**, 975 (1922); Eastman u. Evans, *ibid.* **46**, 888 (1924).

3) Hilpert u. Beyer, Ber. **44**, 4698 (1911).

4) Sosman, J. Wash. Ac. Sc. **7**, 55 (1917); Ferguson, Can. Chem. Met. **7**, 175 (1923).

5) Wyckoff u. Crittenden, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2867 (1925).

und reinem Eisen, nicht merklich ferromagnetisch. Es war schwarz und spröde und unterschied sich im allgemeinen Aussehen und in der Härte nur wenig von aus der Schmelze gewonnenem Magnetit. Nachdem das neue Präparat von den anderen Bestandteilen der Schmelze getrennt worden war, ergab die optische Untersuchung von polierten Schliffen, daß es bis auf kleine Einschlüsse von metallischem Eisen einheitlich war¹⁾. Die Mehrzahl dieser Einschlüsse wurde nach Pulverisierung der endgültigen Substanz auf magnetischem Wege entfernt. Die chemische Analyse dieses gereinigten Oxyds ergab, daß es im wesentlichen die Zusammensetzung FeO hatte.

Die Kristallstruktur von Ferrooxyd.

Pulveraufnahmen ergaben die in Tabelle 1 aufgeführten Interferenzlinien. Sie stimmen überein mit den Linien, die zu erwarten sind von einem kubischen Kristall mit 4 Molekeln FeO in der Grundzelle, entweder in

Tabelle 1.

Die wichtigsten Linien aus dem Pulverdiagramm von FeO .

$\frac{0,710 \text{ \AA}}{2 \sin \theta}$	$\sin^2 \theta$	Beob. Verhält. von $\sin^2 \theta$	Indizes
2,484 Å	0,02043	2,99	111 (4)
2,149	0,02729	4,00	100 (2)
1,549	0,05463	8,00	110 (2)
1,295	0,07513	10,99	113 (4)
1,238	0,08225	12,04	111 (2)
1,074	0,10945	15,97	100 (4)
0,984	0,13009	19,04	133 (4)
0,959	0,13694	20,04	120 (2)
0,876	0,16425	24,04	112 (2)
0,826	0,18443	27,00	111 (3)
			115 (4)

Tabelle 2.

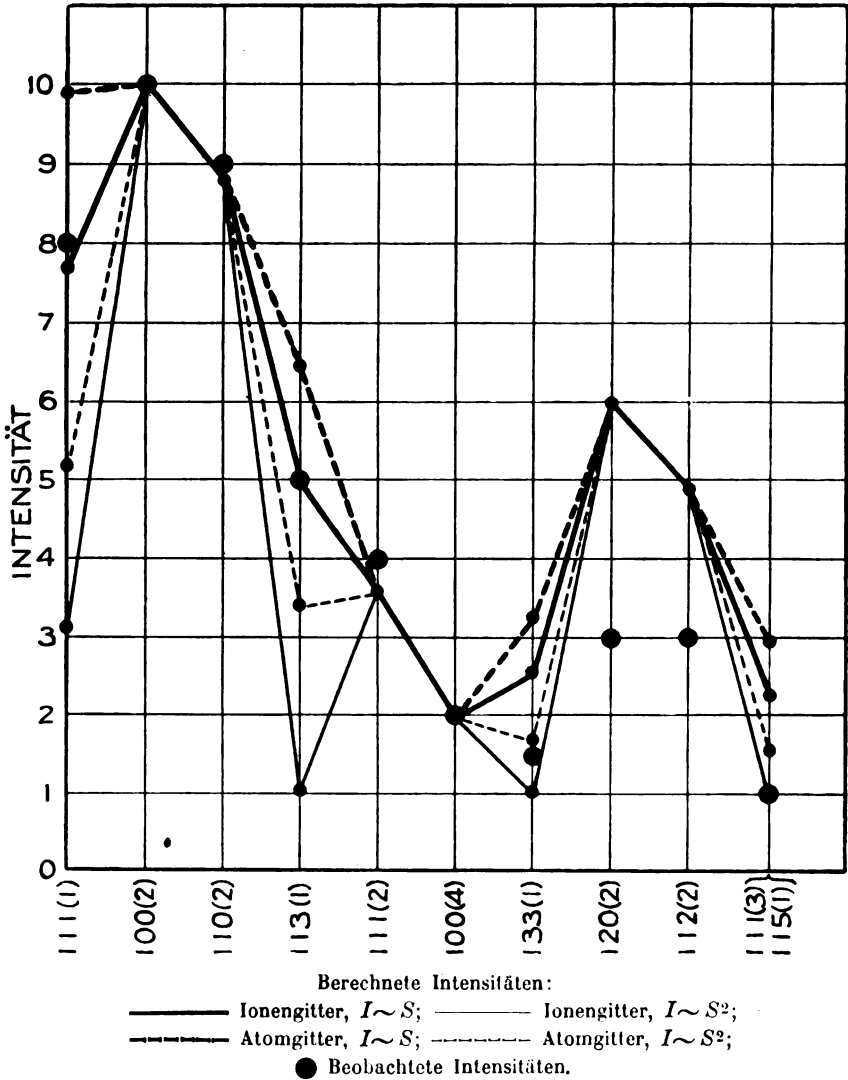
Vergleich der beobachteten Intensitäten mit den berechneten für die Anordnungen (4 b, 4 c) und (4 b, 4 d).

Indizes	Intensitäten		
	beob.	berechn. für (4 b, 4 c)	für (4 b, 4 d)
111 (4)	8	3,2	40
100 (2)	10	10	4,5
110 (2)	9	8,8	8,4
113 (4)	5	2,4	6,5

1) Die optische Prüfung und die magnetische Trennung dieser Oxyde wurde ausgeführt von H. E. Merwin.

der Anordnung von $NaCl$ (4b, 4c), oder in der von ZnS (4b, 4d)¹⁾. Die Berechnung der relativen Intensitäten für einige Linien niedriger Ordnung

Fig. 4.



für diese Strukturen ergibt die Unmöglichkeit des ZnS -Typs (Tabelle 2). Die geschätzten Intensitäten der reflektierten Linien sind in Fig. 4 dar-

1) Wyckoff, The Structure of Crystals. New York 1924, p. 270.

gestellt zugleich mit denen, die für das $NaCl$ -Gitter berechnet sind unter den verschiedenen Annahmen, daß die Atome von FeO entweder geladen oder neutral sind, und daß die Intensität I entweder der Strukturamplitude S oder ihrem Quadrat proportional ist. In dem vorliegenden Fall erhält man die beste Übereinstimmung durch die Annahme, daß Ferrooxyd aus positiven Ferro- und negativen Sauerstoffionen besteht und daß die Intensität der ersten Potenz der Strukturamplitude proportional ist. Indessen ist es nicht klar, welche Bedeutung man dieser Übereinstimmung beilegen kann.

Die Kantenlänge a_0 des Elementarwürfels, der 4 Molekeln FeO enthält, ergab sich aus einer Reihe von Vergleichsaufnahmen, bei denen pulverisiertes Natriumchlorid mit der zu untersuchenden Substanz gemischt war. Die übliche Deutung dieser Aufnahmen führte auf den Wert: $a_0 = 4,29_4 \text{ \AA}$. Die hiernach berechnete Dichte von FeO ist $\rho = 5,99$.

Eine Substanz, deren Zusammensetzung zwischen FeO und Fe_3O_4 lag, zeigte im Pulverdiagramm nur die Linien dieser beiden Kristallarten. Genauere Bestimmungen der einzelnen Abstände ergab für die Größe der Grundzelle von Fe_3O_4 in einer derartigen Mischung auf 0,15% genau den gleichen Wert, wie in reinem Magnetit. Die wenigen Angaben, die aus den FeO -Linien dieser Diagramme zu gewinnen waren, deuten darauf hin, daß Ferrooxyd, wenn es in Gegenwart von viel Magnetit kristallisiert, vielleicht eine etwas größere Zelle hat, als reines Ferrooxyd.

Zusammenfassung.

Ein Eisenoxyd, das im wesentlichen Ferrooxyd ist, wurde durch Sättigung von Magnetit mit Eisen im elektrischen Schmelzofen hergestellt. Das Pulverdiagramm dieses Oxyds läßt sich hinreichend erklären durch die Annahme, daß es Steinsalzstruktur hat (4b, 4c). Die Kantenlänge des Elementarwürfels, der 4 Molekeln enthält, ist $4,29_4 \text{ \AA}$.

Washingtons Geophysical Laboratory
and Fixed Nitrogen Research Laboratory U. S. Department of Agriculture
Juli 1925.

(Eingegangen am 20. Oktober 1925.)