

Untersuchungen an Magnetogrammrägern. VII¹⁾

Über die Bedeutung der Menge und Art des Oxydationsmittels bei der Fällung von Magnetiten bezüglich der magnetischen Eigenschaften

VON A. SIMON und H.-H. EMONS²⁾

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden Versuche beschrieben, bei denen Magnetite durch Fällung unter Luftabschluß hergestellt wurden. Das Oxydationsmittel, entweder Kaliumchlorat oder Kaliumnitrat, wurde vom Unterschuß bis Überschuß zugesetzt. Man erhält im allgemeinen Präparate mit einem höheren Eisen(III)-oxydgehalt als nach den Ansätzen zu erwarten war. Das pyrophore Verhalten dieser Fällung beruht auf einem Gehalt von amorphem $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Bei veränderter Versuchsdurchführung, wobei Oxydations- und Fällungsmittel portionsweise zugesetzt wurden, trat bei allen Präparaten, die mit weniger als einem Äquivalent Oxydationsmittel hergestellt wurden, auch α -Hydroxyd auf. Es wurden die Remanenzwerte der Präparate gemessen, wobei festgestellt werden konnte, daß die mit einem $\frac{3}{4}$ oder 1 Äquivalent oxydierten Präparate die höchsten Sättigungsremanenzwerte aufweisen. Die Zusammensetzung einzelner Präparate und ihrer Remanenzwerte bestätigen die Ergebnisse von G. ACKERMANN³⁾.

1. Einleitung

In früheren Mitteilungen hatten A. SIMON und G. ACKERMANN³⁾ systematische Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Oxydationsmittel bei der Fällung von Magnetiten aus Eisen-II-Salzen mitgeteilt. Für die Praxis der Herstellung des ferromagnetischen Trägers von Magnetonbändern erwies sich die Methode nach HABER-KAUFMANN⁴⁾, bei der die Fällung des Eisen(II)-Sulfates bei Gegenwart von Kaliumnitrat als Oxydationsmittel erfolgt, als die für den Träger günstigste und

¹⁾ A. SIMON, G. ACKERMANN, VI. Mitt.: J. prakt. Chem. 7, 216 (1958).

²⁾ Die ausführlichen Ergebnisse finden sich in der Dipl.-Arbeit H.-H. EMONS, TH Dresden, 1954.

³⁾ A. SIMON u. G. ACKERMANN, Z. anorg. allg. Chem. 285, 309 (1956); J. prakt. Chem. 7, 216 (1958).

⁴⁾ F. HABER u. A. KAUFMANN, Z. Elektrochem. 7, 733 (1901).

gebräuchlichste, da hier die Oxydation nicht über die Magnetitstufe hinausgeht. Aus den vorstehenden Arbeiten war bekannt, daß die meisten anderen Oxydationsmittel je nach der zugesetzten Menge über die Magnetitstufe hinaus oxydieren und auch α -Hydroxyd entstehen lassen.

Unseres Wissens ist über den Einfluß, den ein im Unterschub zugesetztes Oxydationsmittel auf die Fällungsprodukte bezüglich der magnetischen Eigenschaften ausübt, ebensowenig bekannt, wie über den Einfluß der Luft (O_2), während der Fällung und Trocknung. Wir haben deshalb am Beispiel der Systeme $FeSO_4/NH_3/KNO_3$ und $FeSO_4/NH_3/KClO_3$ das Verhalten der Fällungsprodukte hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften unter Ausschluß und bei Zutritt von Luft genauer untersucht. Wir bedienten uns zur Messung der magnetischen Werte der in der III. Mitt.³⁾ beschriebenen Reißapparat und zogen zur Charakterisierung der Eigenschaften der Träger Analysen, Dichte- und Röntgenmessungen heran. In der vorgenannten Arbeit (III. Mitt.) ist auch die Literatur über die verschiedenen bisher bekannt gewordenen Herstellungsmethoden der Magnetite bzw. γ -Oxyde zusammengestellt.

2. Die Präparate

Die verwendeten Präparate wurden, wenn nichts Besonderes bemerkt ist, stets unter getrocknetem sauerstofffreien Stickstoff aus einer Eisen-(II)-Sulfat-Lösung, die 100 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 1800 cm³ Wasser und 2 cm³ konz. Schwefelsäure sowie $\frac{1}{4}$ bis 4 Äquivalent an Oxydationsmittel in 50 cm³ Wasser enthielt, mit 15proz. Ammoniak (162 g der 15proz. Lösung) bei Siedetemperatur gefällt. Die Reaktionslösung wurde nach einer Stunde Rühren bei 100° C unter Stickstoff auf einen BÜCHNER-Trichter gebracht und unter Luftabschluß ausgewaschen. Anschließend wurden die Präparate in einem Schwefelsäureexsikkator getrocknet, wobei sie erstmalig mit Luft in Berührung kamen.

Reihe 1: Oxydationsmittel Kaliumchlorat, Fällungsmittel Ammoniak

EA IV	$\frac{1}{4}$ val	KClO ₃	EA I	1 val	KClO ₃
EA V	$\frac{1}{2}$ val	KClO ₃	EA II	2 val	KClO ₃
EA VI	$\frac{3}{4}$ val	KClO ₃	EA III	4 val	KClO ₃

Reihe 2: Oxydationsmittel Kaliumnitrat, Fällungsmittel Ammoniak

EA IX	$\frac{1}{4}$ val	KNO ₃	EA XI	$\frac{3}{4}$ val	KNO ₃
EA X	$\frac{1}{2}$ val	KNO ₃	EA XVII	1 val	KNO ₃

Reihe 3: Bei diesen Präparaten wurde der gesamte Arbeitsgang einschließlich Analyse in Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um festzustellen, wie stark sich die Nachoxydation auswirkt.

EA XVI	$\frac{1}{2}$ val	KClO ₃	EA XIV	1 val	KClO ₃
EA XV	$\frac{3}{4}$ val	KClO ₃			

Reihe 4: Die Art der Zugabe wurde in der Weise verändert, daß das Oxydations- und Fällungsmittel portionsweise in Abständen von 10 Minuten zugesetzt wurden. Oxydationsmittel Kaliumchlorat bzw. Kaliumnitrat; Fällungsmittel Ammoniak

- EA VII $2 \times \frac{1}{4}$ val $\text{KClO}_3 + 2 \times \frac{1}{2}$ Anteil NH_3
- EA VIII $3 \times \frac{1}{4}$ val $\text{KClO}_3 + 3 \times \frac{1}{3}$ Anteil NH_3
- EA XIX $4 \times \frac{1}{4}$ val $\text{KClO}_3 + 4 \times \frac{1}{4}$ Anteil NH_3
- EA XII $2 \times \frac{1}{4}$ val $\text{KNO}_3 + 2 \times \frac{1}{2}$ Anteil NH_3
- EA XIII $3 \times \frac{1}{4}$ val $\text{KNO}_3 + 3 \times \frac{1}{3}$ Anteil NH_3
- EA XVIII $4 \times \frac{1}{4}$ val $\text{KNO}_3 + 4 \times \frac{1}{3}$ Anteil NH_3

Alle Magnetite wurden im Sauerstoffstrom zwei Stunden bei ungefähr 220°C im elektrischen Ofen in die γ -Oxyde überführt.

Die Analysenergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Präparat EA	Fe_2O_3 %	Fe_3O_4 %	Präparat EA	Fe_2O_3 %	Fe_3O_4 %
Reihe 1:					
IV	verglüht		I	22,88	75,83
V	40,39	57,84	II	76,22	20,77
VI	47,74	50,83	III	82,77	13,64
Reihe 2:					
IX	46,37	51,49	XI	65,18	33,54
X	59,46	35,95	XVII	6,84	92,90
Reihe 4:					
VII	47,55	43,70	XII	51,84	29,85
VIII	80,15	11,11	XIII	55,17	23,88
XIX	21,13	77,57	XVIII	10,97	88,31
Reihe 3:	Bei den folgenden Präparaten konnte lediglich das Verhältnis von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 ermittelt werden, da die Einwaage nicht bekannt war, um nicht bei der Wägung durch evtl. Einwirkung von Sauerstoff eine Veränderung der Präparate zu erhalten.				
XVI	22,25	76,99			
XV	15,07	82,93			
XIV	12,90	85,10			

Nach der Oxydation lag der Fe_3O_4 -Gehalt zwischen 0,1 und 0,35%. Die Röntgendiagramme weisen nur rein kubische Gitter auf, lediglich bei den portionsweise gefällten Präparaten sind auch die Interferenzen des α -Oxyds mit zu beobachten.

Die nach der Pyknometermethode bestimmten Dichten lassen keinen Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften erkennen, weshalb auf die Wiedergabe der Werte hier verzichtet wird.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Remanenzmessungen unserer Präparate zusammengestellt.

Tabelle 2

Präparat EA	SR Magnetit (Skt)	SR -Oxyd (Skt)	Präparat EA	SR Magnetit (Skt)	SR -Oxyd (Skt)
Reihe 1:					
IV	verglüht		I	145	151
V	102	109	II	63	90
VI	154	150	III	48	72
Reihe 2:					
IX	53	64	XI	76	84
X	22	26	XVII	89	121
Reihe 3:					
XVI	76	82			
XV	121	146			
XIV	105	125			
Reihe 4:					
VII	65	86	XII	12	11
VIII	30	32	XIII	10	13
XIX	134	144	XVIII	136	104

3. Diskussion

3.1 Zusammensetzung und Struktur der Magnetite

Wie oben mitgeteilt, waren orientierende Versuche über den Einfluß des Oxydationsmittels wie auch seiner Menge von A. SIMON und G. ACKERMANN schon angestellt worden. Sie fanden, daß ausgehend von einer Eisen(II)-Sulfat-Lösung das Kaliumchlorat z. B. über die zur Oxydation bis Fe_3O_4 notwendige Menge hinaus, sich nachteilig auf die elektromagnetischen Eigenschaften auswirkte, während bei äquivalenten Mengen Kaliumchlorat und Kaliumnitrat sich diese beiden Oxydationsmittel nicht allzu verschieden verhielten. Nun wurden die Fällungen alle in der Kochhitze bei Luftzutritt durchgeführt und es war anzunehmen, daß der Luftsauerstoff bei dem Fällungsvorgang mit einwirken und unter Umständen Änderungen in bezug auf die elektromagnetischen Eigenschaften bedingen würde.

Die Ergebnisse bei der Verwendung von Kaliumchlorat sind in der Abb. 1 in der ausgezogenen Kurve graphisch dargestellt.

Man erkennt, daß bei Zusatz von einem Äquivalent Kaliumchlorat der Fe_3O_4 -Gehalt am höchstens ist und bei Unter- und Überschuß an Oxydationsmittel entsprechend absinkt. Dieses Absinken ist bei der

Anwendung eines Überschusses auf Grund der Bildung von Eisen(III)-Hydroxyd bzw. -Oxyd voll verständlich. Bei der Anwendung eines Unterschusses ist das Ergebnis zunächst überraschend. Man konnte jedoch beobachten, daß die getrockneten Magnetite, an die Luft gebracht, eine starke Erwärmung erfuhren (pyrophor waren), d. h. durch den Luft-

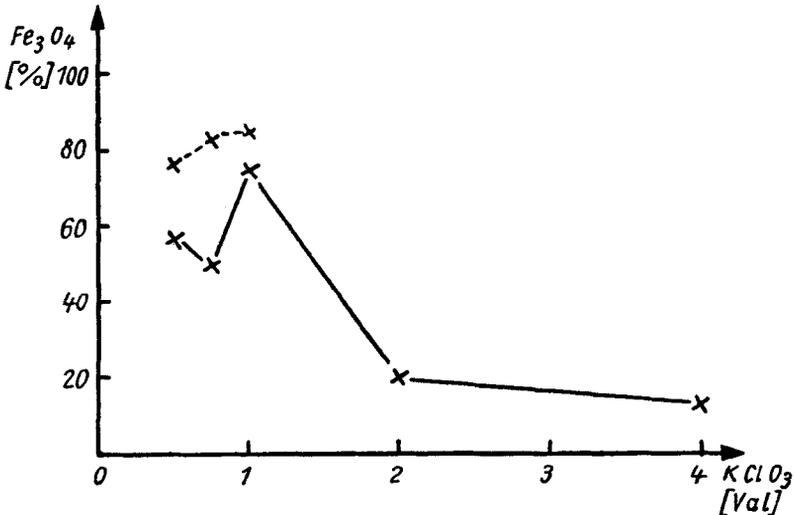


Abb. 1. Abhängigkeit des Fe_3O_4 -Gehaltes von der angewendeten Oxydationsmittelmenge (KClO_3)

sauerstoff eine starke Nachoxydation hervorgerufen wurde. Dabei erwärmten sich die Präparate um so mehr, je weniger Oxydationsmittel primär angewendet worden war, also je mehr Eisen(II)-Hydroxyd sie noch enthielten. Die mehr oder weniger starke Nachoxydation beruht also auf diesem im getrockneten Produkt enthaltenen Fe^{II} Hydroxyd.

Die Ergebnisse der Reihe, bei der sämtliche Untersuchungen unter Luftabschluß durchgeführt worden waren, sind in der gestrichelten Kurve Abb. 1 wiedergegeben. Auch in diesen Produkten ging die Oxydation viel weiter vor sich, als den zugesetzten Äquivalenten des Oxydationsmittels entsprach. Diese Erscheinung ist wie folgt zu erklären:

Ein Teil des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wird durch den im Wasser enthaltenen Sauerstoff der Luft, sowie in geringer Menge durch das Wasser oxydiert⁵⁾. Diese Sauerstoffmenge ist jedoch nicht so groß, als daß man die erhaltenen Analysenergebnisse damit erklären könnte. Es war außerdem zu beobachten, daß beim Auswaschen der Präparate Eisen(II)-Ionen im

⁵⁾ R. FRICKE u. S. RIHL, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 419 (1943); G. SCHIKORR, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 33 (1933).

Filtrat vorhanden waren und andererseits das Eisen(II)-Hydroxyd kolloidal gelöst wurde. Bei Anwendung von einem Viertel Äquivalent Oxydationsmittel betrug die ausgewaschene Menge 38 bis 45% des Gesamt-Eisengehaltes.

Die in Abb. 2 ausgewerteten Ergebnisse zeigen im Prinzip die gleichen Resultate bei der Anwendung von Kaliumnitrat als Oxydationsmittel, wie die oben beim Kaliumchlorat diskutierten.

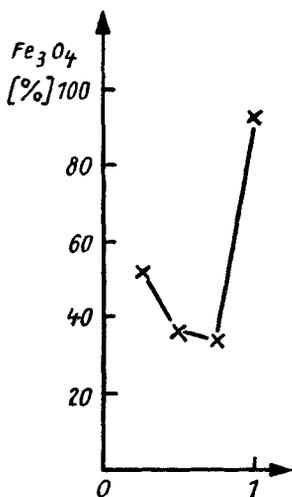


Abb. 2. Abhängigkeit des Fe_3O_4 -Gehaltes von der angewendeten Oxydationsmittelmenge (KNO_3)

Bei den Untersuchungen, bei denen sowohl das Oxydations- als auch das Fällungsmittel portionsweise zugesetzt wurde, decken die Röntgenaufnahmen eine interessante Verschiedenheit gegenüber den Fällungen auf, bei denen beides gleichzeitig und letzteres in solcher Menge zugesetzt, daß alles ausgefällt wurde. Während mindestens bei Anwendung von Kaliumchlorat in der ersten und dritten Versuchsreihe in allen Fällen auch bei der Nachoxydation kubische Gitter auftreten und dies bei den mit $\frac{3}{4}$ und 1 Äquivalent KNO_3 oxydierten ebenfalls der Fall ist, ergeben sich bei den portionsweisen Fällungen immer Gemische von α -Hydroxyd und Magnetit, die auch auftreten, wenn KNO_3 in sehr großem Unterschuß verwendet wird. Die Erklärung für das Auftreten

des α -Hydroxyds neben dem Magnetit im Gegensatz zu den vorhergehenden Versuchen, wo ja auch überschüssiges Eisen(II)-Hydroxyd neben Magnetit vorliegt, ist darin zu sehen, daß bei den letzteren Untersuchungen noch als dritte Komponente Eisen(II)-Ionen in der Lösung vorliegen, die bei Zutritt von Sauerstoff direkt zu Eisen(III)-Ionen oxydiert werden und durch Hydrolyse das erheblich reaktionsträgere — weil grobteiligere — α -Hydroxyd bilden. Diese überschüssigen Eisen(II)-Ionen sind in relativ großer Konzentration vorhanden, da die berechnete Fällungsmittelmenge in diesen Fällen ja nur zur Hälfte bzw. zu einem Drittel eingesetzt wurde. Hieraus kann man schlußfolgern, daß den Eisen(II)-Ionen eine besondere Bedeutung zukommt. Überschüssiges Eisen(II)-Hydroxyd wird durch nachfolgende Oxydation stets zu γ -Produkten weiteroxydiert. Liegen aber Eisen(II)-Ionen neben dem Eisen(II)-Hydroxyd vor, die durch den Sauerstoff direkt zu Eisen(III)-Ionen oxydiert werden, so bilden sich bei diesem p_{H} durch Hydrolyse α -Hydr-

oxyd oder (100°C) α -Oxyd, das auch dann praktisch unverändert bleibt, wenn durch erneuten Zusatz von Fällungs- und Oxydationsmittel wieder Fe_3O_4 entsteht, da die Reaktionsfähigkeit der α -Produkte nicht ausreicht, mit dem frisch gefällten Eisen(II)-Hydroxyd so rasch Magnetit zu bilden. Diese vorhandenen Keime beeinflussen die Oxydation des Eisen-(II)-Hydroxyds und machen das Auftreten der Interferenzen des α -Hydroxyds bzw. α -Oxyds verständlich. Diese Anschauung steht auch in Übereinstimmung mit dem Verhalten der Präparate, bei denen 4mal $\frac{1}{4}$ Äquivalent Oxydationsmittel und $\frac{1}{4}$ der Fällungsmittelmenge zugesetzt wurde, denn hier treten keine α -Komponenten auf, da sich bei jeder Stufe nur der Magnetit bildet und kein überschüssiges Eisen(II)-Hydroxyd in nennenswerter Menge auftritt. Man sieht, daß die kleine Veränderung der Versuchsbedingungen deutlichen Einfluß auf die Reaktionsprodukte in ihrer Zusammensetzung und ihrem magnetischen Verhalten ausübt.

3.2 Die magnetischen Eigenschaften der Präparate

Trägt man die Ergebnisse der magnetischen Messungen (Sättigungsremanenz) gegen den Fe_3O_4 -Gehalt der Präparate auf, so wird man außer einer ganz allgemeinen Ableitung kaum exakte Zusammenhänge nachweisen können.

Es läßt sich lediglich allgemein feststellen, daß die Sättigungsremanenz mit dem Fe_3O_4 -Gehalt ansteigt.

Bei der Reihe 1 kann bestätigt werden, daß die Sättigungsremanenz nach dem Ab rösten der Präparate zunimmt.

Die höchsten Remanenzwerte werden bei dem mit einem $\frac{3}{4}$ Äquivalent KClO_3 oxydierten Präparat gemessen. Die hohe Sättigungsremanenz

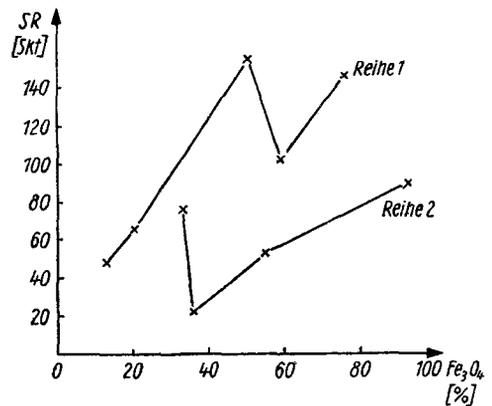


Abb. 3. Abhängigkeit der Sättigungsremanenz vom Fe_3O_4 -Gehalt der Präparate

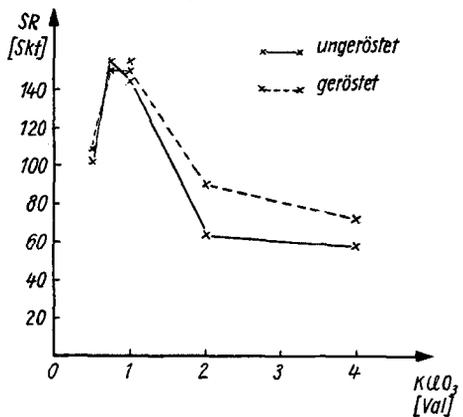


Abb. 4. Abhängigkeit der Sättigungsremanenz von der zugesetzten Oxydationsmittelmeng (KClO₃)

dürfte auf die Zusammensetzung zurückzuführen sein, denn das Präparat hat einen Fe_3O_4 -Gehalt von 50,83% und einen Fe_2O_3 -Gehalt von 47,74%. Es wurde aber schon von SIMON und ACKERMANN³⁾ festgestellt, daß bei einer Zusammensetzung von ungefähr 50% Fe_3O_4 : 50% Fe_2O_3 die größte Gitterstörung vorhanden ist und die elektromagnetischen Messungen die günstigsten Werte aufweisen. Auch der geringe Anstieg nach dem Abrösten beim Präparat EA I (oxydiert mit einem Äquivalent KClO_3) kann aus bekannten Untersuchungen³⁾⁶⁾ abgeleitet werden. G. ACKERMANN³⁾ schloß aus den Untersuchungen von Präparaten mit einem Fe_3O_4 -Gehalt von ungefähr 52 und 74%, daß die geringe Änderung der magnetischen Meßwerte auf die STARKEsche Deutung⁶⁾ des Oxydationsvorganges zurückzuführen ist. Bei den vorliegenden Präparaten ist bei der Oxydation im Gitter keine wesentliche Veränderung zu verzeichnen, da das Gitter des γ -Oxyds schon vorgebildet ist, während beim Präparat EA VI die kombinierte Entwässerungs- und Oxydationsstufe schon überschritten wurde und nur die Oxydation nach dem Ablauf nach HÄGG⁷⁾ erfolgt. Man sieht, wie der Oxydationsablauf nach STARKE bzw. HÄGG von großer Bedeutung für die magnetischen Eigenschaften ist.

Der Einfluß des Luftsauerstoffs auf die magnetischen Eigenschaften der Präparate läßt sich aus den Ergebnissen der Reihe 3 ableiten. Die Messungen wurden unter Ausschluß des Luftsauerstoffs durchgeführt, indem die Röhrechen in Stickstoffatmosphäre gestopft und mit Wachs verschlossen wurden. Vergleicht man die gemessenen Werte mit denen der Versuchsreihe 1, so stellt man bei den Präparaten der Reihe 3 eine im Mittel um 20–40 Skalenteile niedrigere Sättigungsremanenz fest.

Hier eine abschließende Äußerung dahin zu tun, daß der höhere Fe_3O_4 -Gehalt der Präparate zu einer niedrigeren Sättigungsremanenz führt, scheint uns zu gewagt, wenn auch durch die Nachoxydation der pyrophoren Substanzen eine Verbesserung der Remanenzwerte zu verzeichnen ist.

Die mit KNO_3 oxydierten Produkte (Abb. 5) liegen in ihren Meßwerten wesentlich schlechter als die entsprechenden, die mit KClO_3 oxydiert wurden.

Tabelle 3

	Reihe 1		Reihe 3	
	u	g	u	g
$\frac{1}{2}$ val KClO_3	102	109	76	82
$\frac{3}{4}$ val KClO_3	154	150	121	146
1 val KClO_3	145	151	105	125

6) K. STARKE, Z. physik. Chem. (B) **42**, 159 (1939).

7) G. HÄGG, Z. physik. Chem. (B) **29**, 95 (1935).

Dies ist darauf zurückzuführen, daß in den mit Unterschub oxydierten Präparaten ein merklicher Anteil von α -Hydroxyd bzw. α -Oxyd vorhanden ist. Man sieht den Anstieg der Sättigungsremanenz bei den mit einem $\frac{3}{4}$ und einem Äquivalent oxydierten Präparaten, die als reine γ -Oxyde vorliegen.

Bei den portionsweise gefällten und oxydierten Präparaten (Abb. 6 und 7) ist naturgemäß eine geringe Sättigungsremanenz festzustellen, außer bei den beiden mit stöchiometrischen Mengen oxydierten und gefällten Präparaten, die sich mit ihren Werten in die vorgenannten Reihen eingliedern lassen. Das ist ohne weiteres verständlich, da diese als reine Magnetite bzw. γ -Oxyde auftreten. Bei den anderen Präparaten setzt der mehr oder weniger große α -Hydroxyd- oder α -Oxyd-Gehalt die magnetischen Eigenschaften erheblich herab.

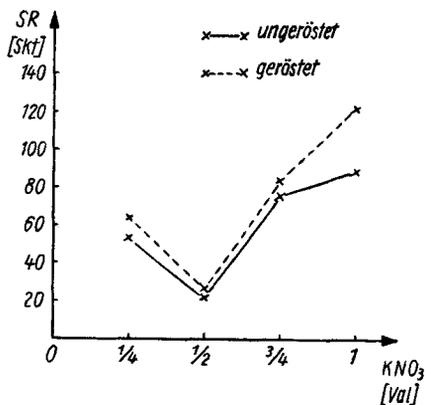


Abb. 5. Abhängigkeit der Sättigungsremanenz von der zugesetzten Oxydationsmittelmenge (KNO₃)

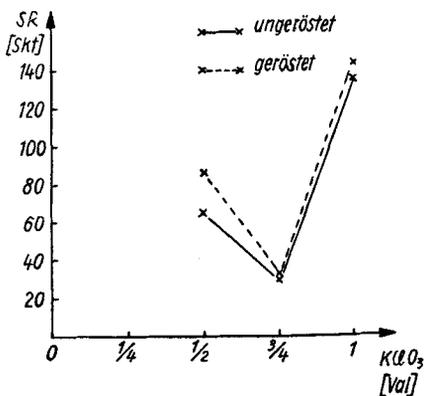


Abb. 6. Abhängigkeit der Sättigungsremanenz bei portionsweisem Zusatz des Oxydations- und Fällungsmittels (KClO₃)

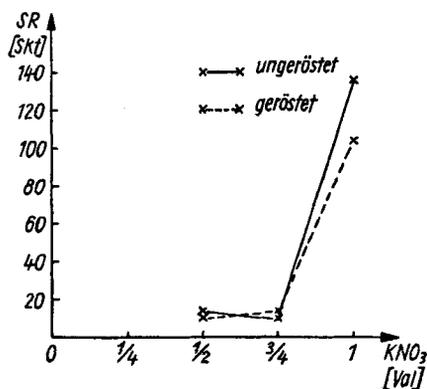


Abb. 7. Abhängigkeit der Sättigungsremanenz bei portionsweisem Zusatz des Oxydations- und Fällungsmittels (KNO₃)

Dresden, Technische Hochschule Dresden, Institut für anorg. und anorg.-techn. Chemie.