

Untersuchungen an Magnettonträgern. XIV¹⁾

Über die Eigenschaften von Eisenoxyden, dargestellt durch thermische Zersetzung von FeCO_3 und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

VON RICHARD SCHRADER und HANS-JOACHIM HERRMANN²⁾

Mit 21 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Eisen(II)-karbonat und Eisen(II)-sulfat wurden bei verschiedenen Temperaturen thermisch zersetzt, die entstandenen Eisen(III)-oxyde zu Magnetiten reduziert und diese anschließend wieder zu Eisen(III)-oxyden abgeröstet. Die eingehende Untersuchung der Präparate nach verschiedenen Methoden zeigte, daß sich ihre Eigenschaften in allen Fällen aus den Darstellungsbedingungen, insbesondere aus den Zersetzungsbedingungen, erklären lassen. Die strukturellen Eigenheiten der Eisen(III)-oxyde bleiben bei ihrer Reduktion zu Magnetit erhalten. Die von den Fällungsmagnetiten her bekannten allgemeinen Zusammenhänge zwischen Darstellungsbedingungen und strukturellen Eigenschaften konnten auch für die durch thermische Zersetzung gewonnenen Magnetite prinzipiell bestätigt werden.

I. Problemstellung

Nachdem in den bisherigen Untersuchungen von A. SIMON und Mitarbeitern (I. bis XII. Mitt.) grundlegende Zusammenhänge zwischen Darstellungsbedingungen und strukturellen, magnetischen und elektroakustischen Eigenschaften von Fällungsmagnetiten erarbeitet worden waren, erschien es interessant, diese Untersuchungen auch auf Magnetite und Eisen(III)-oxyde auszudehnen, die durch thermische Zersetzung anorganischer Eisensalze gewonnen werden können. Solche Eisenoxyde haben in den letzten Jahren ebenfalls Bedeutung als Magnettonträger erlangt.

Als Ausgangsprodukte wählten wir das leicht zersetzliche Eisen(II)-karbonat FeCO_3 und das schwer zersetzliche Eisen(II)-sulfat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. — Magnetite bzw. γ -Eisen(III)-oxyde aus FeCO_3 sind als Magnettonträger zwar

¹⁾ XIII. Mitt.: A. SIMON, H.-J. HERRMANN u. R. SCHRADER, J. prakt. Chem. [4] **30**, 173 (1965).

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

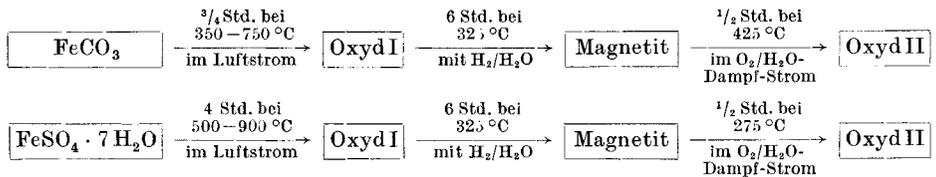
nicht recht geeignet, da ihre elektroakustischen Eigenschaften zu wünschen übrig lassen. Die Untersuchung der thermischen Zersetzung von FeCO_3 war aber insofern interessant, als sich bei niederen Zersetzungstemperaturen — im Gegensatz zu allen anderen anorganischen Eisensalzen — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ statt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bildet. Magnetite bzw. γ -Eisen(III)-oxyde aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dagegen können sehr gute Eigenschaften als Magnettonträger besitzen³⁾.

Die thermische Zersetzung von FeCO_3 und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zur Gewinnung magnetischer Eisenoxyde ist in der Literatur nur vereinzelt beschrieben [z. B. ⁴⁾⁵⁾ und ³⁾⁶⁾]. Wir legten daher die Zersetzungsbedingungen, insbesondere den für die Zersetzung in Frage kommenden Temperaturbereich, auf Grund eigener thermischer Untersuchungen (Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie) an den beiden Eisensalzen fest. Um Präparate mit unterschiedlichen Eigenschaften zu gewinnen, variierten wir die Zersetzungstemperatur:

FeCO_3	350°	450°	550°	650°	750°	(jeweils $\frac{3}{4}$ Std.)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	500°	600°	700°	800°	900°	(jeweils 4 Std.)

Die Reduktion der entstandenen Oxyde zu den Magnetiten erfolgte dann unter einheitlichen Bedingungen. Die anschließende Abröstung der Magnetite dagegen konnte nur innerhalb jeder Reihe bei der gleichen Temperatur durchgeführt werden, da sich die Magnetite aus FeCO_3 und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in ihrem thermischen Verhalten erheblich voneinander unterscheiden.

Das folgende Schema zeigt noch einmal den Gang unserer präparativen Arbeiten mit den Reaktionsbedingungen für die einzelnen Stufen.



(Da die durch thermische Zersetzung der beiden Eisensalze sowie die durch Abröstung der Magnetite entstandenen Eisen(III)-oxyde nicht immer einheitliche Phasen darstellten, bezeichnen wir sie allgemein als Oxyde I bzw. Oxyde II.)

II. Untersuchungsmethodik

a) Präparative Arbeiten. Die thermische Zersetzung von FeCO_3 und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu den Oxyden I, die Reduktion der Oxyde I zu den Magnetiten und die Abröstung der

³⁾ DAS 1105400 v. 11. 4. 1958.

⁴⁾ DRP 507887 v. 22. 12. 1926.

⁵⁾ Jap.P. 29-416 v. 14. 12. 1951.

⁶⁾ FP 972260 v. 25. 9. 1948.

Magnetite zu den Oxyden II erfolgte in speziellen Reaktionsrohren aus Rasotherm- bzw. Quarzglas in einem Drehrohrföfen mit automatischer Temperaturregelung.

b) Analysen. Bestimmung des Eisens durch Titration mit $n/10\text{-KMnO}_4$ in salzsaurer Lösung nach REINHARDT-ZIMMERMANN. — Bestimmung des Wassers durch 24stündiges Glühen bei 900°C . — Bestimmung des sulfatischen Schwefels (in den durch unvollständige Zersetzung des $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entstandenen Produkten) als BaSO_4 , Bestimmung des sulfidischen Schwefels (in den durch unvollständige Zersetzung des $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entstandenen „Magnetiten“) durch Aufschluß nach LUNGE.

c) Qualitative Röntgenaufnahmen (DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen). Feinstrukturuntersuchungsgerät TuR M 60 des VEB Transformatoren- und Röntgenwerk Dresden. Aufnahmebedingungen: Co K_α -Strahlung (Fe-gefiltert) — 30 kV, 22 mA — Belichtungszeit: $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden — Präparate gedreht.

d) Quantitative Röntgenuntersuchungen. Zählrohrgoniometer (VEB Freiburger Präzisionsmechanik) in Verbindung mit einer „Kristalloflex IV“ (Siemens & Halske); Registrierung über ein Interferenz-Zählrohr VA-Z-330 an einem Zählrohrgoniometer-Meßplatz VA-M-17 (VEB Vakutronik Dresden). Aufnahmebedingungen: Co K_α -Strahlung (Fe-gefiltert) — 30 kV, 14 mA — Goniometer-Geschwindigkeit $\frac{1}{4}^\circ/\text{Min}$. (θ) — Meßbereich 18000 Imp./Min. — Präparatdimensionen: 20 mm \varnothing , 0,1 mm Höhe (Plexiglas-Schablonen). — Die Festlegung der Aufnahmebedingungen, insbesondere der Blendenöffnungen, erfolgte unter eingehender Berücksichtigung der grundlegenden Untersuchungen von R. FRICKE und K. HEINLE⁷⁾.

Unsere quantitativen Röntgenuntersuchungen umfaßten die Bestimmung der Primärteilchengröße und die Feststellung der wichtigsten Gitterstörungen: Gitterdehnungen und -schrumpfungen (an Hand von Messungen der Gitterkonstante), Gitterverzerrungen (qualitative Prüfung) und Netzebenenaufrauung (quantitative Messungen). Die Primärteilchengrößen der Magnetite ermittelten wir aus den Halbwertsbreiten der Interferenz (311) nach Durchführung der üblichen Korrekturen (Zählrohrblendenbreite, α_1/α_2 -Aufspaltung, effektive Präparatehöhe⁷⁾, Fokussierungsblendenbreite, natürliche Spektrallinienbreite), die Netzebenenaufrauungen der Magnetite aus den Intensitäten der Interferenzen (220) und (440). Auf das Vorhandensein von Gitterverzerrungen prüften wir, indem wir nach KOCHENDÖRFER⁸⁾ die Abhängigkeit der Halbwertsbreite einer Reihe von Interferenzen vom Tangens bzw. Kosinus des Glanzwinkels untersuchten. — Alle Zählrohrdiagramme zeigten scharfe, gut auswertbare Interferenzen bei gleichmäßigem Untergrund.

e) Thermische Untersuchungen. Unsere thermischen Untersuchungen umfaßten differentialthermoanalytische, thermogravimetrische und thermomagnetische Messungen.

Die differentialthermoanalytischen und thermogravimetrischen Messungen wurden an einem ungarischen Derivatographen nach F. PAULIK, J. PAULIK und L. ERDEY⁹⁾ durchgeführt. Aufnahmebedingungen bzw. Einstelldaten: DTA $\frac{1}{30}/\text{TG}$ 100 mg/DTC $\frac{1}{20}/\text{T}$ 900°C (bei einer Einwaage von 0,940 g) — Aufheizgeschwindigkeit: etwa $10^\circ/\text{Min}$. — Inertsubstanz: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — Aufheizung im Luftstrom (etwa 25 cm³ Luft/Min.) — Temperaturmessung: in der Probe.

Die thermomagnetischen Messungen erfolgten an einer im Institut für geophysikalische Erkundung der Karl-Marx-Universität Leipzig befindlichen Apparatur, die auf dem Prinzip der magnetischen Pendelwaage nach H. BEISSWENGER und E. WACHTEL¹⁰⁾ beruht.

⁷⁾ R. FRICKE u. K. HEINLE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 261 (1951).

⁸⁾ A. KOCHENDÖRFER, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A **105**, 393 (1944).

⁹⁾ F. PAULIK, J. PAULIK u. L. ERDEY, Z. analyt. Chem. **160**, 241 (1958).

¹⁰⁾ H. BEISSWENGER u. E. WACHTEL, Z. Metallkunde **46**, 504 (1955).

Magnetisierung der Proben bei einer Flußdichte von $0,75 \text{ V} \cdot \text{sec}/\text{m}^2$ (\triangleq einer Feldstärke von 7500 Oe). — Die von uns aufgezeichneten MTA-Kurven geben den Abfall der relativen Magnetisierung J_T/J_0 mit steigender Temperatur T wieder.

f) Magnetische Untersuchungen. Sättigungsremanenz und Entmagnetisierungsfeldstärke wurden an unserer Remanenz-Apparatur¹¹⁾ ermittelt, die Koerzitivkraft (Magnetisierungskoerzitivkraft) an einem im VEB Filmfabrik AGFA Wolfen befindlichen Koerzimeter¹²⁾. — Die in Skt. (Galvanometerausschlag) angegebenen Werte für die Sättigungsremanenz können etwa gleich $(\text{Gauß} \cdot \text{cm}^3/\text{g})$ gesetzt werden, die in mA (Entmagnetisierungsstromstärke) angegebenen Werte für die Entmagnetisierungsfeldstärke etwa gleich Oersted.

g) Dichte-Messungen. Pyknometrisch mit Toluol/Tetrahydrofuran (100:2.5) bei 20°C .

h) Sedimentationsanalysen. Die Sedimentationsanalysen erfolgten an einer automatisch registrierenden SARTORIUS-Sedimentationswaage¹³⁾. Als Sedimentationsflüssigkeit diente $0,005\text{n-Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung mit einem Zusatz von $0,8 \text{ g/l Na}_2\text{SiO}_3$ als Dispergator. Da unsere Magnetite trotz vorherigen Verglühens zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stark zur Agglomeration neigten, dispergierten wir sie mit Hilfe eines „Ultra-Turrax“-Rührers (jeweils 2 Min. bei 10000 U/Min.). Die Auswertung der Fallkurven geschah in der üblichen Weise durch doppelte Differentiation¹⁴⁾ (Fallkurven \rightarrow Rückstandskennlinien \rightarrow Kornverteilungskurven).

i) BET-Messungen. Die Ermittlung der spezifischen Oberflächen nach BET¹⁵⁾ erfolgte an einer im Institut für anorganische Chemie der TU Dresden befindlichen Apparatur¹⁶⁾ aus den Adsorptionsisothermen von Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (-196°C). Vor den Messungen wurden die Proben 1 Stunde bei 200°C im Hochvakuum entgast. — Für die Berechnung der mittleren Sekundärteilchengrößen aus den spezifischen Oberflächen legten wir Teilchen kuglig-kubischer Form zugrunde.

III. Experimentelle Ergebnisse

A. Eisenoxyde aus FeCO_3

Das als Ausgangsprodukt verwendete Eisen(II)-karbonat FeCO_3 stellten wir nach DAB 6¹⁷⁾ durch Umsetzung von Eisen(II)-sulfat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit Natriumhydrogenkarbonat NaHCO_3 unter CO_2 -Atmosphäre her. — Präparativ gewonnenes Eisen(II)-karbonat ist eine hygroskopische, außerordentlich instabile Substanz, die sich beim Stehen an der Luft durch Oxydation und Hydrolyse in kurzer Zeit vollständig in Eisen(III)-hydroxyd umwandelt. Trotz größter Sorgfalt und peinlichem Ausschluß von Luft erhält man daher stets mehr oder weniger oxydierte Produkte. Das von uns dargestellte Eisen(II)-karbonat, ein graugrünes, staubfeines Pulver, enthielt 79,6% des Gesamteisens als Fe^{II} und 20,4% als Fe^{III} .

¹¹⁾ G. ACKERMANN, Dissertation, Dresden 1952.

¹²⁾ K. A. MITTELSTRASS, Das AGFA-Magnetonband. Seine Anwendung und Prüfung, Foto-Kino-Verlag Halle 1958.

¹³⁾ D. BACHMANN, Dechema Monogr. **31**, 23 (1959).

¹⁴⁾ S. ODÉN, Kolloid-Z. **18**, 33 (1916).

¹⁵⁾ ST. BRUNAUER, P. H. EMMETT u. E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. **60**, 309 (1938).

¹⁶⁾ K. POHL, Diplomarbeit, Dresden 1955.

¹⁷⁾ DAB 6, Neudruck 1947, S. 132.

1. Oxyde I

Die Zersetzung des FeCO_3 zu den Oxyden I erfolgte im Drehrohrföfen unter Durchsaugen von Luft. Die erhaltenen Eisen(III)-oxyde, staubfeine Pulver wie das Ausgangsprodukt, waren mehr oder weniger ferrimagnetisch (insbesondere die bei niederen Zersetzungstemperaturen gewonnenen) und zeigten einen kontinuierlichen Farbübergang von braun nach rotbraun mit steigender Zersetzungstemperatur des FeCO_3 . Das bei 750°C gewonnene dunkelrotbraune Produkt enthielt daneben noch schwarze, ferrimagnetische Teilchen, die wir röntgenographisch als Fe_3O_4 identifizierten.

a) Analysen. Alle Eisen(III)-oxyde besaßen einen Gesamteisengehalt von 68,5 bis 69,5% (theor. 69,94%), einen Eisen(II)-Gehalt von durchschnittlich 0,2% und einen Wassergehalt von 0,7 bis 1,3%. Lediglich das 750°C -Präparat wies einen Eisen(II)-Gehalt von 5,9% auf.

b) Qualitative Röntgenaufnahmen. Die Röntgendiagramme ließen folgende Gitterstrukturen erkennen:

350 °C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
450 °C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
550 °C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
650 °C	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 (+ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$
750 °C	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Magnetit}$

Als Zersetzungsprodukte des Eisen(II)-karbonats können also $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Magnetit auftreten. Bei niederen Zersetzungstemperaturen entsteht $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bei höheren Zersetzungstemperaturen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Der Übergang erfolgt kontinuierlich (Intensität der Linien).

Unsere Versuchsergebnisse lassen folgende Vorstellungen vom Zersetzungsmechanismus des künstlich dargestellten Eisen(II)-karbonats zu: Die eigentliche FeCO_3 -Zersetzung verläuft zweifellos unter CO_2 -Abspaltung und Bildung von FeO , das sich zunächst zu Fe_3O_4 oxydiert. Erfolgt die Zersetzung bei niederen Temperaturen, so kann sich der Magnetit zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ weiter oxydieren, erfolgt die Zersetzung bei höheren Temperaturen, so entsteht (über $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Zwischenphase) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dadurch, daß sich Eisen(II)-karbonat schon bei so tiefer Temperatur, im Existenzgebiet des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, zersetzt und als intermediäres Zersetzungsprodukt Magnetit bildet, kann es zur Entstehung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kommen, was bei allen anderen anorganischen Eisensalzen nicht möglich ist. — Es erschien zunächst merkwürdig, daß bei unserer präparativ durchgeführten FeCO_3 -Zersetzung Magnetit ausgerechnet in dem bei der höchsten Zersetzungstemperatur entstandenen Präparat auftrat. Sein Vorhandensein ließ sich jedoch als Folge der raschen Aufheizung und Zersetzung unter den von uns gewählten Bedingungen erklären. Die schwarzen, ferrimagnetischen Fe_3O_4 -Teilchen waren nur im Inneren größerer Klümpchen zu finden und stets von rotbraunem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eingeschlossen.

c) Magnetische Untersuchungen. Der Verlauf der Sättigungsremanenzwerte (Abb. 1) entsprach dem röntgenographisch festgestellten allmählichen Übergang der γ - Fe_2O_3 -Phase in die α - Fe_2O_3 -Phase mit steigender Zersetzungstemperatur des FeCO_3 . Der Magnetit-Gehalt des durch Zersetzung bei 750°C entstandenen α - Fe_2O_3 (der fast 25% ausmachte) trat auch magnetisch deutlich in Erscheinung.

Die Werte für die Entmagnetisierungsfeldstärke lagen alle bei etwa 200 mA; ihr Gang zeigte wenig Charakteristisches.

2. Magnetite

Die Reduktion der Oxyde I zu den Magnetiten erfolgte im Wasserstoffstrom, der mit Wasserdampf von 50°C gesättigt war (6 Std. bei 325°C).

a) Analysen. Der Gesamteisengehalt der dargestellten Magnetite betrug 72,0 bis 73,2% (theor. 72,36%), der Eisen(II)-Gehalt 30,2 bis 37,8% (theor. 24,12%), der Wassergehalt 0,6 bis 1,4%. — Die Eisen(II)-Gehalte zeigen, daß alle Magnetite mehr oder weniger „überreduziert“ waren. Trotzdem ließen sich die von uns vorgesehenen Untersuchungen ohne weiteres durchführen. Der überschüssige FeO-Gehalt, der zuweilen natürlich in Erscheinung trat (z. B. bei den thermischen und magnetischen Untersuchungen), beeinträchtigte unsere allgemeinen Aussagen in keiner Weise.

b) Qualitative Röntgenaufnahmen. Die Röntgendiagramme zeigten in allen Fällen gut durchkristallisierte Magnetit-Gitter, wobei stets auch — in einer Intensität, die dem überschüssigen Eisen(II)-Gehalt entsprach — die stärkste FeO-Interferenz (200) mit erkennbar war. Unsere „überreduzierten“ Magnetite lagen also als Zweiphasensysteme (Fe_3O_4 —FeO) vor.

c) Quantitative Röntgenuntersuchungen. Primärteilchengröße. Die Primärteilchengrößen unserer Magnetite nahmen mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts zu (Abb. 2). Das Wachstum der Primärteilchen mit steigender Temperatur ist an sich bekannt. Unser Ergebnis ist aber insofern bemerkenswert, als der unterschiedliche Einfluß der Temperatur ja bei der Darstellung der Oxyde I vorgelegen hat, während die Reduktion der Oxyde I

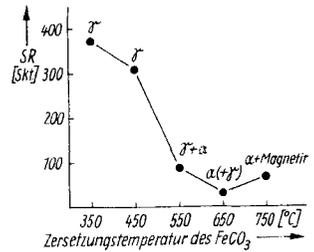


Abb. 1. Sättigungsremanenz (SR) der Oxyde I aus FeCO_3 in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des FeCO_3 .

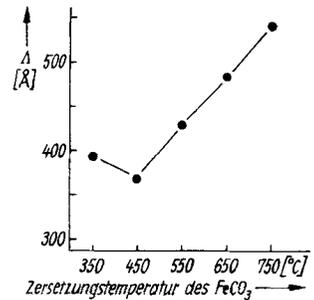


Abb. 2. Primärteilchengröße (A) der Magnetite aus FeCO_3 in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des FeCO_3 .

zu den Magnetiten unter gleichen Bedingungen stattfand. Die demnach schon bei den Oxyden I ausgebildete Abstufung in der Größe der Primärteilchen ist also bei der Reduktion erhalten geblieben. — Die Primärteilchen unserer durch thermische Zersetzung entstandenen Magnetite waren erstaunlicherweise kaum größer als bei gefällten Magnetiten. Sie bewegten sich innerhalb der Größenordnung, die für elektroakustisch optimal wirksame γ -Oxyde anzustreben ist¹⁸⁾.

Gitterdehnungen und -schrumpfungen. Die für die Gitterkonstanten unserer Magnetite ermittelten Werte lagen nur wenig unter dem von G. HÄGG¹⁹⁾ für Fe_3O_4 angegebenen Wert von $a = 8,380 \text{ \AA}$ und ließen auch keine Unterschiede zwischen den einzelnen Präparaten erkennen (Streuungen innerhalb der Fehlergrenzen). Größere Gitterdehnungen oder -schrumpfungen waren also nicht vorhanden.

Gitterverzerrungen. Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite vom Glanzwinkel ergab, daß auch Gitterverzerrungen nicht vorlagen.

Netzebenenaufrau-
hung. Da bei unseren Präparaten weder Gitterverzerrungen noch Gitterdehnungen oder -schrumpfungen nachweisbar waren, kam der Bestimmung der Netzebenenaufrau-
hung eine gewisse Bedeutung für die Beurteilung ihres Kristallisationszustandes zu. Die für die einzelnen Magnetite ermittelten relativen Werte (750°C -Magnetit als Bezugspräparat) zeigten

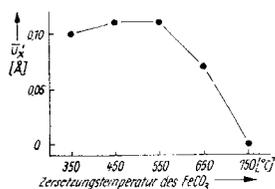


Abb. 3. Netzebenenaufrau-
hung (u'_x) der Magnetite
aus FeCO_3 in Abhängigkeit
von der Zersetzungstempe-
ratur des FeCO_3

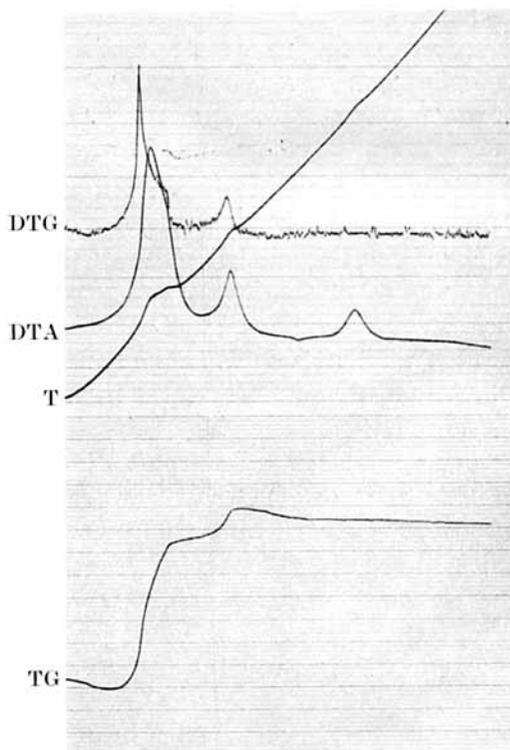


Abb. 4. Derivatogramm des Magnetits aus
 FeCO_3 (550°C)

¹⁸⁾ R. SCHRADER, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 109 (1957).

¹⁹⁾ G. HÄGG, Z. physik. Chem., Abt. B **29**, 95 (1935).

eine Abnahme der Netzebenenaufräuhung, d. h. ein Ausheilen der Gitterstörungen, mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts (Abb. 3). Auch in diesem Falle sind also die schon beim Zersetzungsprozeß entstandenen strukturellen Eigenheiten beim Reduktionsprozeß erhalten geblieben.

d) Thermische Untersuchungen. Differentialthermoanalyse DTA/Thermogravimetrie TG. Die DTA- und TG-Kurven der Derivatogramme unserer Karbonat-Magnetite wiesen stets zwei deutlich voneinander getrennte Oxydations-Effekte neben dem Effekt der $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Umwandlung auf (Abb. 4). Durch röntgenographische Untersuchung teilabgerösteter Produkte konnten wir nachweisen, daß der 2. Oxydations-Effekt, dessen Größe jeweils in auffälliger Übereinstimmung mit der Größe des überschüssigen FeO-Gehalts der Magnetite stand, auf der Oxydation des (als selbständige Phase vorliegenden) FeO beruhte. Die DTA-Spitzentemperaturen beider Oxydations-Effekte zeigten eine beträchtliche Verschiebung nach höheren Temperaturen mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts (Tab. 1). Da, wie die röntgenographischen Untersuchungen

Tabelle 1
Spitzentemperaturen der DTA-Effekte bei den
Magnetiten aus FeCO_3

Präparat	Oxydation		$\gamma \rightarrow \alpha$
Magnetit aus FeCO_3 (350 °C)	160°	330°	610°
Magnetit aus FeCO_3 (450 °C)	190°	360°	620°
Magnetit aus FeCO_3 (550 °C)	210°	380°	620°
Magnetit aus FeCO_3 (650 °C)	220°	390°	630°
Magnetit aus FeCO_3 (750 °C)	220°	370°	630°

sowie die BET-Messungen ergeben hatten, Primär- und Sekundärteilchengröße der Magnetite mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts zunahmen, dürfte diese Verzögerung der Oxydation in erster Linie auf den Einfluß der Teilchengröße zurückzuführen sein.

Die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung, deren DTA-Spitzentemperaturen ebenfalls etwas anstiegen, trat bei allen Karbonat-Magnetiten bemerkenswert spät auf (> 600 °C), so daß Oxydation und $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung durch einen weiten Temperaturbereich voneinander getrennt waren. Die Karbonat-Magnetite sind also offenbar außerordentlich umwandlungsbeständig („thermisch stabil“¹⁾) und können daher — wie die Abröstungen bestätigten — bei verhältnismäßig hohen Temperaturen zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oxydiert werden.

Thermomagnetische Analyse MTA. Die MTA-Untersuchungen veranschaulichten das thermische Verhalten der Magnetite noch einmal von

der magnetischen Seite her (Abb. 5). Differenziert man die zunächst erhaltenen MTA-Kurven [$J_T/J_0 = f(T)$], so läßt sich die sprunghafte Abnahme der Magnetisierung an den Umwandlungspunkten der ferrimagnetischen Substanz noch deutlicher darstellen, und man erhält Kurven, die in einer der DTA ähnlichen Form Magnetit-Oxydation und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Umwandlung als Maxima der Magnetisierungsänderung wiedergeben. Eine genaue Übereinstimmung der Umwandlungstemperaturen bei DTA- und MTA-Messungen kann wegen der völlig unterschiedlichen Versuchsbedingungen selbstverständlich nicht erwartet werden.

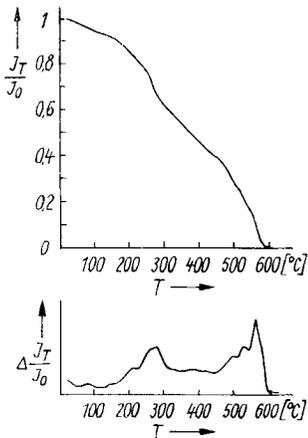


Abb. 5. MTA-Kurve des Magnetits aus FeCO_3 (550 °C)

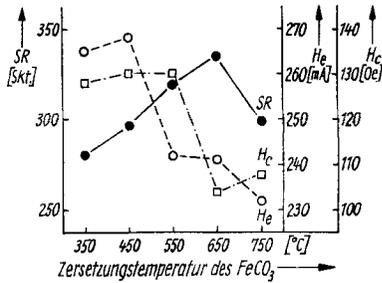


Abb. 6. Sättigungsremanenz (SR), Entmagnetisierungsfeldstärke (H_e) und Koerzitivkraft (H_c) der Magnetite aus FeCO_3 in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des FeCO_3

e) Magnetische Untersuchungen. Die Ergebnisse unserer magnetischen Untersuchungen zeigt Abb. 6.

Der Verlauf der Sättigungsremanenzwerte unserer Karbonat-Magnetite soll nicht näher diskutiert werden, da alle Präparate unterschiedliche, z. T. erhebliche Mengen an paramagnetischem FeO enthielten, das im Hinblick auf die magnetische Qualität eines Magnetits als „Verdünnung“ wirkt. — Auf dem FeO-Gehalt dieser Magnetite beruht auch der Rückgang der Sättigungsremanenz bei der Reduktion der Oxyde I (350 °C) und (450 °C), der z. B. bei dem 350 °C-Präparat fast 25% ausmacht (vgl. Abb. 1). Durch die Überreduktion ist nämlich ein erheblicher Teil des Eisens, das im $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ noch voll zur magnetischen Aktivität des Präparats beitragen konnte, der magnetisch wirksamen Substanz verlorengegangen (beim 350 °C-Magnetit fast 27% des Gesamteisens). Die Abröstung dieser Magnetite zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ führte dann erwartungsgemäß wieder zu einem erheblichen Anstieg der Sättigungsremanenz (vgl. Abb. 10).

Entmagnetisierungsfeldstärke und Koerzitivkraft nahmen mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts ab. Das steht im Einklang mit den allgemeinen praktischen Erfahrungen [vgl. z. B. ³⁾20)] und dürfte auf der Vergrößerung der Teilchen mit zunehmender Temperatur beruhen. Auch hier waren also die Zersetzungsbedingungen des FeCO_3 zu den Oxyden über die Reduktion hinweg bis zu den Magnetiten wirksam.

f) Dichte-Messungen. Die Dichten der Magnetite nahmen — entsprechend dem Ausheilen der Gitterstörungen und dem Teilchenwachstum — mit steigender Zersetzungstemperatur des FeCO_3 zu (Abb. 7). Sie lagen in allen Fällen höher als die der entsprechenden Oxyde I. Das ist bei den aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\rho_{\text{R6}} = 4,88 \text{ g/cm}^3$) entstandenen Magnetiten ohne weiteres verständlich, bei den aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\rho_{\text{R6}} = 5,25 \text{ g/cm}^3$) entstandenen Magnetiten aber bemerkenswert (ρ_{R6} von $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 5,18 \text{ g/cm}^3$). Offenbar fand auch während der Reduktion, die sich ja über 6 Stunden ausdehnte, noch ein gewisses Ausheilen von Gitterstörungen bzw. Teilchenwachstum statt.

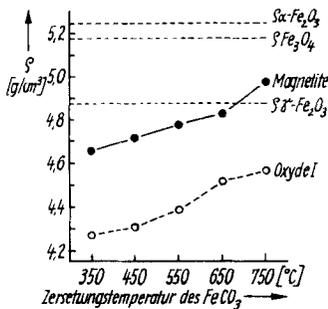


Abb. 7. Dichte (ρ) der Magnetite und der Oxyde I aus FeCO_3 in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des FeCO_3

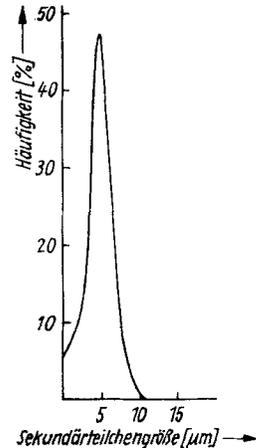


Abb. 8. Kornverteilungskurve eines Magnetits aus FeCO_3

g) Sedimentationsanalysen. Die Sedimentationsanalysen unserer Magnetite (sowohl der Karbonat- als auch der Sulfat-Magnetite), die wir vorher zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ verglöhnten, waren zum Teil mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, die wir auch durch Variieren der Versuchsbedingungen nicht völlig beseitigen konnten. Aus diesem Grunde ließen sich charakteristische Unterschiede in der Sekundärteilchengröße und in der Kornverteilung zwischen den einzelnen Präparaten nicht erkennen. Wir konnten aber feststel-

²⁰⁾ Ung.P. 143384 v. 10. 2. 1955.

len, daß alle Karbonat-Magnetite weitgehend monodispers waren mit einem Häufigkeitsmaximum bei 5–7 μm (Abb. 8).

h) BET-Messungen. Da sich die Durchführung der Sedimentationsanalysen als schwierig erwiesen hatte und ihre Ergebnisse daher nur angenäherte qualitative Aussagen ermöglichten,

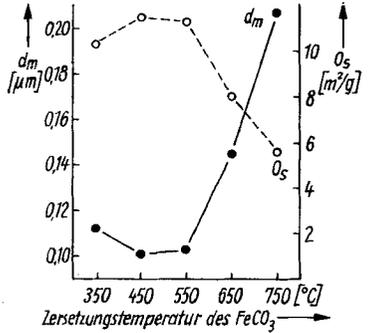


Abb. 9. Mittlere Sekundärteilchengröße (d_m) und spezifische Oberfläche (O_s) der Magnetite aus FeCO_3 in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des FeCO_3 .

hofften wir, durch Oberflächen-Messungen nach BET eventuelle Unterschiede bzw. Abstufungen innerhalb der Sekundärteilchengröße unserer Magnetite erfassen zu können.

Wir fanden tatsächlich eine Abnahme der spezifischen Oberfläche bzw. eine Zunahme der mittleren Sekundärteilchengröße mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts (Abb. 9). Auch die Sekundärstruktur der Oxyde ist also beim Reduktionsprozeß erhalten geblieben.

Ein Vergleich der auf der Grundlage der BET-Messungen errechneten mittleren Sekundärteilchengrößen mit den röntgenographisch ermittelten Primärteilchengrößen zeigt, daß die Teilchen in dem vorliegenden Bereich etwa die $2^{1/2}$ - bis 4fache Größe der kohärent streuenden Gitterbezirke hatten, wobei sich dieses Verhältnis mit abnehmender Oberfläche vergrößerte.

3. Oxyde II

Da sich die Magnetite aus FeCO_3 als außerordentlich umwandlungsbeständig erwiesen hatten, konnten sie bei der verhältnismäßig hohen Temperatur von 425 °C zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ abgeröstet werden. Die Abröstung erfolgte unter Drehen des Reaktionsrohrs im Sauerstoffstrom, der mit Wasserdampf von 100 °C gesättigt war. Die erhaltenen Eisen(III)-oxyde waren staubfeine, braune, z. T. etwas rotstichige, ferrimagnetische Pulver.

a) Analysen. Alle Eisen(III)-oxyde besaßen einen Gesamteisengehalt von 69,7 bis 70,3% (theor. 69,94%), einen Eisen(II)-Gehalt von durchschnittlich 0,2% und einen Wassergehalt von 0 bis 0,4%.

b) Qualitative Röntgenaufnahmen. Die Röntgendiagramme der Oxyde II spiegelten das Ergebnis der Abröstung der einzelnen Magnetite wider. Es waren folgende Gitterstrukturen zu erkennen:

350 °C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
450 °C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ((+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$))
550 °C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
650 °C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ((+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$))
750 °C	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Die Magnetite sind also bei der Abröstung unter den gewählten Bedingungen im wesentlichen in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ übergegangen, wobei aber die Neigung zur Bildung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts unverkennbar ist. Das bestätigt unsere bereits früher¹⁾ gemachte Feststellung, daß die thermische Stabilität von Magnetiten, die durch thermische Zersetzung anorganischer oder organischer Eisensalze dargestellt worden sind, mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts sinkt.

c) Magnetische Untersuchungen. Die Sättigungsremanenzwerte der Oxyde II sind in Abb. 10 wiedergegeben und denen der entsprechenden Magnetite gegenübergestellt.

Man erkennt als allgemeine Tendenz, daß die Sättigungsremanenz bei der Abröstung der Magnetite, die durch Zersetzung bei höherer Temperatur entstanden sind, abnimmt. Das dürfte in allen Fällen auf der Bildung des paramagnetischen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beruhen und veranschaulicht somit noch einmal den Einfluß der Zersetzungstemperatur des Eisensalzes auf die thermische Stabilität der Magnetite. Die beträchtliche Zunahme der Sättigungsremanenz bei der Abröstung des 350 °C- und 450 °C-Magnetits wird, wie bereits erwähnt, im wesentlichen dadurch bedingt, daß der große Überschuß an zweiwertigem Eisen, der in den Magnetiten nur als „Verdünnung“ wirkt, nach der Oxydation voll zur magnetischen Aktivität der Oxyde beitragen kann.

Die Veränderung der Entmagnetisierungsfeldstärke bei der Abröstung war nicht sehr charakteristisch. Sie schien, zumindest bei der Oxydation zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, abzunehmen.

B. Eisenoxyde aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Als Ausgangsprodukt diente Eisen(II)-sulfat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p. a. von E. Merck, Darmstadt, das wir noch einmal über Carbonyleisenpulver umkristallisierten und auf eine Korngröße $< 0,40$ mm aussiebten.

1. Oxyde I

Die Zersetzung des $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ zu den Oxyden I erfolgte ebenfalls im Drehrohrofen unter Durchsaugen von Luft. Da die erhebliche Menge Wasser, die beim Erhitzen von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ frei wird, immer wieder zum Verklumpen des Röstgutes führte, glühten wir die einzelnen Chargen zunächst bei

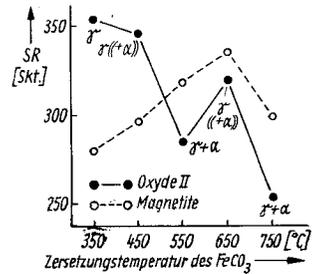


Abb. 10. Sättigungsremanenz (SR) der Oxyde II und der Magnetite aus FeCO_3 in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des FeCO_3

etwa 200 °C in einem Muffelofen vor, mörsterten die stark zusammengebackene Substanz und setzten sie erst dann in den Drehrohren ein. — Nach Literaturangaben und auch nach den Ergebnissen unserer eigenen thermischen Untersuchungen an Eisen(II)-sulfat war erst oberhalb 600 °C eine vollständige Zersetzung zu Eisen(III)-oxyd zu erwarten.

Die erhaltenen Eisen(III)-oxyde waren grobkörniger als die aus FeCO_3 , nicht magnetisch und zeigten eine stark ausgeprägte Farbvertiefung von ziegelrot über rotbraun, violett nach blauschwarz mit steigender Zersetzungstemperatur des $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

a) Analysen. Die bei 700°, 800° und 900 °C dargestellten Eisen(III)-oxyde besaßen einen Gesamteisengehalt von 70,6 bis 70,9% (theor. 69,94%), einen Eisen(II)-Gehalt von durchschnittlich 0,2% und einen Wassergehalt von 0,1 bis 1,0%. — Das bei 500 °C gewonnene Produkt bestand zu etwa $\frac{4}{5}$ aus Eisen(III)-sulfat und enthielt nur etwa $\frac{1}{5}$ Eisen(III)-oxyd, das bei 600 °C gewonnene Produkt stellte ein Gemisch von etwa 5 Teilen Eisen(III)-sulfat mit 4 Teilen Eisen(III)-oxyd dar.

b) Qualitative Röntgenaufnahmen. Die Röntgendiagramme zeigten bei allen Präparaten das Gitter des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Die sulfathaltigen Präparate wiesen daneben noch zahlreiche andere Linien auf. Die thermische Zersetzung des Eisen(II)-sulfats führt also ausschließlich zum $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2. Magnetite

Die Reduktion der Oxyde I zu den Magnetiten erfolgte auch in der Sulfat-Reihe unter den gleichen, einheitlichen Bedingungen wie in der Karbonat-Reihe (6 Std. bei 325 °C im Wasserstoff-Wasserdampf-Strom).

a) Analysen. Die aus der Zersetzung bei 700°, 800° und 900 °C hervorgegangenen Magnetite besaßen einen Gesamteisengehalt von 72,8 bis 74,1% (theor. 72,36%), einen Eisen(II)-Gehalt von 25,2 bis 31,0% (theor. 24,12%) und einen Wassergehalt von 0 bis 0,4%. Sie waren also ebenfalls etwas „überreduziert“. — Die aus den sulfathaltigen Oxyden (500°/600 °C) entstandenen „Magnetite“ enthielten neben Fe^{II} und Fe^{III} noch 53,8 bzw. 27,9% SO_4' und 2,9 bzw. 6,6% S''. Bei der Reduktion von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Gemischen wird somit nicht nur ein Teil des dreiwertigen Eisens zum zweiwertigen Eisen, sondern auch ein Teil des Sulfats zu Sulfid reduziert.

b) Qualitative Röntgenaufnahmen. Die Röntgendiagramme der Sulfat-Magnetite zeigten wiederum gut durchkristallisierte Magnetit-Gitter, dazu entsprechend dem überschüssigen Eisen(II)-Gehalt die FeO-Interferenz (200).

c) Quantitative Röntgenuntersuchungen. Die quantitativen Röntgenuntersuchungen an den Sulfat-Magnetiten brachten im Prinzip die

gleichen Ergebnisse, die wir bereits bei den Karbonat-Magnetiten erhalten hatten. Sie bestätigten insbesondere unseren Befund, daß die strukturellen Eigenheiten der Magnetite (Primärteilchengröße, Gitterstörungen) aus den Zersetzungsbedingungen des anorganischen Eisensalzes zu den Oxyden I erklärbar waren, daß die Feinheiten des Gitteraufbaus der Oxyde also beim Reduktionsprozeß erhalten geblieben sind.

Die Primärteilchengröße der Sulfat-Magnetite nahm, ebenso wie die der Karbonat-Magnetite, mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts zu (Abb. 11).

Die Gitterkonstanten der Sulfat-Magnetite lagen gleichfalls nur wenig unter dem theoretischen Wert. Größere Gitterdehnungen oder -schrumpfungen waren also auch hier nicht vorhanden. Ebenso ließen sich Gitterverzerrungen nicht nachweisen.

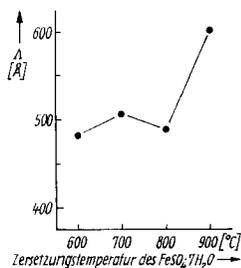


Abb. 11. Primärteilchengröße (λ) der Magnetite aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

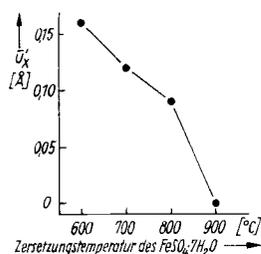


Abb. 12. Netzebenenaufräuhung (u'_x) der Magnetite aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Die Netzebenenaufräuhung nahm auch bei den Sulfat-Magnetiten (900 °C-Magnetit als Bezugspräparat) mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts ab (Abb. 12).

d) Thermische Untersuchungen. Differentialthermoanalyse DTA/Thermogravimetrie TG. Die bereits bei den Karbonat-Magnetiten beobachtete Verschiebung der DTA-Spitzentemperaturen des Oxydations-Effekts nach höheren Temperaturen mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts war bei den Sulfat-Magnetiten infolge der großen Unterschiede in der Teilchengröße noch stärker ausgeprägt (Tab. 2). Trotz des überschüssigen FeO-Gehalts, der auch in den Sulfat-Magnetiten als selbständige Phase vorlag, zeigten DTA- und TG-Kurven stets nur einen Oxydations-Effekt.

Tabelle 2. Spitzentemperaturen der DTA-Effekte bei den Magnetiten aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Präparat	Oxydation	$\gamma \rightarrow \alpha$
Magnetit aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (700 °C)	190°	480°
Magnetit aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (800 °C)	270°	—
Magnetit aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (900 °C)	280°	—

Die $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Umwandlung trat bei dem 700 °C-Sulfat-Magnetit wesentlich eher auf als bei den Karbonat-Magnetiten (Abb. 13). Trotzdem ist auch dieser Magnetit noch thermisch stabil. Die 800 °C- und 900 °C-

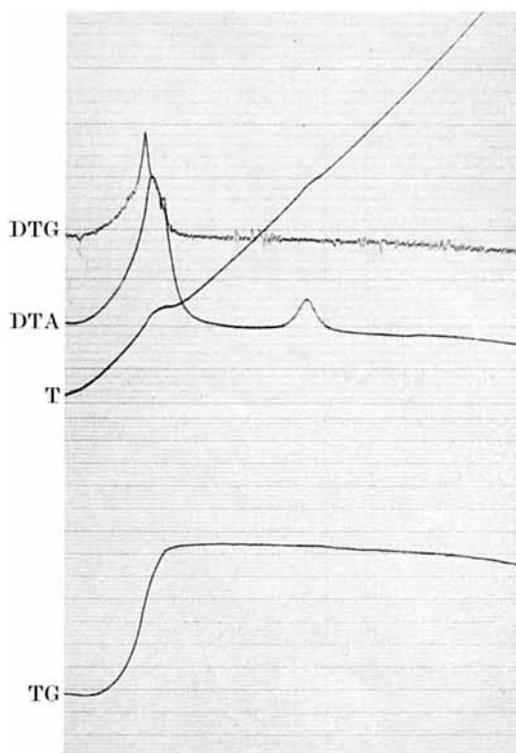


Abb. 13. Derivatogramm des Magnetits aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (700 °C)

Magnetite dagegen zeigten keinen $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlungseffekt mehr (Abb. 14); d. h. Oxydation und $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung überlagern sich, die Magnetite sind „thermisch labil“¹⁾. Das war zu erwarten, da diese Magnetite infolge der hohen Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts außerordentlich grobteilig sein mußten. Ihre Sekundärteilchengröße lag, wie die BET-Messungen zeigten, oberhalb $0,55 \mu\text{m}$. In dieser Hinsicht decken sich unsere Versuchsergebnisse mit denen von K. EGGER und W. FEITKNECHT²⁾. Die Abröstung der Magnetite und die Untersuchung der Röstprodukte konnten diese thermische Labilität dann noch einmal veranschaulichen.

Thermomagnetische Analyse MTA. Die MTA-

Untersuchungen bestätigten auch bei den Sulfat-Magnetiten die Ergebnisse der DTA-/TG-Untersuchungen (Abb. 15 und 16). Da beim Abrösten des 800 °C-Magnetits Oxydation und $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung zusammenfielen, d. h.

²⁾ K. EGGER u. W. FEITKNECHT, *Helv. chim. Acta* **45**, 2042 (1962).

die γ - Fe_2O_3 -Phase praktisch übersprungen wurde, war hier der Abfall der Magnetisierung besonders deutlich ausgeprägt.

e) **Magnetische Untersuchungen.** Sättigungsremanenz, Entmagnetisierungsfeldstärke und Koerzitivkraft der Sulfat-Magnetite nahmen erwartungsgemäß mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts ab (Abb. 17). Die aus der Zersetzung bei 500 °C und 600 °C hervorgegangenen Präparate zeigten auf Grund ihres geringen Magnetitgehalts entsprechend niedrige Werte.

f) **Dichte-Messungen.** Auch die Dichten der Sulfat-Magnetite nahmen infolge Teilchenwachstums und Ausheilens der Gitterstörungen mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts zu (Abb. 18). Die Dichten der Magnetite lagen wieder in allen Fällen höher als die der zugrunde liegenden Oxide I.

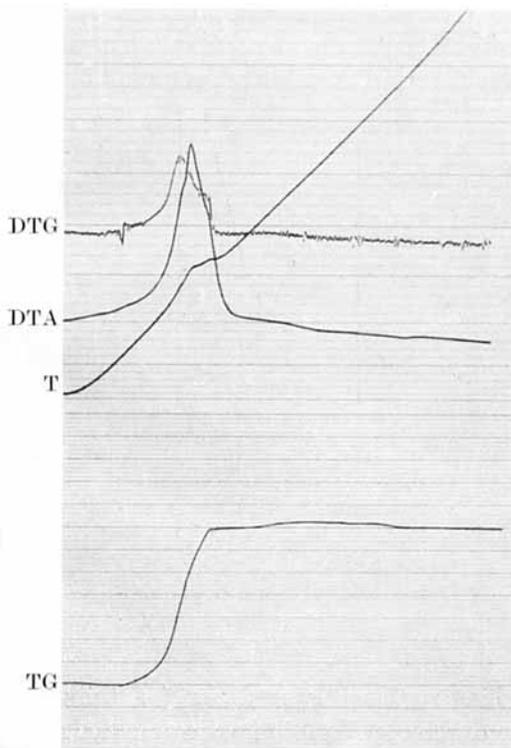


Abb. 14. Derivatogramm des Magnetits aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (800 °C)

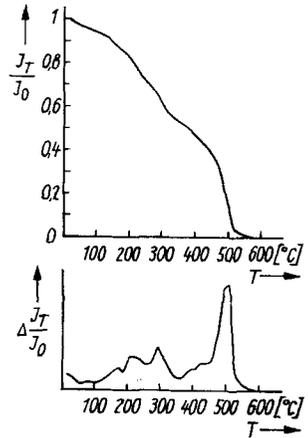


Abb. 15. MTA-Kurve des Magnetits aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (700 °C)

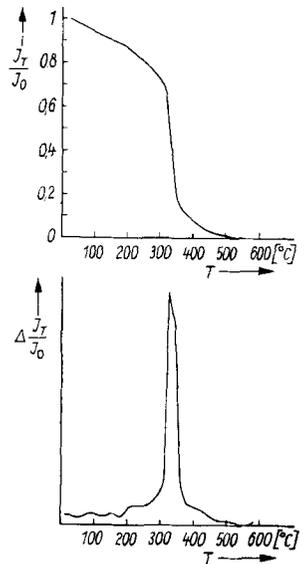


Abb. 16. MTA-Kurve des Magnetits aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (800 °C)

g) Sedimentationsanalysen. Die Sedimentationsanalysen der Sulfat-Magnetite ergaben, daß diese im Gegensatz zu den weitgehend monodispersen Karbonat-Magnetiten deutlich polydispers waren. Ihre Kornvertei-

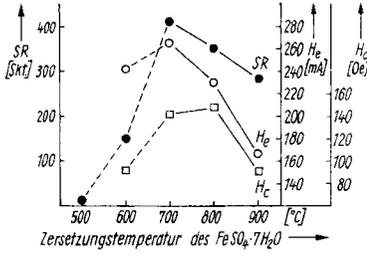


Abb. 17. Sättigungsremanenz (SR), Entmagnetisierungsfeldstärke (H_e) und Koerzitivkraft (H_c) der Magnetite aus FeSO₄ · 7H₂O in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des FeSO₄ · 7H₂O

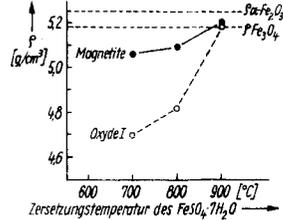


Abb. 18. Dichte (ρ) der Magnetite und der Oxyde I aus FeSO₄ · 7H₂O in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des FeSO₄ · 7H₂O

lungskurven zeigten stets ein breites Verteilungsspektrum, dessen Häufigkeitsmaximum etwa in derselben Größenordnung lag wie bei den Karbonat-Magnetiten (Abb. 19). Dieser Unterschied dürfte einmal durch die höheren

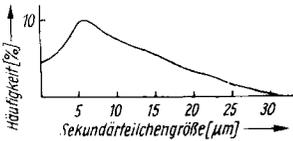


Abb. 19. Kornverteilungskurve eines Magnetits aus FeSO₄ · 7H₂O

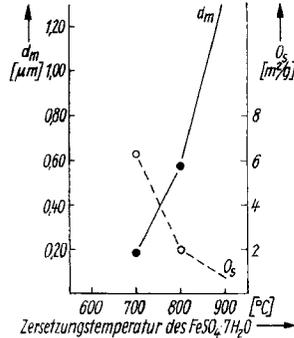


Abb. 20. Mittlere Sekundärteilchengröße (d_m) und spezifische Oberfläche (O_s) der Magnetite aus FeSO₄ · 7H₂O in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des FeSO₄ · 7H₂O

Zersetzungstemperaturen und die längere Zersetzungsdauer (→ teilweise Teilchenvergrößerung), zum anderen durch den Verteilungszustand der Ausgangsprodukte (gefälltes, staubfeines FeCO₃ — umkristallisiertes, auf < 0,40 mm ausgesiebtes FeSO₄ · 7H₂O) bedingt sein.

h) BET-Messungen. Die Ergebnisse der BET-Messungen an den Sulfat-Magnetiten zeigten eine starke Abnahme der spezifischen Oberfläche bzw. eine sprunghafte Zunahme der mittleren Sekundärteilchengröße mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts (Abb. 20). Die spezifische Oberfläche des 900 °C-Magnetits lag noch unter $1 \text{ m}^2/\text{g}$, die mittlere Sekundärteilchengröße dementsprechend über $1,16 \mu\text{m}$. Diese starke Teilchenvergrößerung bei den Magnetiten, die aus den hochgetemperten Oxyden entstanden sind, dürfte in erster Linie auf der Verwachsung von Einzelteilchen zu größeren Aggregaten (Teilchenfrittungen) beruhen. Das macht wiederum den beherrschenden, über die Oxydstufe hinweg wirksamen Einfluß der Zersetzungsbedingungen auf die Eigenschaften der Magnetite deutlich.

3. Oxyde II

Da die Sulfat-Magnetite die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung wesentlich eher zeigten als die Karbonat-Magnetite, mußten wir sie bei verhältnismäßig niedriger Temperatur abrösten. An Hand des 700 °C-Magnetits legten wir eine einheitliche Rösttemperatur von 275 °C fest. Die Abröstung erfolgte wieder unter Drehen des Reaktionsrohrs im Sauerstoff-Wasserstoff-Strom. Die erhaltenen Eisen(III)-oxyde, die mehr oder weniger ferrimagnetisch waren, zeigten die gleiche Farbvertiefung (von ocker über braun, violett nach blauschwarz) wie die ihnen zugrunde liegenden Oxyde I.

a) Analysen. Die 700°, 800°- und 900 °C-Präparate besaßen einen Gesamteisengehalt von 70,5 bis 71,7% (theor. 69,94%) und einen Wassergehalt von 0,1 bis 0,4%. Der Eisen(II)-Gehalt betrug bei dem 700 °C- und 800 °C-Präparat im Durchschnitt 0,3%, beim 900 °C-Präparat dagegen noch 10,3%. Die Abröstung war also in diesem Falle unvollständig gewesen. Das konnte man bereits auf Grund des thermischen Verhaltens dieses Magnetits vermuten. DTA- und TG-Kurve des Derivatogramms deuteten nämlich auf eine außerordentlich träge verlaufende Oxydation, die sich über einen weiten Temperaturbereich (bis über 800 °C hinaus) erstreckte. — Die aus der unvollständigen Zersetzung des $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hervorgegangenen „Oxyde II“ (500°/600 °C) enthielten 17,9 bzw. 51,0% Fe_2O_3 ; der Rest bestand aus FeSO_4 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

b) Qualitative Röntgenaufnahmen. Die Röntgendiagramme zeigten folgende Gitterstrukturen:

500 °C		sehr linienreiche Diagramme infolge des hohen
600 °C ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)		Gehaltes an FeSO_4 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
700 °C $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
800 °C $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (+ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)		
900 °C $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + Magnetit		

Die bei niederen Zersetzungstemperaturen dargestellten Magnetite sind also unter den gewählten Bedingungen ohne weiteres in γ - Fe_2O_3 übergegangen, während die durch Zersetzung bei höheren Temperaturen gewonnenen Magnetite selbst unter so milden Bedingungen α - Fe_2O_3 bildeten. Das ließ sich schon aus den Ergebnissen ihrer thermischen Untersuchungen vorhersagen (thermisch labile Magnetite).

c) Magnetische Untersuchungen. Auch die Veränderung der magnetischen Eigenschaften bei der Abröstung der Sulfat-Magnetite (Abb. 21) veranschaulicht noch einmal die Abnahme der thermischen Stabilität der Magnetite mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangsprodukts. Man erkennt eindeutig den starken Abfall der Sättigungsremanenz bei den thermisch labilen Magnetiten ($800^\circ/900^\circ\text{C}$).

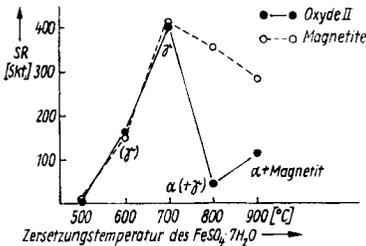


Abb. 21. Sättigungsremanenz (SR) der Oxyde II und der Magnetite aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Abhängigkeit von der Zersetzungstemperatur des $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

erkennt eindeutig den starken Abfall der Sättigungsremanenz bei den thermisch labilen Magnetiten ($800^\circ/900^\circ\text{C}$). So ging die Sättigungsremanenz des 800°C -Präparats, bei dem die Rösttemperatur (275°C) nur um 5°C über dem Oxydationsmaximum der derivatographischen DTA-Kurve (270°C) lag, um fast 87% zurück. Das Oxyd II (900°C) zeigte lediglich wegen seines hohen Rest-Magnetit-Gehalts ($10,3\% \text{ Fe}^{\text{II}} \triangleq 42,7\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$) noch eine gewisse Sättigungsremanenz (reichlich

40% des ursprünglichen Wertes). Das in diesem Oxyd enthaltene Fe_2O_3 dürfte also ausschließlich in der α -Phase vorgelegen haben.

IV. Zusammenfassung

Die Untersuchung der Eisenoxyde, insbesondere der Magnetite, die durch thermische Zersetzung von Eisen(II)-karbonat und Eisen(II)-sulfat dargestellt werden können, ergab, daß sich ihre Eigenschaften in allen Fällen aus den Darstellungsbedingungen, vor allem aus den Zersetzungsbedingungen, erklären lassen. Die von den Fällungsmagnetiten her bekannten allgemeinen Zusammenhänge zwischen Darstellungsbedingungen und strukturellen Eigenschaften konnten auch für die durch thermische Zersetzung gewonnenen Magnetite prinzipiell bestätigt werden. Die strukturellen Eigenheiten der Oxyde bleiben beim Reduktionsprozeß ebenso erhalten wie die der Magnetite beim Röstprozeß²²⁾. So lassen sich also auch durch thermische Zersetzung anorganischer Eisensalze Magnettonträger gewinnen, deren strukturelle, thermische und magnetische Eigenschaften sich durch Wahl geeigneter Darstellungsbedingungen steuern und festlegen lassen.

²²⁾ R. SCHRADER, J. prakt. Chem. [4] 5, 282 (1958).

Wir danken dem VEB Filmfabrik AGFA Wolfen, insbesondere Herrn Dr. KÜSTER, für seine laufende Hilfe und Unterstützung, den Herren Prof. Dr. LAUTERBACH und Dr. NEUMANN, Institut für geophysikalische Erkundung der Karl-Marx-Universität Leipzig, Prof. Dr. KIRCHBERG und Ing. GÖTZ, Forschungsinstitut für Aufbereitung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin in Freiberg, und Dr. POHL, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Universität Dresden, für ihr Entgegenkommen bei der Durchführung der thermomagnetischen, sedimentationsanalytischen und BET-Messungen.

Freiberg, Institut für anorganische und analytische Chemie der Bergakademie.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1964.