

Untersuchungen an Magnetitträgern. XIII¹⁾**Charakterisierung des Röstprozesses von Magnetiten durch Differentialthermoanalyse**Von ARTHUR SIMON †, HANS-JOACHIM HERRMANN²⁾³⁾ und
RICHARD SCHRADER

Mit 11 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurde erstmalig die Differentialthermoanalyse (DTA) zur Untersuchung und Beurteilung von Magnetiten für die Herstellung von Magnetitträgern angewendet, insbesondere zur raschen Orientierung über ihr Röstverhalten und zur Ermittlung geeigneter Röstbedingungen. Auf Grund zahlreicher DTA-Untersuchungen an Magnetiten verschiedenster Darstellungsmethoden werden Brauchbarkeit, Leistungsfähigkeit und Grenzen der Ausagemöglichkeiten dieser Methode im Hinblick auf die Gewinnung von Magnetitträgern geprüft und dargelegt.

I. Problemstellung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Verbesserung der Eigenschaften der Magnetitträger beschäftigten wir uns noch einmal eingehend mit dem Prozeß der Abröstung der Magnetite zu den γ -Eisen(III)-oxyden.

Im Interesse guter magnetischer und elektroakustischer Eigenschaften hat es sich als günstig erwiesen, das als Magnetitträger dienende γ -Fe₂O₃ stets über Magnetit als letzte Stufe darzustellen. Der Magnetit muß also schon die für das γ -Fe₂O₃ notwendigen bzw. erwünschten Eigenschaften besitzen, und es muß möglich sein, ihn unter Erhaltung, eventuell sogar unter Verbesserung dieser Eigenschaften zum γ -Fe₂O₃ abzurösten. Damit erhält der Röstprozeß, d. h. die Art und Weise seiner Durchführung, neben dem Herstellungsverfahren für den Magnetit eine besondere Bedeutung.

Bei der Abröstung an sich guter Magnetite ist jedoch oft eine Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften, insbesondere ein Abfall der Sätti-

¹⁾ XII. Mitt.: G. GÜNZLER u. A. SIMON, J. prakt. Chem. [4] **19**, 252 (1963).

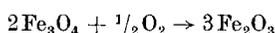
²⁾ Teil der Dissertation H.-J. HERRMANN, Dresden 1963.

³⁾ A. SIMON u. H.-J. HERRMANN, Z. Chem. **2**, 316 (1962).

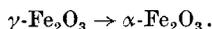
gungsremanenzwerte, zu beobachten. Es wurde bereits früher röntgenographisch nachgewiesen, daß dies in der Hauptsache auf der Bildung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beruht. Das ferrimagnetische $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stellt gegenüber dem paramagnetischen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ die metastabile Phase dar und ist daher nur in einem begrenzten Temperaturbereich zwischen Magnetit und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beständig. Das Entscheidende beim Röstprozeß ist demnach die Vermeidung einer Überhitzung, die zur Bildung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ führt. Das ist insofern nicht ganz einfach, als die Magnetit-Oxydation selbst unter erheblicher Wärmeentwicklung verläuft ($\Delta J_{298}^0 = -30,9 \text{ kcal/Mol Fe}_3\text{O}_4$) und sich, wie wir festgestellt haben, bei manchen Magnetiten über einen weiten Temperaturbereich erstrecken kann. Man hat schon vor längerer Zeit erkannt, daß auch aus diesem Grunde die Naßröstung für die Qualität des entstehenden $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vorteilhafter ist als die Trockenröstung, weil das verdampfende Wasser als Wärmepuffer wirkt und so die auftretende Oxydationswärme zum Teil abfangen kann.

Es war daher wünschenswert, die Möglichkeiten und Bedingungen für die Durchführung des Röstprozesses, die offenbar für verschiedenartige Magnetite verschieden sind, näher kennenzulernen, um so die Abröstung der einzelnen Magnetite in entsprechender Weise steuern zu können. Als eine der geeignetsten Untersuchungsmethoden erschien uns die Differentialthermoanalyse (DTA), die wir damit, soweit uns bekannt ist, erstmalig zur Charakterisierung des Röstprozesses bei der Herstellung von Magnetitträgern anwendeten.

Dem thermischen Verhalten der Magnetite liegen zwei exotherme Reaktionen zugrunde, die Oxydation des Magnetits



und die Umwandlung des in den meisten Fällen zunächst gebildeten ferrimagnetischen γ -Eisen(III)-oxyds in das paramagnetische α -Eisen(III)-oxyd



Beide Reaktionen lassen sich auf Grund ihrer thermischen Effekte hinsichtlich ihrer Lage, ihrer Intensität und ihres Verlaufs im einzelnen mit der DTA verfolgen (Abb. 1).

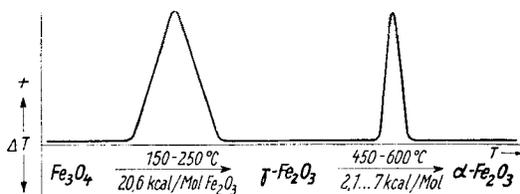


Abb. 1. Schema der DTA-Kurve eines Magnetits

Die DTA-Kurve eines Magnetits zeigt also sehr anschaulich das jeweilige Existenzgebiet des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zwischen den Effekten der Magnetit-Oxydation und der $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Umwandlung. Voraussetzung ist, daß beide Reaktionen eindeutig und möglichst vollständig in definierten, nicht zu weit ausgedehnten Temperaturbereichen ablaufen und sich vor allem nicht gegenseitig überlagern, so daß die Effekte deutlich ausgeprägt und klar gegeneinander abgegrenzt sind. In diesem Falle müßten sich an Hand der DTA-Kurve des Magnetits die geeignetsten Bedingungen für eine erfolversprechende Abröstung zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ einfacher, schneller und exakter festlegen lassen, als dies empirisch möglich ist. Zeigt die DTA-Kurve eines Magnetits dagegen kein eindeutiges Existenzgebiet für das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (infolge Überlagerung von Oxydation und $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung aus irgendwelchen Gründen), so dürfte es auch bei sorgfältiger Vermeidung einer Überhitzung und kontinuierlicher Abführung der Oxydationswärme schwierig sein, einen magnetisch guten Magnetit zu einem magnetisch guten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ abzurösten. Die DTA-Untersuchung eines Magnetits gestattet also nicht nur eine genauere Festlegung der Röstbedingungen, insbesondere der Rösttemperatur, sondern ermöglicht es auch zu entscheiden, ob dieser Magnetit zur Gewinnung eines magnetisch guten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ überhaupt geeignet ist oder nicht.

Die Ergebnisse der DTA müssen selbstverständlich stets im Zusammenwirken mit denen anderer Untersuchungsmethoden ausgewertet werden, um die einzelnen Effekte richtig deuten und zuordnen zu können. Bei der Untersuchung von Magnetiten kommt dafür — neben analytischen $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Bestimmungen und qualitativen Röntgenaufnahmen teilabgerösteter Proben — vor allem die Thermogravimetrie (TG) in Betracht. An Hand der TG-Kurve läßt sich in Zweifelsfällen entscheiden, ob ein exothermer Effekt der DTA-Kurve auf Oxydation (\rightarrow Gewichtszunahme) oder $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung (\rightarrow Gewichtskonstanz) beruht.

Die bisher durchgeführten DTA-Untersuchungen an Magnetiten⁴⁻¹⁰) beschäftigten sich vorwiegend mit dem Oxydationsverhalten natürlicher Magnetite. Die DTA-Untersuchungen von K. EGGER und W. FEITKNECHT an künstlichen Magnetiten⁹) dienten in erster Linie der Klärung des Reaktions-

4) M. A. GHEITH, Amer. J. Sci. **250**, 677 (1952).

5) E. R. SCHMIDT u. F. H. S. VERMAAS, Amer. Mineralogist **40**, 422 (1955).

6) H. LEPP, Amer. Mineralogist **42**, 679 (1957).

7) W. LODDING u. L. HAMMELL, Analytic. Chem. **32**, 657 (1960).

8) K. V. G. K. GOKHALE, Econ. Geol. **56**, 963 (1961); vgl. dazu jedoch H. LEPP, Econ. Geol. **57**, 260 (1962) und J. W. GRUNER, Econ. Geol. **57**, 628 (1962).

9) K. EGGER u. W. FEITKNECHT, Helv. chim. Acta **45**, 2042 (1962).

10) U. COLOMBO, G. FAGHERAZZI, F. GAZZARRINI, G. LANZAVECCHIA u. G. SIRONI, Chim. e Ind. [Milano] **46**, 357 (1964).

mechanismus der Magnetit-Oxydation in Abhängigkeit von der Teilchengröße. Soweit sich gemeinsame Berührungspunkte mit unseren Untersuchungen ergeben, stimmen die Versuchsergebnisse im wesentlichen miteinander überein.

Alle DTA-Messungen wurden an einer Eigenbau-DTA-Apparatur durchgeführt¹¹⁾. Die erhaltenen DTA-Kurven sind nach Eichkurven korrigiert, um Nulllinienabweichungen zu eliminieren.

II. Experimentelle Ergebnisse

Wir untersuchten etwa 120 Magnetite verschiedenster Darstellungsmethoden und konnten folgendes feststellen:

1. Spezifischer Charakter von Magnetit-Oxydation und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Umwandlung. Oxydation und $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung verlaufen bei jedem Magnetit je nach seinen Eigenschaften, die sich aus der Art und Weise und den Bedingungen seiner Herstellung ergeben, bei verschiedenen Temperaturen, innerhalb verschiedener Temperaturbereiche und in verschiedener Intensität. Jeder Magnetit hat demnach seine spezifischen optimalen Röstbedingungen, vor allem seine optimale Rösttemperatur.

2. Stabile Magnetite/labile Magnetite. Es lassen sich — so variabel das thermische Verhalten der Magnetite im einzelnen auch sein mag — zwei Grundtypen prinzipiell unterscheiden, deren Charakter ihr Verhalten beim Röstprozeß bestimmt. Wir wollen diese Magnetite als thermisch „stabil“ und thermisch „labil“ bezeichnen.

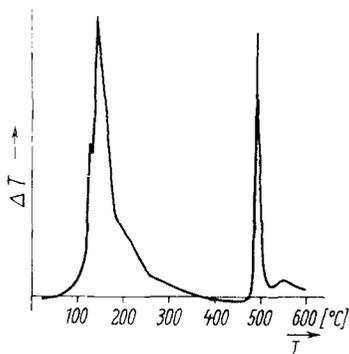


Abb. 2. DTA-Kurve eines thermisch stabilen Magnetits (Magnetit durch thermische Zersetzung von Eisen(II)-oxalat)

Bei den stabilen Magnetiten verlaufen Oxydation und $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung eindeutig, vollständig und vor allem klar voneinander getrennt in definierten, relativ eng begrenzten Temperaturbereichen (Abb. 2). Dadurch ergibt sich ein gut zu erfassendes Existenzgebiet für das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, und es ist zu erwarten, daß es gelingt, die Bildung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beim Röstprozeß zu vermeiden.

Bei den labilen Magnetiten treten Oxydation und $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung mehr oder weniger „diffus“ auf, überlagern sich demzufolge bzw. gehen ineinander über (Abb. 3). Die Abröstung zum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wird daher stets von einer gewissen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Bildung begleitet sein. —

¹¹⁾ H.-J. HERRMANN, Diplomarbeit, Dresden 1959.

Innerhalb dieser Grenzen sind natürlich die mannigfaltigsten Zwischen- und Übergangsformen möglich.

Für die Herstellung guter Magnettonträger sind stabile Magnetite als Ausgangsprodukte in jedem Falle anzustreben. Liegen labile Magnetite vor, so müssen von vornherein milde, schonende Röstbedingungen unter peinlicher Vermeidung einer Überhitzung gewählt werden. — Da die Ausprägung der DTA-Effekte (Peaks) durch eine ganze Reihe von Faktoren beeinflusst wird (so z.B. durch die Teilchengröße), braucht der stabilste Magnetit nicht unbedingt auch das beste γ - Fe_2O_3 zu ergeben. Die Stabilität als solche ist aber Voraussetzung dafür.

Wir konnten das thermische Verhalten von Magnetiten, die durch DTA als stabil oder labil charakterisiert worden waren, in allen Fällen durch Röntgenaufnahmen und magnetische Untersuchungen teilabgerösteter Proben veranschaulichen und beweisen (vgl. das folgende Beispiel der durch Zersetzung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Magnetite).

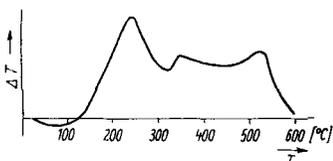


Abb. 3. DTA-Kurve eines thermisch labilen Magnetits (Magnetit durch Fällung mit CaCO_3)

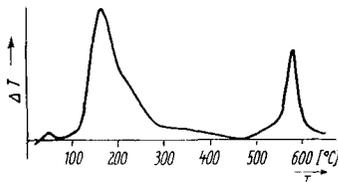


Abb. 4. DTA-Kurve eines über α - FeOOH dargestellten nadelförmigen Magnetits

3. Einfluß des Herstellungsverfahrens auf den thermischen Charakter. Wir fanden, daß bereits die Art der Herstellung eines Magnetits einen beträchtlichen Einfluß auf sein thermisches Verhalten haben kann.

So sind Magnetite, die (in Anlehnung an das alte HABER-KAUFMANNsche Verfahren) durch Fällung und Oxydation von Eisensalzen in wäßriger Phase gewonnen wurden, vielfach labil (vgl. Abb. 3). Bei Anwendung spezieller Darstellungsbedingungen lassen sich jedoch auch stabilere gewinnen.

Magnetite, die zur Erzielung eines nadelförmigen Habitus über α - FeOOH dargestellt wurden, sind im allgemeinen stabil, bilden aber oft schon während der Oxydation eine gewisse Menge α - Fe_2O_3 . Diese Neigung zur vorzeitigen α - Fe_2O_3 -Bildung, die sich fast stets auch in einer charakteristischen Verbreiterung des Oxydations-Effekts bemerkbar macht (Abb. 4), fanden wir bei allen Magnetiten, deren Darstellung über die α -Phase (α - FeOOH oder α - Fe_2O_3) erfolgt war. Sie beruht zweifellos auf der Wirkung zurückgebliebener α - Fe_2O_3 -Subkeime. Durch Auswahl geeigneter Darstellungsbedingungen läßt sie sich teilweise unterdrücken.

Magnetite, die durch thermische Zersetzung anorganischer Eisensalze gewonnen wurden, sind meist stabil (vgl. Abb. 5). Noch stabiler sind solche aus organischen Eisensalzen; sie weisen infolge sehr kleiner Teilchengrößen oft extrem scharf ausgeprägte Effekte auf (vgl. Abb. 2). Mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts nimmt die Stabilität der durch thermische Zersetzung dargestellten Magnetite ab. Das dürfte in erster Linie auf der durch die Temperung bewirkten Teilchenvergrößerung beruhen. Erfolgt die Zersetzung über α - Fe_2O_3 als Zwischenprodukt (wie z.B. bei den anorganischen Eisensalzen), so trägt möglicherweise auch das Ausheilen der Gitterstörungen beim α - Fe_2O_3 zum Absinken der Stabilität der Magnetite bei (verstärkte Keimwirkung).

Abb. 5 und 6 zeigen ein typisches Beispiel für den Einfluß der Zersetzungstemperatur auf den thermischen Charakter. Beide Magnetite wurden durch thermische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ über α - Fe_2O_3 gewonnen; ihre Darstellung unterschied sich lediglich durch die

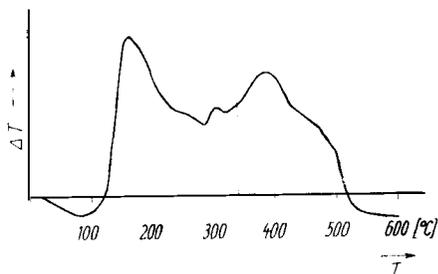
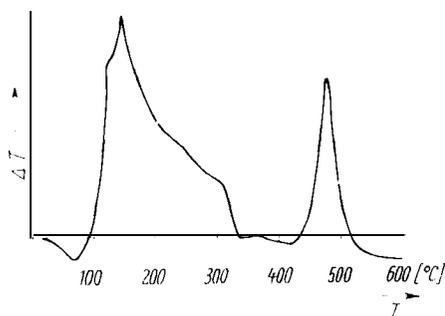


Abb. 5 und 6. DTA-Kurven von Magnetiten, dargestellt durch thermische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Abb. 5. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Zersetzung bei 400°C

Abb. 6. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Zersetzung bei 700°C

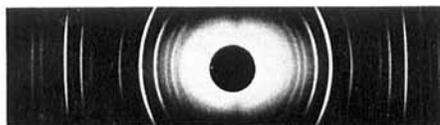


Abb. 7 und 8. Röntgendiagramme der bis 340°C teilabgerösteten Magnetite aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Abb. 7. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Zersetzung bei 400°C

Abb. 8. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Zersetzung bei 700°C

Zersetzungstemperatur des $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ zu α - Fe_2O_3 (400°C/700°C). Sie waren magnetisch etwa gleich gut, zeigten jedoch ein völlig entgegengesetztes thermisches Verhalten. Der durch Zersetzung bei 400°C gewonnene Magnetit war stabil und ergab daher beim Abrösten (1 Stunde bei 300°C) auch ein magnetisch gutes γ - Fe_2O_3 , dessen Sättigungsremanenz nur um knapp 9% unter der des Magnetits lag. Das ist die übliche Verminderung der Sättigungsremanenz beim Rösten von Magnetiten, die über die α -Phase dargestellt worden sind.

Der durch Zersetzung bei 700 °C gewonnene Magnetit dagegen war labil. Seine Sättigungsremanenz ging beim Abrösten unter den gleichen Bedingungen um fast 42% zurück. — Bei einer bis 340 °C in der DTA-Apparatur durchgeführten Teilabröstung ergab der stabile Magnetit ein γ -Fe₂O₃, in dessen Röntgendiagramm noch keine α -Fe₂O₃-Linien erkennbar waren (Abb. 7), der labile Magnetit dagegen ein Gemisch von γ -Fe₂O₃ und α -Fe₂O₃ (Abb. 8). — Die DTA-Kurven dieser beiden Magnetite zeigen, inwieweit DTA-Untersuchungen — abgesehen vom Röstprozeß — auch zur Auswahl geeigneter Herstellungsbedingungen für die Magnetite beitragen können.

Es ist selbstverständlich, daß das Herstellungsverfahren eines Magnetits nicht allein seinen thermischen Charakter bestimmt, ebenso, wie man nicht ausschließlich die Teilchengröße dafür verantwortlich machen kann. Das thermische Verhalten eines Magnetits wird vielmehr — wie sich aus allen unseren bisherigen Untersuchungen an Magnettonträgern ergibt und wie auch unsere DTA-Untersuchungen gezeigt haben — von einer ganzen Reihe struktureller Eigenschaften bedingt und dürfte in erster Linie von seinem Energiezustand abhängig sein.

4. Einfluß von Fremdionen auf den thermischen Charakter. Fremdionen, die zur Verbesserung der Eigenschaften der Magnettonträger verwendet werden (z.B. Co, Ni, Mn, Sn, Zn, Cd), erhöhen auch die thermische Stabilität der Magnetite, indem sie die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung, z.T. beträchtlich, nach höheren Temperaturen verschieben und dadurch den Existenzbereich des γ -Fe₂O₃ erweitern. Der Grad der Wirksamkeit der einzelnen Fremdionen scheint spezifisch zu sein. So wird die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung z. B. durch den Einbau von Kobalt in Magnetite ganz verschiedener Darstellung stets um etwa 60 °C verzögert, durch den Einbau von Elementen der 2. Nebengruppe (Zink, Cadmium) um 140–150 °C. Der Zusatz geeigneter Fremdionen ermöglicht also nicht nur eine Verbesserung der magnetischen und elektroakustischen Qualität der Magnetite, sondern erleichtert auch die Abröstung der Magnetite zum γ -Fe₂O₃.

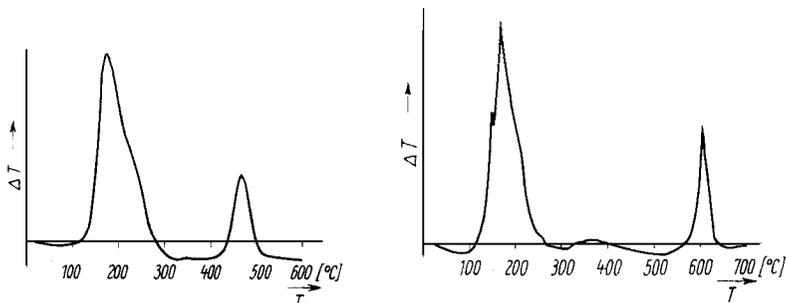


Abb. 9 und 10. DTA-Kurven eines Magnetits, dargestellt durch thermische Zersetzung von Eisen(II)-oxalat

Abb. 9. Fremdionenfrei

Abb. 10. Mit 3% Zn

Abb. 9 und 10 zeigen die Veränderung des thermischen Verhaltens eines Magnetits durch den Einbau von 3% Zink. Die DTA-Effekte des fremdionenhaltigen Magnetits sind nicht nur erheblich weiter voneinander entfernt als die des fremdionfreien, sondern auch schärfer ausgeprägt; d.h. beide Vorgänge — sowohl der chemische (Oxydation) als auch der physikalische ($\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung) — verlaufen spontaner.

Reine γ -Eisen(III)-oxyde wandeln sich also, wie die DTA bestätigt, leichter in die α -Phase um als „fremdionenhaltige Eisen(III)-oxyde vom Spinelltyp“¹²⁾.

5. Einfluß der Teilchengröße auf den thermischen Charakter. Untersuchungen über die Abhängigkeit des Verlaufs der Oxydation und der $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung von der Teilchengröße ergaben: Je kleiner die Teilchen, desto eher erfolgt die Oxydation und desto spontaner verlaufen sowohl Oxydation als auch $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung. Mit abnehmender Teilchengröße nimmt also die thermische Stabilität eines Magnetits zu. — Das gilt sowohl für die röntgenographisch ermittelte Primärteilchengröße als auch für die aus BET-Oberflächenmessungen, elektronenmikroskopischen Aufnahmen oder nach anderen Methoden sich ergebende Sekundärteilchengröße.

Sehr grobteilige Magnetite (Sekundärteilchengröße $> 0,5 \mu\text{m}$) zeigen keinen selbständigen $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlungs-Effekt mehr. Oxydation und $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung überlagern sich weitestgehend, so daß die Abröstung dieser Magnetite praktisch unmittelbar und ausschließlich zum α - Fe_2O_3 führt (vgl. K. EGGER und W. FEITKNECHT⁹⁾).

6. Wassergehalt der Magnetite. Bei der Auswertung von Magnetit-DTA-Kurven muß man berücksichtigen, daß fast alle Magnetite mehr oder weniger große Mengen Wasser enthalten, das oft nur zögernd abgegeben wird. Der vordere Teil der Magnetit-DTA-Kurven stellt daher meist eine Überlagerung des endothermen Effekts der Verdampfung des Wassers und des exothermen Effekts der Oxydation des Magnetits dar, vor allem dann, wenn die DTA-Kurve nach Abklingen des Oxydations-Effekts noch einmal in den endothermen Bereich absinkt. Da der Betrag der spezifischen Verdampfungswärme des Wassers etwa 4mal so groß ist wie der der spezifischen Oxydationswärme des Magnetits ($\Delta J_{\text{Verdampfung}} = +9,71 \text{ kcal/Mol } \text{H}_2\text{O} \hat{=} +539 \text{ cal/g } \text{H}_2\text{O}$, $\Delta J_{\text{Oxydation}} = -30,9 \text{ kcal/Mol } \text{Fe}_3\text{O}_4 \hat{=} -133 \text{ cal/g } \text{Fe}_3\text{O}_4$), kann deshalb schon ein verhältnismäßig geringer Wassergehalt die Ausprägung des Oxydations-Effekts erheblich verändern, ganz abgesehen vom Einfluß des verdampfenden Wassers auf die Oxydation selbst.

7. Beeinflussung der $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung durch Wasser bzw. Wasserdampf. Unsere DTA-Untersuchungen, insbesondere an den stark wasserhaltigen und schwer zu entwässernden LEFORTSchen Magnetiten, bestätigten (in Übereinstimmung mit ähnlichen Beobachtungen von K. EGGER

¹²⁾ R. SCHRADER u. G. BÜTTNER, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 205 (1963).

sehen Prozeß unterscheiden. Schließlich muß man die methodisch bedingten Grenzen der Aussagemöglichkeiten der DTA beachten, insbesondere die Tatsache, daß die Spitzentemperaturen der DTA-Effekte (vor allem bei Effekten, die sich über einen größeren Temperaturbereich erstrecken) keine definierten Reaktionstemperaturen im Sinne physikalischer Konstanten darstellen, sondern von den Versuchsbedingungen beeinflußt werden.

Man muß auch stets bedenken, daß die DTA lediglich Aussagen über das thermische Verhalten eines Magnetits gestattet, ohne seine magnetischen und elektroakustischen Eigenschaften zu berücksichtigen. Für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines Magnetits zur Herstellung von Magnettonträgern müssen natürlich alle seine Eigenschaften in Betracht gezogen werden. So können eventuell auch thermisch weniger stabile Magnetite als Ausgangsstoffe für Magnettonträger geeignet sein, wenn ihre magnetischen und elektroakustischen Eigenschaften so gut sind, daß man eine gewisse Verschlechterung dieser Eigenschaften beim Röstprozeß ohne weiteres in Kauf nehmen kann.

Trotz aller Verschiedenheiten in den Versuchsbedingungen ist aber die Anwendung der DTA auf die Untersuchung der Magnetit-Abröstung auf jeden Fall sinnvoll. Die DTA ermöglicht es, wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, das thermische Verhalten eines Magnetits eindeutig zu charakterisieren, die günstigsten Bedingungen für seine Abröstung auszuwählen und auch seine voraussichtliche Eignung zur Gewinnung eines als Magnettonträger brauchbaren γ - Fe_2O_3 zu beurteilen.

III. Zusammenfassung

Im Hinblick auf die magnetische und elektroakustische Qualität der Magnettonträger ist es wichtig, die Bildung des paramagnetischen α - Fe_2O_3 beim Abrösten der Magnetite zu γ - Fe_2O_3 zu vermeiden. Das wird bei all den Magnetiten möglich sein, die eine spontane $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung bei hoher Temperatur zeigen. Die Oxydation braucht nicht schnell zu erfolgen, was unter Umständen sogar günstig ist (Vermeidung einer momentanen Überhitzung); sie muß aber abgeschlossen sein, lange bevor die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung einsetzt, damit ein ausreichend großes Existenzgebiet für das γ - Fe_2O_3 bleibt. Die DTA kann das thermische Verhalten der Magnetite, insbesondere Lage, Verlauf und Ausdehnung von Oxydation und $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung, veranschaulichen. Sie ermöglicht daher eine rasche Orientierung über das voraussichtliche Röstverhalten eines Magnetits, eine sichere Festlegung der Röstbedingungen, vor allem der Rösttemperatur, und schließlich auch eine Entscheidung darüber, ob das Bemühen um die Gewinnung eines magnetisch guten γ - Fe_2O_3 aus einem vorliegenden Magnetit überhaupt sinnvoll ist.

und W. FEITKNECHT⁹⁾), daß Wasser bzw. Wasserdampf offenbar keinerlei Einfluß auf die Temperatur der $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung hat. Der Umwandlungs-Effekt trat in den DTA-Kurven stark wasserhaltiger Magnetite bei genau der gleichen Temperatur auf wie in den DTA-Kurven derselben weitgehend entwässerten Magnetite (Abb. 11). Das widerlegt zumindest die Annahme einer katalytischen Beschleunigung der $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung durch Wasser bzw. Wasserdampf⁴⁾¹³⁾, die ja auch im Widerspruch zu den Erfahrungen der Praxis (Naßröstung, Dampfröstung) stände.

8. Verlauf der $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung. Aus unseren DTA-Untersuchungen ergab sich unter anderem auch, daß eine einmal begonnene $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung nicht unbedingt sofort zu Ende zu verlaufen braucht. Wir fanden in zahlreichen Fällen, daß Magnetite schon während der Oxydation erhebliche Mengen α -Fe₂O₃ bildeten, daß α -Fe₂O₃ und γ -Fe₂O₃ dann über einen weiten Temperaturbereich nebeneinander vorlagen und erst sehr viel später die Restumwandlung stattfand.

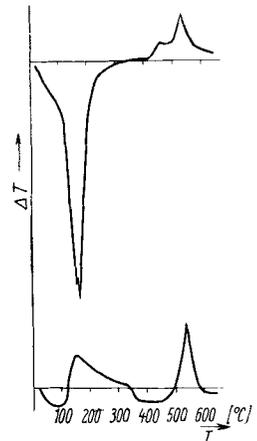


Abb. 11. DTA-Kurven eines LEFORTSchen Magnetits; Wassergehalt 12,9% (obere Kurve) bzw. 1,6% (untere Kurve)

Eine kritische Betrachtung der Anwendung der DTA auf die Untersuchung und Charakterisierung des Röstprozesses von Magnetiten bei der Herstellung von Magnettonträgern zeigt, daß zwischen der DTA und einer technisch durchgeführten Magnetit-Abröstung einige grundsätzliche Unterschiede bestehen, die bei der Auswertung der DTA-Versuchsergebnisse im Hinblick auf den technischen Prozeß stets berücksichtigt werden müssen. So stellt die DTA, in bezug auf den Temperaturverlauf, ein dynamisches Untersuchungsverfahren dar, während die technische Magnetit-Abröstung sozusagen statisch verläuft. Die Versuchsbedingungen bei der DTA, insbesondere die Aufheizgeschwindigkeit, entsprechen nicht immer der Kinetik der zu untersuchenden Reaktion (beispielsweise der Magnetit-Oxydation), so daß es unter Umständen zu einer Verzögerung der Effekte kommen kann, die dann höhere Reaktionstemperaturen vortäuscht. Auch die übrigen Versuchsbedingungen bei der DTA (z.B. Art und Weise der Einwirkung der Atmosphäre, Schichthöhe und Packungsdichte des Röstgutes, Wärmezufuhr und -ableitung usw.) dürften sich in den meisten Fällen erheblich vom techni-

¹³⁾ R. C. MACKENZIE, The Differential Thermal Investigation of Clays (Mineralogical Society — Clay Minerals Group — London 1957) S. 304.

Wir danken dem VEB Filmfabrik AGFA Wolfen, insbesondere Herrn Dr. KÜSTER, für seine stets gern gewährte Hilfe und Unterstützung.

Dresden, Forschungsstelle Prof. Dr. Dr.-Ing. E.h. A. SIMON der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig an der Technischen Universität Dresden.

Freiberg, Institut für anorganische und analytische Chemie der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1964.