

Untersuchungen am Magnetogrammträger. XI<sup>1)</sup>

## **Über den Einfluß der Oxydationsbedingungen künstlicher Magnetite auf die magnetischen Eigenschaften der entstehenden $\gamma$ -Eisen(III)-oxide**

Von A. SIMON (†) und G. GÜNZLER<sup>2)</sup>

Mit 6 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Es wird über Oxydationsversuche an künstlichen Magnetiten berichtet. Die Rösttemperatur hat einen größeren Einfluß als die Röstzeit auf die Sättigungsremanenz und Koerzitivkraft der entstehenden  $\gamma$ -Eisen(III)-oxide. Werden die Magnetite als nasse Pasten geröstet, so führt dies zu  $\gamma$ -Eisen(III)-oxiden mit besseren magnetischen Eigenschaften als bei der Röstung trockener, pulverförmiger Magnetite.

---

### **1. Einleitung**

In unseren bisherigen Mitteilungen wurden von uns Zusammenhänge zwischen den Darstellungsbedingungen der Magnetite und den magnetischen bzw. elektroakustischen Eigenschaften der entstehenden  $\gamma$ -Oxide angegeben. In allen Fällen blieb aber der Einfluß des Oxydationsvorganges vom Magnetit zum  $\gamma$ -Oxid unberücksichtigt; alle Magnetite wurden unter gleichen Bedingungen oxydiert. Die Ergänzung unserer Erkenntnisse bezüglich des Einflusses der Oxydation auf die magnetischen Eigenschaften der  $\gamma$ -Oxide war das Ziel der vorliegenden Arbeit<sup>3)</sup>.

Die Herstellung eines magnetischen Eisen(III)-oxids durch Oxydation von Magnetit ist schon sehr lange bekannt<sup>4)</sup>. Auch über die Kinetik des

---

<sup>1)</sup> X. Mitteilung: A. SIMON, H.-H. EMONS u. W. D. ADAM, J. prakt. Chem. (4) **13**, 177 (1961).

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation G. GÜNZLER, Dresden 1957.

<sup>3)</sup> Durch äußere Umstände hat sich die Publikation der Ergebnisse verzögert. In der Zwischenzeit sind zwei Arbeiten veröffentlicht worden, die sich mit dem gleichen Gegenstand – jedoch unter teilweise anderen Gesichtspunkten oder Zielstellungen – beschäftigen: R. SCHRADER, J. prakt. Chem. [4] **5**, 282 (1958); W. FEITKNECHT u. H. W. LEHMANN, Helv. chim. Acta **42**, 2035 (1959).

<sup>4)</sup> ROBBINS, Chem. News **1**, 11 (1859); C. R. Acad. Sci. Paris **56**, 386 (1863); F. MALAGUTI, C. R. Acad. Sci. Paris **55**, 350, 714 (1862).

Oxydationsvorganges und die Strukturen von Magnetit und Eisen(III)-oxid sind Untersuchungen vielfältiger Art durchgeführt worden. Unsere heutigen Auffassungen von diesen Problemen stützen sich im wesentlichen auf Arbeiten von VERWEY<sup>5)</sup>6), HÄGG<sup>7)</sup>8), KORDES<sup>9)</sup> und anderen<sup>10)</sup>12).

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Darstellung und Analysen der Magnetite

Die Darstellung unserer Magnetite geschah nach KAUFMANN und HABER<sup>13)</sup>. Sie unterscheidet sich bei den einzelnen Präparaten im wesentlichen nur in der Fälltemperatur. Die verhältnismäßig schlechte Reproduzierbarkeit der Produkte bezüglich ihrer analytischen Zusammensetzung wurde von uns früher schon angegeben<sup>14)</sup>.

- M 20: 278,02 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , 1722 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 40 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz., 700 ml 25proz.  $\text{NH}_3$  ( $d = 0,910$ ), 8,5 g  $\text{KNO}_3$ , Fälltemperatur 75 °C, Verweilzeit bei Fälltemperatur 1 Stunde.
- M 21: wie M 20, nur 700 ml 25/2proz.  $\text{NH}_3$ .
- M 22, 55: wie M 20, nur 1400 ml 25/2proz.  $\text{NH}_3$ , Fälltemperatur 80 °C.
- M 24, 56: wie M 20, nur 1400 ml 25/2proz.  $\text{NH}_3$ , Fälltemperatur 85 °C.
- M 54: wie M 20, nur 1400 ml 25/2 proz.  $\text{NH}_3$ , Fälltemperatur 75 °C.
- M 66, 79: 1/2-Ansatz von M 22, Fälltemperatur 75 °C.
- M 67: 1/2-Ansatz von M 22, Fälltemperatur 80 °C.
- M 68: 1/2-Ansatz von M 22, Fälltemperatur 85 °C.
- T 1: Technisches Produkt, Fälltemperatur 96 °C.
- T 3: Technisches Produkt, Fälltemperatur 85 °C.

In der Tabelle 1 sind die analytischen Werte der hier angeführten Produkte zusammengestellt (S.-R. = Sättigungsremanenz des getrockneten Magnetits). Als magnetische Größen bestimmten wir die Sättigungsremanenz mit Hilfe der REISS-Apparatur in Skalenteilen des Galvanometerausschlages<sup>14)</sup> und von einigen Proben die Koerzitivkraft  $H_c$  grafisch aus der Hysteresis-Kurve in mA.

### 2.2. Röstbedingungen

Zur Röstung wurde ein Silitstabofen der Firma Siemens-Plania, Berlin, mit automatischer Temperaturregelung verwendet. Das Thermoelement befand sich direkt über der zu röstenden Probe. Der Regelbereich konnte auf  $\pm 5$  bis 7 °C festgelegt werden. Als Röstunterlage diente ein Kupferblech. Die Magnetite wurden als trockene Pulver (nach der Fällung 10 Tage im

<sup>5)</sup> E. J. W. VERWEY, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A **91**, 65 (1935).

<sup>6)</sup> E. J. W. VERWEY, J. chem. Physics **3**, 592 (1935).

<sup>7)</sup> G. HÄGG, Nature (London) **135**, 874 (1935).

<sup>8)</sup> G. HÄGG, Z. physik. Chem. (B) **29**, 95 (1935).

<sup>9)</sup> E. KORDES, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A **91**, 193 (1935).

<sup>10)</sup> R. HAUL u. TH. SCHOON, Z. physik. Chem. (B) **44**, 216 (1939).

<sup>11)</sup> R. LILLE, C. R. Acad. Sci. Paris **208**, 1891 (1939).

<sup>12)</sup> I. DAVID u. A. J. E. WELCH, Trans. Faraday Soc. **52**, 1642 (1956).

<sup>13)</sup> A. KAUFMANN u. F. HABER, Z. physik. Chem. **7**, 733 (1901).

<sup>14)</sup> A. SIMON u. G. ACKERMANN, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 309 (1956).

Tabelle 1

Präp.	Ges. Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	S.-R.	H <sub>c</sub>
M 20	70,5	23,3	22,9	75,0	197	
M 21	68,0	18,6	36,9	60,0	92	
M 22	71,3	25,3	19,9	81,5	145	
M 24	72,0	20,1	35,9	64,9	164	
M 54	70,0	21,0	30,1	67,7	167	140
M 55	72,5	23,6	25,0	76,0	187	150
M 56	72,8	26,8	14,7	86,4	194	155
M 66	69,2	23,3	21,2	75,0	236	160
M 67	71,1	23,1	24,5	74,5	231	165
M 68	71,1	22,7	25,9	73,0	233	185
M 79	69,7	21,3	28,7	68,5	181	
T 1		25,8	15,7	83,1	160	
T 3		23,0	26,9	74,1	164	

Vakuum-Exsikkator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. getrocknet) und als nasse Pasten (nach der Fällung und dem Auswaschen von Sulfationen wurden die Produkte sofort verwendet; in der Folge als „Naßröstung“ bezeichnet) in sehr dünner Schicht (2 bis 4 mm) geröstet. Der Ofen befand sich vor der Röstung schon auf der betreffenden Temperatur.

### 2.3. Abhängigkeit der Sättigungsremanenz von der Röstzeit bei verschiedenen Temperaturen

Präparate T 1 und T 3; Rösttemperaturen 200, 250, 300 und 350 °C; Röstzeiten 0,5 Minuten bis 11 Stunden.

### 2.4. Einfluß der Rösttemperatur auf die Sättigungsremanenz

Präparate M 88 und M 20; Rösttemperaturen 200 bis 550 °C; Naß- und Trockenröstungen.

### 2.5. Einfluß der Rösttemperatur auf die Koerzitivkraft

Präparate M 66, M 67, M 68, M 54, M 55, M 56; Rösttemperaturen 100 bis 350 °C; Röstzeit 1 Stunde; Naß- und Trockenröstungen.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

In den zur Klärung der Röstzeit-Abhängigkeit der Sättigungsremanenz durchgeführten Versuchen konnte die Beobachtung gemacht werden, daß nur im Anfangsstadium der Temperatureinwirkung ein Einfluß der Röstzeit auf die Sättigungsremanenz vorhanden ist. Bei der Trockenröstung beträgt der Zeitraum dieses Anfangsstadiums etwa 5 Minuten — bei Substanzmengen von etwa 5 g und einer Schichtdicke von maximal 2 cm.

In Abb. 1 sind die Sättigungsremanenzen und FeO-Gehalte gegen die Zeit für kurze Röstzeiten beim Präparat T 3 aufgetragen.

Äußerlich konnte man an den Proben folgende Unterschiede erkennen: Bis zu einer Minute sahen die Präparate weiterhin tiefschwarz aus. Bei der Röstzeit von 2 Minuten war schon der größte Teil der Proben braun

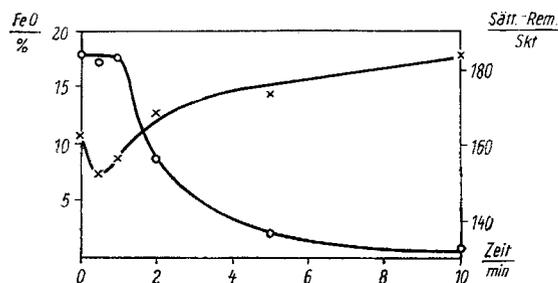


Abb. 1. Abhängigkeit der Sättigungsremanenz (in Skalenteilen des Galvanometerausschlages) und des FeO-Gehaltes (in Prozenten) von der Röstzeit (0,5 bis 10 Min.) bei konstanter Rösttemperatur (300°C) beim Präparat T 3.

○—○ FeO; ×—× Sättigungsremanenz

und nur noch eine Schicht über dem Boden war nicht vollständig oxydiert. Bei 5 Minuten lagen nur noch vereinzelte ungeröstete Magnetiteilchen vor, während nach 10 Minuten ein gut abgeröstetes Produkt erhalten wurde. Diese Verhältnisse waren bei allen untersuchten Präparaten die gleichen.

Diesen Beobachtungen parallel verlaufen die analytischen Werte. Bis zu einer Minute kann man kaum Unterschiede im FeO-Gehalt bemerken. Erst dann beginnt die Oxydation offensichtlich sehr rasch. Man macht nun die überraschende Feststellung, daß im Anfangsstadium des Röstprozesses ein reproduzierbarer Remanenzabfall unter den Wert des Ausgangsmagnetits stattfindet.

Diese Tatsache ist insofern äußerst beachtlich, da ja noch keine oder nur eine geringe Oxydation vor sich gegangen war. Mit dem Beginn der Oxydation geht ein Anstieg der Remanenzkurve parallel, so daß schließlich Werte für die  $\gamma$ -Oxide erhalten werden, die stets über denen der ursprünglichen Magnetite liegen. Qualitative Röntgen-

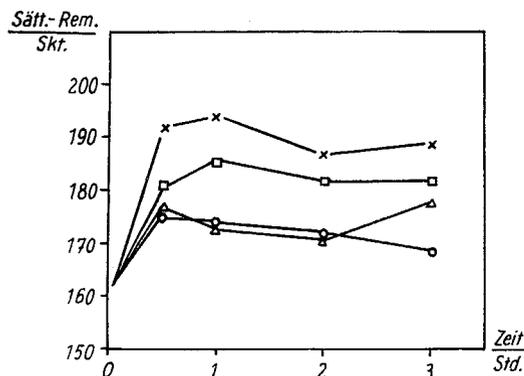


Abb. 2. Abhängigkeit der Sättigungsremanenz von der Röstzeit (0 bis 3 Stunden) für verschiedene Rösttemperaturen am Präparat T 1 (Trockenröstung).

○—○ 200°C; △—△ 250°C; □—□ 300°C;  
×—× 350°C

aufnahmen gaben keinen Hinweis, ob Gitterveränderungen oder amorphe Anteile entstanden waren.

Im Gebiet mittlerer und langer Röstzeiten (1–3 Stunden und 3–11 Stunden) darf man die Sättigungsremanenz als unabhängig von der Röstzeit ansehen.

In Abb. 2 sind die Sättigungsremanenzwerte des Präparates T 1 für mittlere Röstzeiten aufgetragen. Das Minimum der Kurve bei sehr kurzen Zeiten tritt hier deshalb nicht auf, weil der erste Meßpunkt bei einer Röstzeit von  $\frac{1}{2}$  Stunde liegt.

Der Einfluß der Rösttemperatur ist erwartungsgemäß wesentlich größer als der der Röstzeit. Für Naß- und Trockenröstung ergeben sich dabei etwas unterschiedliche Abhängigkeiten. Bei der Naßröstung

(Abb. 3) steigt die Sättigungsremanenz bis etwa zu einer Rösttemperatur von 400 °C an, bleibt dann nahezu konstant und fällt schließlich oberhalb 500 °C sehr steil ab (Sättigungsremanenz bei 550 °C: 7 Skt.).

Durch qualitative Röntgenaufnahmen konnte nachgewiesen werden, daß bis 450° nur  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vorlag, zwischen 450 und 500° in der Hauptsache  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mit geringen Anteilen  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und oberhalb 500° eine sehr starke Umwandlung zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  eingetreten sein mußte, denn das Diagramm des 550°-Produktes zeigte praktisch nur noch die  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Linien. Der Umwandlungsbereich unserer durch Oxydation von künstlichen Magnetiten erhaltenen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  liegt also zwischen 500 und 550 °C und stimmt mit den aus der Literatur bekannten Werten gut überein.

Die trockengerösteten Produkte hingegen zeigen oberhalb 200 bis 250 °C fast keine Temperaturabhängigkeit bis zur Umwandlung in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mehr. Führt man Naß- und Trockenröstung an ein- und demselben Ausgangsmagnetit durch, so erhält man ein Schaubild, wie es Abb. 4 zeigt. Die beiden

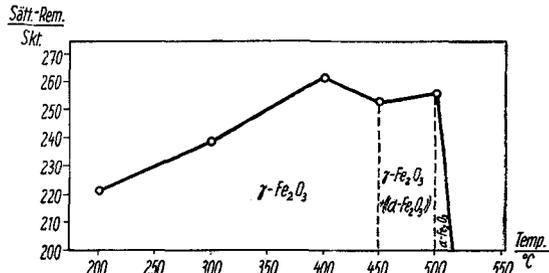


Abb. 3. Abhängigkeit der Sättigungsremanenz von der Rösttemperatur für konstante Röstzeit am Präparat M 88 (Naßröstung)

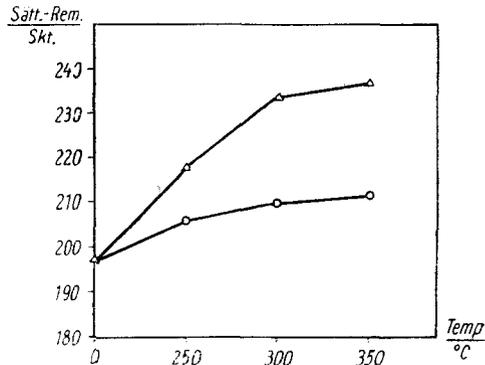


Abb. 4. Abhängigkeit der Sättigungsremanenz von der Rösttemperatur für konstante Röstzeit am Präparat M 20.

○—○ Trockenröstung; △—△ Naßröstung

Kurvenäste entfernen sich auf Grund der verschiedenen Temperaturabhängigkeiten mit steigender Temperatur immer mehr. Bei der Naßröstung entstehen dabei  $\gamma$ -Oxide mit der höheren Remanenz.

Der Einfluß der Rösttemperatur auf die Koerzitivkraft  $H_c$  ist in Abb. 5 für Naßröstungen dargestellt. Ausgehend von der  $H_c$  des reinen Magnetits sinkt bei steigender Rösttemperatur die  $H_c$  der  $\gamma$ -Oxide bis 100 bzw. 150 °C etwas ab oder bleibt nahezu gleich. Erst von dieser Temperatur ab steigt sie verhältnismäßig stark mit der Temperatur an, wesentlich stärker als dies die Sättigungsremanenz tut. Die Abweichungen gewisser Meßpunkte sind auf die Fehler bei der grafischen Auswertung zurückzuführen. Alle 3 Kurven geben prinzipiell die beschriebenen Tatsachen gut wieder und haben einen analogen Verlauf.

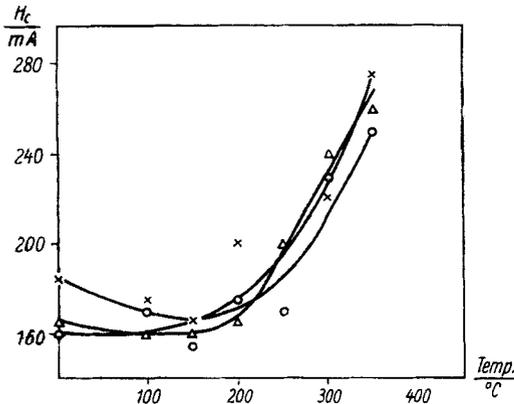


Abb. 5. Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Rösttemperatur für konstante Röstzeit.

○—○ M 66; △—△ M 67; ×—× M 68

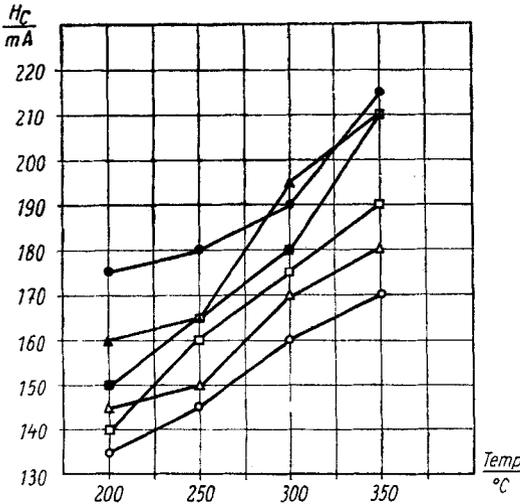


Abb. 6. Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Rösttemperatur bei konstanter Röstzeit für Naß- und Trockenröstung.

○—○ M 54 Trockenröstung; ●—● M 54 Naßröstung; △—△ M 55 Trockenröstung; ▲—▲ M 55 Naßröstung; □—□ M 56 Trockenröstung; ■—■ M 56 Naßröstung

sinkt bei steigender Rösttemperatur die  $H_c$  der  $\gamma$ -Oxide bis 100 bzw. 150 °C etwas ab oder bleibt nahezu gleich. Erst von dieser Temperatur ab steigt sie verhältnismäßig stark mit der Temperatur an, wesentlich stärker als dies die Sättigungsremanenz tut. Die Abweichungen gewisser Meßpunkte sind auf die Fehler bei der grafischen Auswertung zurückzuführen. Alle 3 Kurven geben prinzipiell die beschriebenen Tatsachen gut wieder und haben einen analogen Verlauf. Die Koerzitivkraft des bei den höchsten Rösttemperaturen erhaltenen  $\gamma$ -Oxids ist stets größer als die des Ausgangsmagnetits, wie auch von anderer Seite schon gefunden wurde<sup>15)</sup>.

Auch die Koerzitivkraft erfährt durch die Naßröstung eine Steigerung. Die Rösttemperaturabhängigkeit ist aber im Gegensatz zu der Sättigungsremanenz bei Naß- und Trockenröstetem gleich. Beide Kurvenzüge steigen ziemlich steil mit steigender Rösttemperatur an. Die Unter-

<sup>15)</sup> V. MONTORO, Metallurgia ital. 30, 231 (1938).

schiede in den  $H_c$ -Werten sind von Präparat zu Präparat verschieden. (Abb. 6)

Die Frage der unterschiedlichen Wirkung von Naß- und Trockenröstung wird in einer gesonderten Mitteilung zu klären versucht.

Dresden, Forschungsstelle der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig an der Technischen Universität und Institut für angewandte Physik der Reinststoffe.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1962.