

PHASENUMWANDLUNGEN IM SYSTEM $\text{Cu}_x^{\text{II}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_8$

W. WOLSKI und M. ROZMARYNOWICZ

Institut für Chemie, Adam Mickiewicz Universität Poznań, Polen

(Eingegangen am 25. April, 1979)

After being boiled in water, the originally amorphous mixture of coprecipitated Cu(II), Mn(II) and Fe(III) hydroxides is transformed into crystalline phases, at least one of them being ferromagnetic. Since it can not be ascertained directly whether this property is due to the presence of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ or/and a corresponding ferrite, the identification must be based on the thermally metastable nature of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

The species with high Mn(II) contents exhibit temperature ranges in which the ferromagnetic properties disappear completely. This is the proof that the primarily acquired ferromagnetism stems exclusively from a ferromagnetic modification of iron oxide, namely $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

As a result of thermal treatment at higher temperatures, the ferromagnetism reappears, this time due to the formation of ferrites.

Die Fällung von Eisen(III)-Hydroxid aus Eisen(III)-Salzlösungen bei Zimmertemperatur mit Laugen gibt, wie allgemein bekannt ist, ein amorphes Produkt. Zweiwertige Kationen bilden nach Ausfällung in der Regel kristalline Hydroxide mit hexagonaler Anordnung. Wenn sie dagegen zusammen mit Eisen(III)-Ionen ausgefällt werden, und zwar in einem breiten Bereich von stöchiometrischen Verhältnissen, bilden sie zunächst immer eine amorphe Mischung. Bei sehr langer Aufbewahrung bei Zimmertemperatur, beziehungsweise durch Erwärmung während einiger Stunden bei einer Temperatur von ca. 100° bilden sich kristalline Produkte mit Spinnelstruktur, oft mit ferromagnetischen Eigenschaften. Die Identifizierung dieser Produkte ist schwer. Es entstehen daher Diskrepanzen in der Deutung der Herkunft letzterer Eigenschaften [1, 2]. Sie können durch die Entstehung entsprechender Ferrite, durch die Bildung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bzw. durch eine gleichzeitige Anwesenheit dieser beiden Phasen bedingt sein.

In der vorliegenden Arbeit bemühten wir uns ein solches System von zweiwertigen, Eisen(III)-Ionen enthaltenden Metallionen zu wählen, welches bei gemeinsamer Fällung in Form von Hydroxiden und bei künstlicher Alterung, Ferrite bilden könnte, die bei zunehmenden Mengen eines zweiwertigen Kations auf Kosten des anderen ansteigende ferromagnetische Eigenschaften aufweisen [3]. Am besten entsprach diesem Ziel das Kationenpaar Cu^{2+} und Mn^{2+} , da hier zwischen den gebildeten Ferriten die Zahl der auftretenden unkompenzierten Spinmomente am größten ist.

Ebenso wie die auf keramischem Weg erhaltenen Mischferrite CuFe_2O_4 – MnFe_2O_4 ihr molekulares Moment linear von 1.3 bis etwa 4.5 μ_B ändern, ändert

sich auch die bei Zimmertemperatur gemessene (σ_{20°) spezifische Magnetisierung von ca. 25 bis 80 $\frac{\text{Gs} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$ [4, 5]. Die maximale Differenz der spezifischen Magnetisierung dieser beiden Ferrite in der Gruppe der Spinellferrite gewährleistete günstigere Bedingungen für eine bessere Identifizierung der Alterungsprodukte. Vor allem aber ermöglichte eine weitere thermische Bearbeitung dieser Produkte und eine erneute Identifizierung die Alterungsprozesse ursprünglich amorpher, gemeinsam gefällter Hydroxide besser als bisher zu interpretieren.

Experimenteller Teil

Die Nitratsalze $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ wurden in folgenden Mengen abgewogen:

Nr	Die vorausgesetzte Zusammensetzung der Präparate	Gewogene Mengen von hydratisierten Nitratsalzen, g		
		Cu^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}
1.	$1.0 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3$	12.08	0.00	40.40
2.	$0.9 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0.1 \text{ Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3$	10.87	1.44	40.40
3.	$0.8 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0.2 \text{ Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3$	9.66	2.87	40.40
4.	$0.7 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0.3 \text{ Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3$	8.46	4.31	40.40
5.	$0.6 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0.4 \text{ Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3$	7.25	5.74	40.40
6.	$0.5 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0.5 \text{ Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3$	6.04	7.18	40.40
7.	$0.4 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0.6 \text{ Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3$	4.83	8.61	40.40
8.	$0.3 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0.7 \text{ Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3$	3.62	10.05	40.40
9.	$0.2 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0.8 \text{ Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3$	2.42	11.48	40.40
10.	$0.1 \text{ Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0.9 \text{ Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3$	1.21	12.92	40.40
11.	$1.0 \text{ Mn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{ Fe}(\text{OH})_3$	0.00	14.35	40.40

Die eingewogenen Mengen wurden in destilliertem Wasser gelöst. Das Gesamtvolumen der erhaltenen Lösungen betrug 300 ml. Die Lösungen wurden dann mit 400 ml 1 N Natronlauge versetzt. Nach Beendigung des Fällungsprozesses schwankte der pH-Wert des Milieus in den Grenzen 8.0–8.2. Es wurden von jeder Probe zwei parallele Serien hergestellt.

Serie I: Der Niederschlag der Hydroxide wurde abfiltriert, mit destilliertem Wasser OH^- und NO_3^- – frei gewaschen, dann mit bidestilliertem Wasser erneut auf 650 ml aufgefüllt, unter Rückflußkühlung 5 Stunden lang gesotten und wieder abfiltriert.

Serie II: Die erhaltene Suspension von Hydroxiden wurde mit bidestilliertem Wasser auf 650 ml ergänzt und danach während 5 Stunden gesotten. Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert und gewaschen. Fünf Stunden Sieden genügte, da festgestellt wurde, daß eine längere Alterung die qualitative und quantitative Zusammensetzung wesentlich nicht mehr beeinflusst.

Es gelang nicht, ein Präparat der dem Kupferferrit entsprechender Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{OH})_2/2\text{Fe}(\text{OH})_3$ zu erhalten, da während des Siedens die Verbindung in eine dunkelblutige Kolloidlösung überging.

Die abgefilterten, gewaschenen Präparate wurden bei Zimmertemperatur luftgetrocknet und zerkleinert. Es wurden daraus 16–18 Portionen von etwa 0.5 g bereitet und jede dieser Identifizierungsprozessen unterzogen. Hernach wurden die Präparate während 24 Stunden einer thermischen Behandlung im Bereich von 50 bis 1100° mit Stufen von 50° unterworfen.

Für Vergleichszwecke wurden Ferritpräparate auf keramischem Wege aus den entsprechenden Oxiden ausgehend, hergestellt. Sechs Stunden lang hatte man diese mit Äthylalkohol in einer Kugelmühle gerieben, danach abgefiltert und den Rest des Alkohols thermisch entfernt.

Die mit einem Druck von 98.10^6N/m^2 in Form von Tabletten gepreßten Produkte wurden in einem Muffelofen in Luftatmosphäre geröstet, und zwar das CuFe_2O_4 bei 900° , das MnFe_2O_4 bei 1100° , die Zwischenprodukte bei 1000° .

Die Präparate wurden auf Wassergehalt weiterhin auf Eisen(III)-gehalt spektrophotometrisch (mit Salicylsäure), auf Mangan(II)-gehalt (mit 1-2-Pirydyloazo-2-Naphtol) und auf Kupfer(II)-gehalt (mit Cuproin) analysiert.

Alle lufttrockenen Präparate wurden einer Differentialthermoanalyse mit Hilfe des Derivatographen OD-102 Paulik–Paulik–Erdey, unterzogen. Die Mengen betragen 1 g, die Aufheizgeschwindigkeit des Ofens 9 Grad/min.

Zur Identifizierung der kristallinen Phasen wurden 2 röntgenographische Techniken angewendet. 1. Eine photographische Kamera mit FeK_α -Strahlung mit einer Expositionszeit von 10 Stunden bei einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 12 mA; 2. eine Methode unter Anwendung eines Geiger-Müller-Zählers mit Hilfe des Geräts TUR 61 und mit gleicher FeK_α -Strahlung. Die spezifische Magnetisierung wurde jeweils mit Hilfe einer in unserem Institut konstruierten speziellen automatischen Waage für Ferromagnetica bestimmt.

Untersuchungsergebnisse

Die Präparate der gemeinsam gefällten und später gekochten Hydroxide weisen verschiedenen Wassergehalt ohne besondere Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf und dies sowohl in der Serie, die vor der künstlichen Alterung gewaschen wurde, als auch in der nicht gewaschenen. In der gewaschenen Serie schwankt der Wassergehalt zwischen 7.0 bis 26.8%, in der nicht gewaschenen dagegen zwischen 3.2 und 24.5%. Es scheint, daß der maximale Wassergehalt auf eine Zusammensetzung mit einem CuO-Gehalt unter 0.5 Mol fällt. Die isobaren Entwässerungskurven aller Präparate (Abb. 1 u. 2) laufen kontinuierlich nach unten, wobei nichts darauf hinweist, daß es sich um Konstitutionswasser handelte. Der Gesamtwassergehalt ist ein Bestandteil von Hydratoxiden, unabhängig davon, ob sie während des Siedens 27% oder nur 3% zurückhalten. Der Unterschied im Kurvenverlauf zeigt sich folglich nur in dem mehr oder weniger steilen Abfall. Eine Ana-

lyse der TG-, DTG- und DTA-Kurven weist darauf hin, daß die Entwässerung der Präparate oberhalb einer gewissen Temperatur kontinuierlich verläuft. Unterhalb dieser Temperatur traten die größten Veränderungen der DTA-Kurve mit den Peaks der DTG-Kurve zusammen. Die maximalen Veränderungen der DTA-

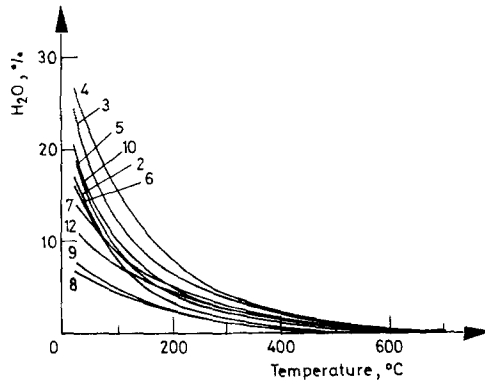


Abb. 1. Kurven der isobaren Entwässerung lufttrockener Präparate, die nach Auswaschen der begleitenden Ionen vor der künstlichen Alterung erhalten wurden

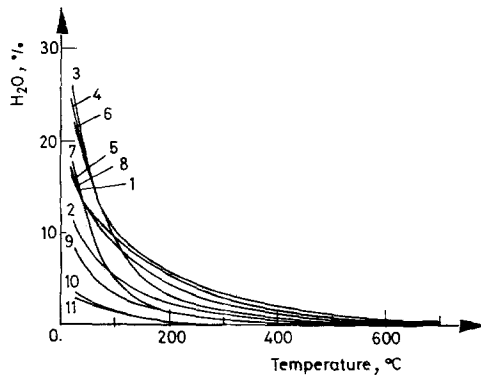


Abb. 2. Kurven der isobaren Entwässerung lufttrockener Präparate, welche ohne Waschen vor der künstlichen Alterung entstanden sind

Kurve stellen einen endothermischen Effekt dar, meistens mit einem Peak bei 168° (Tab. 1). Das der Zusammensetzung von $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ entsprechende Präparat besaß auf der DTA-Kurve einen Peak bei 120°. Der mit der durch die registrierten DTA-Peaks begränzten Fläche korrespondierende Wasserverlust ist in Abb. 3 zu sehen.

Trotz Anwendung von zwei röntgenographischen Methoden war es nicht möglich festzustellen, welche kristallinen Phasen nach der künstlichen Alterung tatsächlich anwesend sind. Wie bereits früher erwähnt, ist die Identifizierung der Prä-

parate durch das Auftreten verwaschener Reflexe, bedingt durch die Anwesenheit von Feinkristalliten, weiterhin durch eine teilweise oder vollkommene Überlagerung der Reflexe der beiden Phasen erschwert. Wenn man sich bei der Identifizierung auf die drei für die gegebene Phase kennzeichnenden Hauptlinien stützen wollte, so könnte man überhaupt keine Informationen über die phasische Zusam-

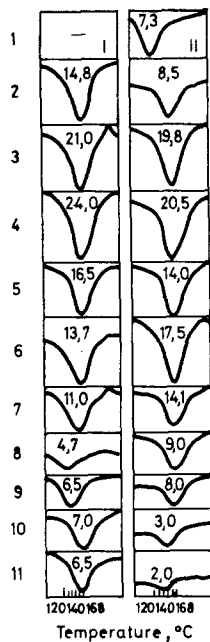


Abb. 3. Die durch die endothermen Peaks begrenzte Fläche und der damit korrespondierende Wasserverlust

mensetzung der Produkte erhalten. Die wenigsten Linien enthalten Röntgenogramme Produkte der Zusammensetzungen $\text{CuO}_{0,8}\text{MnO}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}_{0,7}\text{MnO}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{CuO}_{0,6}\text{MnO}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_3$ der Serie II und $\text{CuO}_{0,8}\text{MnO}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ der Serie I. Allgemein kann festgestellt werden, daß die künstlich in Mutterlauge gealterten Präparate wesentlich besser kristallisiert sind. In der Tabelle 2 sind die röntgenographisch aufgrund einer leider nicht kompletten Gruppe von Linien identifizierten kristallinen Phasen dargestellt. Am sichersten konnte die Anwesenheit von CuO ermittelt werden. Ebenso die von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, obwohl manchmal nur durch einen abnorm schwachen Reflexes (012) bei $d = 3,68 \text{ \AA}$ angedeutet. Das Mn_3O_4 ließ sich durch die Linien $d = 4,92 \text{ \AA}$ und $d = 3,08 \text{ \AA}$ erkennen, die bekanntlich nur eine schwache Intensität aufweisen. Nimmt man in Betracht daß in dem besprochenen System die stärkste Linie ($d = 2,51 \text{ \AA}$) geradezu in vier hier anwesenden kristallinen Phasen (CuO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und MnFe_2O_4) auftritt und dazu noch

Tabelle I

Endotherme und exotherme Effekte (°C) der Präparate der Serien I und II

Nr	Zusammensetzung	Chem. Bearbeitung	Endothermer Effekt	Exotherme Effekte	
1	CuO _{1,0} Fe ₂ O ₃	I	—	—	—
		II	120	—	610
2	CuO _{0,9} MnO _{0,1} Fe ₂ O ₃	I	168	360	580
		II	160	370	—
3	CuO _{0,8} MnO _{0,2} Fe ₂ O ₃	I	168	370	580
		II	168	370	580
4	CuO _{0,7} MnO _{0,3} Fe ₂ O ₃	I	168	370	580
		II	168	370	590
5	CuO _{0,6} MnO _{0,4} Fe ₂ O ₃	I	168	370	600
		II	168	370	620
6	CuO _{0,5} MnO _{0,5} Fe ₂ O ₃	I	168	370	600
		II	168	370	600
7	CuO _{0,4} MnO _{0,6} Fe ₂ O ₃	I	160	370	600
		II	168	370	600
8	CuO _{0,3} MnO _{0,7} Fe ₂ O ₃	I	140	370	610
		II	168	480	640
9	CuO _{0,2} MnO _{0,8} Fe ₂ O ₃	I	140	360	610
		II	168	370	650
10	CuO _{0,1} MnO _{0,9} Fe ₂ O ₃	I	168	370	610
		II	150	370	670
11	MnO _{1,0} Fe ₂ O ₃	I	168	380	600
		II	140	370	710

sehr nahe zur Hauptlinie einer fünften möglichen Phase, nämlich Mn₃O₄, liegt ($d = 2.48 \text{ \AA}$), so muß man gestehen, daß besonders in Erwägung zusätzlicher präparatorischer Schwierigkeiten hier von einer korrekten Identifizierung nicht die Rede sein kann. Die $0.04\text{--}0.06 \text{ \AA}$ betragenden Differenzen zwischen den Gitterkonstanten können hier nicht angewendet werden, sowohl wegen der unscharfen Reflexe, welche eine genaue Ablesung der Maxima der Linien erschweren, als auch deshalb, weil die Gitterkonstante von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d = 8.33 \text{ \AA}$) mit zunehmender Menge der Natrium-Ionenverunreinigung bis zu $d = 8.51 \text{ \AA}$) ansteigt [6], und derart gleich den Werten der Ferrite wird (oder sie sogar übertrifft), die hier entstehen können. Nach Hydrolyse gibt es zwar die Na-Ionen ab, doch ändert dies die Gitterkonstante nicht. (Obwohl das Haussmannit ebenfalls eine Spinellstruktur besitzt, wurde in der Tabelle die Bezeichnung Spinellstruktur nur für

Tabelle 2

Röntgenographische Phasenanalyse der Produkte der künstlichen Alterung gemeinsam gefällter Kupfer(II)-, Mangan(II)- und Eisen(III)-Hydroxide

Nr	Zusammensetzung	Chem. Bearbeitung	Röntgenographisch bestimmte Phasen
1	$\text{CuO}_{1.0}\text{Fe}_2\text{O}_3$	I II	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CuO
2	$\text{CuO}_{0.9}\text{MnO}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_3$	I II	CuO Spinellstr. CuO
3	$\text{CuO}_{0.8}\text{MnO}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_3$	I II	CuO CuO
4	$\text{CuO}_{0.7}\text{MnO}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_3$	I II	CuO CuO
5	$\text{CuO}_{0.6}\text{MnO}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_3$	I II	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Mn_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
6	$\text{CuO}_{0.5}\text{MnO}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_3$	I II	Mn_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
7	$\text{CuO}_{0.4}\text{MnO}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_3$	I II	Mn_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
8	$\text{CuO}_{0.3}\text{MnO}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_3$	I II	Mn_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Mn_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Spinellstr.
9	$\text{CuO}_{0.2}\text{MnO}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_3$	I II	Mn_3O_4 Mn_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Spinellstr.
10	$\text{CuO}_{0.1}\text{MnO}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_3$	I II	Mn_3O_4 Spinellstr.
11	$\text{MnO}_{1.0}\text{Fe}_2\text{O}_3$	I II	Spinellstr.

zwei Spinellphasen, nämlich für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und den entsprechenden Ferrit reserviert.)

Eine Lösung des Problems besteht in der Ausnutzung der Tatsache, daß, obgleich $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und die hier möglicherweise auftretenden Ferrite ferromagnetischen Eigenschaften besitzen, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ eine thermisch instabile Phase darstellt, die entsprechenden Ferrite dagegen thermostabile Phasen sind. Man kann daher erwarten, daß in Anwesenheit von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ die künstlichen Alterungsprodukte einen Temperaturbereich zeigen werden, der zu hoch für eine Aufrechterhaltung der instabilen Struktur von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und gleichzeitig zu niedrig für die Bildung des entsprechenden Ferrits ist.

In Abb. 4 sind die graphischen Veränderungen der spezifischen Magnetisierung (σ_{20°) luftgetrockneter Präparate in Abhängigkeit von ihrer ursprünglichen Zusam-

mensetzung dargestellt. Man kann feststellen, daß mit Ausnahme des durch Sieden in Mutterlauge erhaltenen Präparats $\text{Cu}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_3$ die Präparate beider Serien bis zu einem Molgehalt von $\text{MnO} \leq 0.6$ sehr schwache ferrimagnetische Eigenschaften besitzen. Eine radikale Änderung tritt ein, wenn der Molgehalt von $\text{MnO} > 0.6$ ist. Die sehr bedeutenden Unterschiede in der spezifischen Magneti-

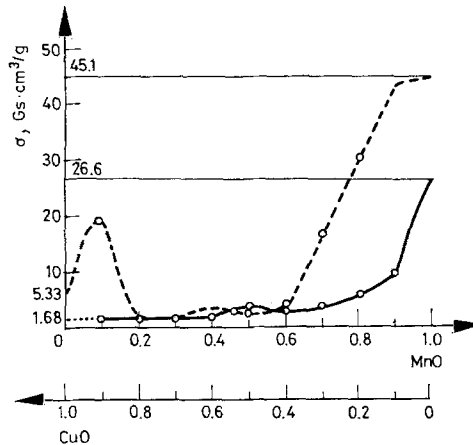


Abb. 4. Spezifische Magnetisierung von Präparaten nach künstlicher Alterung gemeinsam gefällter $\text{Cu(II)/Mn(II)/Fe(III)}$ -Hydroxide als Funktion der Zusammensetzung. Kontinuierliche Kurve: Serie I; Unterbrochene Kurve: Serie II

sierung eines extremen Präparates von der Zusammensetzung $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ je nach dem, ob die Mischung gemeinsam gefällter ursprünglich amorpher Hydroxide in Mutterlauge oder in destilliertem Wasser gesotten wurde, würden wahrscheinlich weniger von der Anwesenheit begleitender Kationen und Anionen als vielmehr von der Tatsache verursacht, daß der pH-Wert des Milieus bei den nicht ausgewaschenen Präparaten 8, dagegen bei gewaschenen nur 7 betrug. Der Anstieg der spezifischen Magnetisierung vom Molgehalt $\text{MnO} > 0.6$ an und ihr Höchstwert für $\text{MnO} = 1$ entsprächen den Erwartungen, unter der Voraussetzung, daß während der künstlichen Alterung tatsächlich Manganferrit entsteht, das ein viel höheres molekulares Moment als Kupferferrit, bzw. als die Mischferrite $\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ besitzt. In Wirklichkeit jedoch verhält sich die Sache völlig umgekehrt, d. h. der ganze Ferromagnetismus muß gerade bei der Zusammensetzung $\text{MnO} = 1$, $\text{CuO} = 0$ oder thermolabilen Modifikation des Eisen(III) Oxids $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zugeschrieben werden, wie man dies durch die Messung der spezifischen Magnetisierung, bei steigenden Temperaturen erwärmt, feststellen kann.

Die Kurven der spezifischen Magnetisierung als Funktion der Temperatur der Präparate, die durch künstliche Alterung nach Auswaschen der begleitenden Ionen erhalten wurden (Abb. 5) weisen darauf hin, daß man diese in zwei Gruppen unterteilen kann, und zwar die Präparate 2–8 und 9–11. Gerade die zweite

Gruppe liefert überzeugende Beweise für die Herkunft der ferromagnetischen Eigenschaften bei der ursprünglichen Präparaten. Bei diesen findet man nämlich einen Temperaturbereich, in welchem die durch die Präparate während des Siedens erworbene ferromagnetische Eigenschaft fast ganz verschwindet. Bei Präparat 11 verschwindet sie sogar vollkommen. Und eben dieses, wegen seiner Zusammensetzung am leichtesten richtig interpretierbares Präparat wies während des Siedens die größte spezifische Magnetisierung auf. Die zunächst langsame Verminderung des Ferromagnetismus übergeht zu dessen stürmischen Verlust zwi-

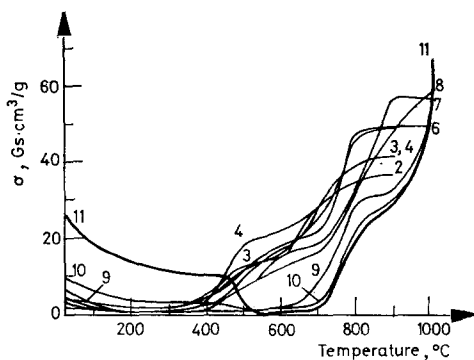


Abb. 5. Spezifische Magnetisierung als Funktion der Temperatur von während der künstlichen Alterung durch gemeinsam gefällte Hydroxide Cu(II)/Mn(II)/Fe(III) entstandenen Präparaten: Serie I

schen 450–500°. Bis 550° ist der Verlust vollkommen beendet. Von 700° an nimmt der Ferromagnetismus wieder schnell zu, infolge der Bindung von Eisen(III)-Oxid mit Manganoxid unter Bildung von Ferrit. Die Präparatengruppe 2–8 mit anfänglich niedriger primärer Magnetisierung verliert diese Eigenschaft bei niedrigen Temperaturen, was man mit einem Fehlen der Stabilisierungsfähigkeit der instabilen Modifikation des Eisenoxids $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durch Cu^{2+} -Ionen deuten kann. Dagegen spräche der die primäre Magnetisierung deutlich übertreffende erneute Anstieg des Ferromagnetismus in den Bereich von 450–700° dafür, daß eine niedrigere Temperatur für den Ferritisationsprozeß notwendig ist, wenn es sich um CuO und Fe_2O_3 allein oder um eine Mischung von CuO, MnO und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ handelt, d. h. wenn die Mischung reich an CuO ist. Und tatsächlich, wenn man $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und $2\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausfällt, abfiltriert, trocknet und röstet, so ist die Mischung der Oxide so vollkommen, daß die Temperaturen von 500–700° absolut ausreichend sind, um den Ferritisationsprozeß zustande zu bringen. Der beobachtete leichte Abfall der Magnetisierung bis zu Temperaturen $<200^{\circ}$ ist schwerer zu erklären. Nach Verlust von Wasser, das in diesem Fall ein Balast ist, sollte man eigentlich einen gewissen Anstieg dieser Eigenschaft erwarten.

Die Präparate der Serie II (Abb. 6) enthalten ebenfalls der Gruppe 9–11 entsprechende Präparate, bei welchen die Magnetisierung bedeutend abfällt (im Fall

von Präparat 10 und 11 bis nahe Null), obwohl angeführt werden muß, daß der Abfall von bedeutend höheren Anfangswerten ausgeht als in der ersten Serie. Die nahe Null gelegenen Werte fallen in einen engeren Bereich, 600–700°. Dies ist durch die anwesenden Natrium-Ionen bedingt, welche wegen ihrer stabilisierenden Wirksamkeit gegenüber $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bekannt sind, wobei diese Phase, wie man sieht, bis zu einer Temperatur von 500° anhält. Bei intermediären Zusammensetzungen steigt, nach Nullwerten bei 400°, die Magnetisierung oberhalb dieser Temperatur stark an. Die den Extremen nahen Zusammensetzungen entsprechenden

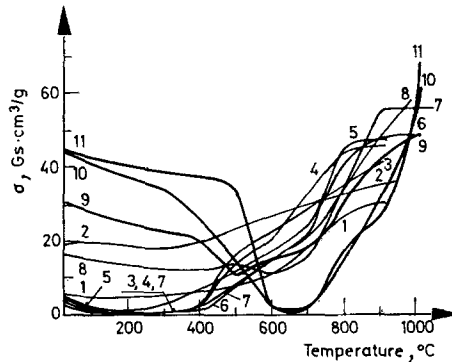


Abb. 6. Spezifische Magnetisierung als Funktion der Temperatur von während der künstlichen Alterung durch gemeinsam gefällte Hydroxide Cu(II)/Mn(II)/Fe(III) entstandenen Präparaten Serie II

Präparate (für $\text{CuO}_{0.1}\text{MnO}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{CuO}_{0.3}\text{MnO}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_3$) mit annähernd gleichen primären Magnetisierungswerten verlieren bis 450° ganz sanft etwas von dieser Eigenschaft, um sie bei höheren Temperaturen in einer für das entsprechende Ferrit typischen Weise erneut zu erwerben.

Obwohl es nicht gelang, für alle Zusammensetzungen die direkte Quelle des Ferromagnetismus wegen der Bindung der entsprechenden Oxide mit der fast amorphen Form von Eisenoxid zu beweisen, so weisen doch die thermischen Eigenschaften der an MnO reichen Zusammensetzungen (die Präparate 9–11) darauf hin, daß während der Alterung erworbene Ferromagnetismus nichts mit dem Bestehen von Spinellferriten gemein hat, sondern nur von der Entstehung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ abhängig ist.

Literatur

1. T. TAKODA und M. KIYAMA, International Conference on Ferrites, Japan, 1970; 6A1.1
2. W. WOLSKI, Monatsch. Chem., 104 (1975) 1276.
3. C. GUILLAUD, J. Phys. Radium, 12 (1951) 239.
4. D. CRAIK, Magnetic Oxides, Vol. 1, S. 32: John Wiley and Sons, London, 1975.
5. J. SMIT und W. WIJN, Ferrites, 1959, S. 157, Philips Technical Library.
6. A. MICHEL, C. CHAUDRON und J. BENARD, J. Phys. Radium, 12 (1951) 189.

RÉSUMÉ — Les mélanges initialement amorphes des hydroxydes coprécipités de Cu(II), Mn(II) et Fe(III), se transforment, après chauffage dans de l'eau bouillante, en phase cristallines, dont l'une au moins est ferromagnétique. Comme il n'est pas possible de s'assurer directement que cette propriété est conditionnée par la présence de γ -Fe₂O₃ et/ou du ferrite respectif, l'identification doit reposer sur la nature thermiquement métastable de γ -Fe₂O₃.

Dans le cas des préparations à teneur élevée en manganèse il existe un intervalle de températures où les propriétés ferromagnétiques disparaissent complètement. C'est la preuve de ce que le ferromagnétisme acquis primitivement provient exclusivement d'une modification ferromagnétique ou d'un oxyde, notamment γ -Fe₂O₃.

Le traitement thermique à des températures plus élevées a pour résultat la réapparition du ferromagnétisme, cette fois dû à la formation de ferrites.

ZUSAMMENFASSUNG — Die gemeinsam gefällten, ursprünglich amorphen Cu(II)Mn(II)Fe(III) Hydroxide gehen im Verlauf der Alterung durch Kochen in kristalline Phasen über, von denen wenigstens eine den Alterungsprodukten ferromagnetische Eigenschaften verleiht. Da es nicht möglich ist direkt zu entscheiden ob γ -Fe₂O₃ oder entsprechende Ferrite diese Eigenschaft hervorrufen, ist es notwendig, sich für die Identifizierung der Alterungsprodukte die thermische Instabilität von γ -Fe₂O₃ nutzbar zu machen. Die an Mn(II) sehr reichen Präparate zeigen einen Temperaturintervall, in welchem sie überhaupt keine ferromagnetischen Eigenschaften aufweisen. Es ist dies ein Beweis dafür, daß der primär während des Kochens erworbene Ferromagnetismus ausschließlich von γ -Fe₂O₃ herrührt. Der bei hohen Temperaturen erneut auftretende Ferromagnetismus ist eine Eigenschaft der infolge thermischer Bearbeitung entstehenden Ferrite.

Резюме — Первоначально аморфная смесь соосаженных гидроокисей Cu(II), Mn(II) и Fe(III) после кипячения в воде превращается в кристаллические фазы, из которых, по крайней мере, одна является ферромагнитной. Поскольку непосредственно нельзя установить, что это свойство обусловлено присутствием γ -Fe₂O₃ или же присутствием соответствующего феррита, идентификация должна основываться, исходя из термически метастабильной природы γ -Fe₂O₃. Осадки с высоким содержанием Mn(II) показывают температурные области, где полностью исчезают ферромагнитные свойства. Это служит доказательством, что первоначально приобретенный ферромагнетизм обусловлен ферромагнитной модификацией окиси железа, а именно γ -Fe₂O₃. В результате термической обработки при более высоких температурах, вновь появляются ферромагнитные свойства, что вызвано образованием ферритов.