

Über die Variierung der Magnetischen Eigenschaften des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹

von

E. HERRMANN

Durch verschiedene Herstellungswege können die magnetischen Eigenschaften des ferromagnetischen Eisenoxys weitgehend beeinflusst werden. Um den Einfluss von Verunreinigungen weitgehend zu eliminieren, wird in allen Fällen mit dem gleichen Ausgangsmaterial und dem gleichen Fällungsmittel gearbeitet und nur die Entstehungsbedingungen variiert. Die magnetischen Messwerte einzelner Präparate werden mit der pyknometrischen Dichte verglichen. Die Entstehungsbedingungen werden diskutiert, wobei festgestellt wird, dass zur Erzielung optimaler Permeabilitätswerte im Gitter geringe Mengen Wasser eingelagert sein müssen. Auf die Bedeutung als magnetischer Werkstoff wird hingewiesen.

EINFÜHRUNG

Wenn bei einer chemischen Reaktion ein fester Stoff sich in einen anderen festen Stoff umwandelt, so wird auf dem Wege von dem Ausgangsprodukt zu dem endgültigen Reaktionsprodukt eine Reihe von oftmals langlebigen »Zwischenzuständen«²⁾ durchschritten. Im letzten Teil dieser Übergangsreihe wird der feste Stoff bereits praktisch die chemische Zusammensetzung des endgültigen Reaktionsproduktes haben können und sich aber trotzdem in seinen Eigenschaften noch wesentlich vom Endzustand unterscheiden. Da bei verschiedenen, zu dem gleichen festen Stoff führenden Reaktionen zwar nicht das endgültige Reaktionsziel, wohl aber der zu diesem führende Weg ein verschiedener ist, so können auch die auf diesem Wege durchschrittenen Zwischenzustände individuelle Merkmale der betreffenden Reaktion haben. Damit ist die Möglichkeit gegeben, einen in bezug auf die chemische Zusammensetzung eindeutig definierten Stoff in einer Vielzahl von Zuständen mit verschiedenen Eigenschaften herzustellen. Bei der Variierung der Eigenschaften spielt neben dem Dispersitätsgrad besonders der Ordnungsgrad des Gitters eine wesentliche Rolle.

Es gibt Eigenschaften, wie beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit, welche bei verschiedenen Zwischenzuständen verhältnismässig grosse Unterschiede aufweisen, während wieder andere Eigenschaften, wie beispielsweise die spezifische Wärme, nur geringe Abweichungen zeigen

¹⁾ vgl. dazu E. Herrmann, Arch. kem. 22, (1950) 85.

²⁾ vgl. die zusammenfassende Darstellung bei G. F. Hüttig, Handbuch der Katalyse VI. Bd. Wien 1943.

können. Die Art der Störung eines Kristallgitters, also die Art der Abweichung von der Ordnung in der Richtung zur Unordnung, unter Herausbildung bestimmter physikalischer Eigenschaften, wurde bereits in zahlreichen Fällen in gut reproduzierbarer Weise erfasst und bei verschiedenen praktischen Problemen³⁾ mit Erfolg angewandt. Im Ganzen gesehen ist jedoch die Frage nach einer planmässigen Herstellung von Stoffen mit einer eindeutig definierten Art von Gitterbaufehlern noch neu und die experimentellen Untersuchungsmethoden vielfach im Aufbau begriffen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften des γ -Fe₂O₃ vom Herstellungswege. Über den Einfluss von Gitterbaufehlern auf die magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischen Metallen liegt eine sehr umfangreiche Literatur vor⁴⁾. Desgleichen sind auch verschiedene ferromagnetische Halbleiter, von diesen Gesichtspunkten aus gesehen, untersucht worden.⁵⁾

Die ersten Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften des γ -Fe₂O₃ in Abhängigkeit vom Reaktionsweg stammen von Baudisch und Welo⁶⁾. Die genannten Autoren stellten das γ -Fe₂O₃ durch Oxydation von synthetischem Magnetit dar und wählten dabei für den Herstellungsweg des letzteren folgende Methoden an:

a) Magnetit nach Lefort, durch Ausfällung einer im stöchiometrischen Verhältnis vorhandenen Fe(2)- und Fe(3)-Salzlösung mit NaOH in der Siedehitze.

b) Magnetit nach Haber-Kaufmann, durch Ausfällung einer Eisen(2) sulfatlösung mit Ammoniak und nachheriger Oxydation des gebildeten Eisenhydroxyds mit NH₄NO₃ in der Siedehitze.

c) Magnetit nach Baudisch-Welo, durch Ausfällung einer Eisen(2) sulfatlösung mit NaOH und Oxydation mit KNO₃ bei Zimmertemperatur.

Die genaue Arbeitsvorschrift ist in der zitierten Veröffentlichung von Baudisch und Welo angegeben und kann dort eingesehen werden. Von den nach diesen Methoden hergestellten Magnetiten und dessen Oxydationsprodukten (γ -Fe₂O₃) wurde die Permeabilität in Abhängigkeit von der Feldstärke, sowie die katalytischen Eigenschaften gemessen, wobei recht wesentliche Unterschiede in den Messwerten gefunden wurden. Die Ergebnisse wurden dahingehend ausgewertet, dass die voneinander abweichenden Messwerte einzelner Präparate, welche sich durch den Herstellungsweg unterscheiden, auf grundlegende Unterschiede in der Gitterstruktur (Alterungsgrad, Gitterfehler, Dispersitätsgrad) zurückzuführen sind.

Obwohl die Schlussfolgerungen der genannten Autoren unbedingt das Richtige treffen, besteht jedoch bezüglich der experimentellen Methodik der Herstellung der Präparate der prinzipielle Einwand, dass Verunreini-

³⁾ B. Gudden und G. Mönch, Naturwissenschaften, 19, (1931) 361; B. Gudden und W. Schottky, Z. tech. Physik, 16, (1935) 323.

⁴⁾ vgl. dazu die zusammenfassenden Darstellungen von A. Kussmann, Z. Metallkunde, 25, (1933) 259; 26, (1934) 25; M. Kersten, Z. Physik, 76, (1933) 505).

⁵⁾ J. L. Snoek, Physica, 3, (1936) 463; E. J. W. Verwey und P. W. Heyman, Physica, 8, (1941) 979.

⁶⁾ O. Baudisch und L. A. Welo, Naturwissenschaften, 14, (1926) 1005.

gungen durch das Fällungsmittel eine massgebliche Rolle mitspielen können, da ja bei der Methode nach Lefort, sowie Baudisch-Welo, als Fällungsmittel NaOH, bei der Methode nach Haber-Kaufmann dagegen Ammoniak verwendet wird. Bekanntlich können bereits geringe Verunreinigungen die ferromagnetischen Eigenschaften sehr wesentlich beeinflussen⁷⁾. Aus diesem Grunde wurden die von Baudisch und Welo angegebenen Herstellungsvorschriften einzelner Magnetite in der Weise modifiziert, dass in allen drei Fällen als Fällungsmittel Ammoniak zur Anwendung kam und als Ausgangsmaterial stets das gleiche Ferrosulfat diente. Auf diese Weise wurde versucht, den Einfluss der Fremdbestandteile in allen Präparaten in den gleichen Grenzen zu halten und dadurch zu eliminieren.

Von den hergestellten Präparaten wurde auch die pyknometrische Dichte bestimmt. Die Dichte wurde sowohl wegen ihrer einfachen Bestimmungsmöglichkeit als Bezugsgrösse gewählt, sowie auch deswegen, weil sie am wenigsten von allen Eigenschaften auf sekundäre Einflüsse anspricht, im Sinne Smekals⁸⁾ also am wenigsten strukturempfindlich ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Herstellung der synthetischen Magnetite erfolgte auf folgende Weise:

a) Magnetit nach Lefort modifiziert in dem Sinne, dass als Fällungs-

Pulver verreiben liess. Die erhaltenen Magnetite wurden auf den Gehalt an FeO analysiert. Präparat A enthielt 16,23% FeO, während die Präparate B—E durchwegs 25—27% FeO enthielten.

Zwecks Oxydation zu γ -Fe₂O₃ wurden die Präparate bei 250° in einem elektrischen Ofen 2 Stunden lang gehalten. Die so gewonnenen γ -Fe₂O₃-Präparate wurden in einer Matritze mit einem Pressdruck von 7 to/cm³ zu einem Ring gepresst und die Permeabilität bei hohen Frequenzen ($\lambda_0 = 174$ cm) gemessen. Das Prinzip der Messung wurde vom Verfasser bereits in einer früheren Arbeit angeführt¹⁾. Von jedem Präparat wurde die Raumerfüllung ermittelt und nur Präparate mit annähernd gleicher Raumerfüllung miteinander verglichen.

Für die Dichtebestimmung diente eine Anordnung, die von Biltz¹⁰⁾ stammt. Das γ -Fe₂O₃ wurde in das Pyknometer eingefüllt, gewogen und die Pyknometerflüssigkeit unter Vacuum über die Substanz geleitet. Auf diese Weise wurden Lufteinschlüsse zwischen Substanz und Pyknometerflüssigkeit vermieden. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25° durchgeführt, als Pyknometerflüssigkeit diente Dekalin. Von jedem Präparat wurde der Gehalt an FeO bestimmt und auf Gehalt an Fe₃O₄ umgerechnet. Ferner wurde der Gehalt an SO₃ und der Anteil des gebundenen Wassers bestimmt. Von allen Präparaten wurden Röntgenaufnahmen durchgeführt, welche nur die Linien des γ -Fe₂O₃ zeigten.

Nach den beschriebenen Methoden a—e erhält man stets Präparate, welche, selbst bei Oxydationstemperaturen von 300—350°, noch gebundenes Wasser enthalten. Um den Einfluss des Wassers auf die magnetischen Eigenschaften festzustellen, wurde durch thermische Zersetzung von Eisen(2)oxalat bei einer Temperatur von 350° ein γ -Fe₂O₃ hergestellt und die Permeabilität gemessen. Das Präparat hatte einen Glühverlust von 0,003%, war also praktisch wasserfrei.

Tabelle 1

Bezeichnung	Raumerfüllung	ρ_{250}	μ	% FeO	% Fe ₃ O ₄	% SO ₃	% H ₂ O
1	2	3	4	5	6	7	8
Präparat A	2,48	4,436	2,8	0,60	1,93	1,38	2,01
Präparat B	2,47	4,564	4,8	0,50	1,61	0,21	2,4
Präparat C	2,60	4,626	5,3	0,48	1,54	1,28	1,52
Präparat D	2,64	4,703	6,0	0,12	0,39	1,09	1,48
Präparat E	2,58	4,804	3,5	0,55	1,76	0,19	0,15

Tabelle 1 enthält die Resultate in übersichtlicher Weise angeordnet. Der Permeabilitätswert des γ -Fe₂O₃, hergestellt durch Zersetzung von Eisen(2)oxalat, ergab $\mu = 3,3$, die pyknometrische Dichte betrug 4,715. Vergleicht man dieses Resultat mit Präparat D (gleiche Grössenordnung

¹⁰⁾ W. Biltz, Z. anorg. u. allgem. Chem., 121, (1922) 260.

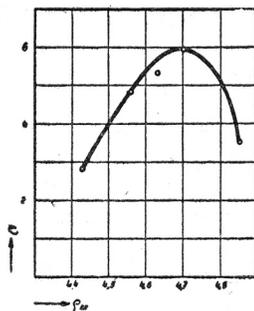


Abb. 1.

Die Abhängigkeit der Permeabilität von der Dichte.

der Dichtewerte) so fällt die günstige Wirkung kleiner Mengen Wasser auf die magnetischen Eigenschaften sofort auf. Die Abb. 1 enthält die Versuchsergebnisse in graphischer Weise dargestellt. Auf der Abszisse ist die Dichte, auf der Ordinate die Permeabilität eingetragen.

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

Die Ergebnisse in Tabelle 1, sowie Abb. 1 zeigen deutlich die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften vom Gitterzustand, wobei die Permeabilität mit steigender Dichte nicht konstant zunimmt, sondern bei dem Dichtewert von 4,7 ein Maximum an Permeabilität erreicht wird. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, dass die magnetischen Eigenschaften des synthetischen Magnetits weitgehend auf das Eisenoxyd übertragen werden¹¹⁾, weil der Oxydationsvorgang, der nach Hägg¹¹⁾, Verwey¹²⁾ und Kordes¹³⁾ darin besteht, dass ein Bruchteil der Eisenatome an die Oberfläche herauswandert und hier oxydiert wird, innerhalb des Gitters vor sich geht. Für die magnetischen Eigenschaften des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind daher die Entstehungsbedingungen des Magnetits massgebend. Dabei sind grundsätzlich zwei Momente zu berücksichtigen. Die reinen Fällungsbedingungen, gegeben durch Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit, welche den Ordnungsgrad des Gitters bestimmen und die mehr chemischen Unterschiede bei den verschiedenen Herstellungsverfahren.

Die Bildung des synthetischen Magnetits, gemäss dem Herstellungsverfahren von Präparat A, erfolgt momentan ohne Zwischenreaktion durch Eintragen von Eisen(2)- und Eisen(3)salzlösung in die heisse Ammoniaklösung. Die Möglichkeiten für eine gute Gitterdurchbildung sind daher sehr gering. Auch wird die Alterung des Niederschlages in der Lösung, mit Rücksicht auf seine geringe Löslichkeit, nur mit sehr geringer Geschwindigkeit fortschreiten. Aus diesem Grunde erhält man daher ein Präparat niedriger Dichte und niedriger Permeabilität.

¹¹⁾ G. Hägg, Z. physik. Chem., B 29, (1935) 96.

¹²⁾ E. J. W. Verwey, Z. Krist. 91 (1935) 65.

¹³⁾ S. Kordes, Z. Krist., 91, (1935) 193.

Die den Präparaten B—E entsprechenden Herstellungswege haben in steigender Reihenfolge immer mehr günstige Bedingungen für eine gute Gitterdurchbildung, was sowohl aus den beschriebenen Bildungsweisen, als auch aus dem steigenden Dichtewert ersichtlich ist. Parallell damit steigt auch die Permeabilität, mit Ausnahme von Präparat E.

Krause¹⁴⁾ hat als erster auf die chemischen Unterschiede in der Herstellungsweise von synthetischem Fe₃O₄ nach Haber-Kaufmann und Lefort hingewiesen, wobei der erstere durch Zusammentritt von Metaferrihydroxyd (von Krause auch eisenige Säure genannt) mit Fe(OH)₂, dagegen der letztere durch Einwirkung von Eisen(3)hydroxydgel (von Krause Orthoferrihydroxyd genannt auf Fe(OH)₂ entstehen soll. Diese Ansicht ist von vielen Autoren übernommen worden¹⁵⁾, wobei meist das Metaferrihydroxyd mit dem röntgenographisch streng definierten γ -FeOOH identifiziert wird. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Bildungsbedingungen von γ -FeOOH physikalischchemisch noch nicht vollkommen geklärt sind, als dass man mit Sicherheit intermediär mit seiner Bildung auf dem Wege der Reaktion $\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ rechnen kann. Von Miyamoto¹⁶⁾ wird die Anschauung vertreten, dass die Oxydation von Fe(OH)₂ zu Fe₃O₄ · xH₂O in wässriger Lösung vor sich geht, da nach seinen Untersuchungen die Oxydationsgeschwindigkeit sich als unabhängig vom Bodenkörper erweist. Diese Ansicht ist mit den vorliegenden Ergebnissen gut in Einklang zu bringen. Der Unterschied in der Herstellungsweise von Präparat C und D ist der, dass bei letzterem vor der Fällung mit Ammoniak die Lösung des Ferrosulfats mit Schwefelsäure angesäuert war. Bei der nachfolgenden Fällung muss mehr Ammoniak angewendet werden, um die Schwefelsäure zu neutralisieren, wobei Ammoniumsulfat entsteht. Bekanntlich löst sich Eisen(2)hydroxyd in wässriger Ammoniaklösung in Gegenwart von Ammonsalzen.¹⁷⁾ Die gleichmässigere Ausbildung des Kristallgitters von Präparat D gegenüber C (Dichte- und Permeabilitätszunahme) lässt somit den Schluss zu, dass Oxydationsvorgänge in der Lösung bei der Reaktion eine wesentliche Rolle spielen. Ob jedoch die Gesamtmenge des Fe(OH)₂ auf dem Wege über die wässrige Lösung zu Fe₃O₄ · xH₂O oxydiert wird, kann aus den Resultaten allerdings nicht mit Sicherheit geschlossen werden.

Es ist bemerkenswert, dass optimale Permeabilitätswerte an das Vorhandensein kleiner in das Gitter eingelagerter Wassermengen gebunden sind. Das aus Eisen(2)oxalat erhaltene γ -Fe₂O₃ besitzt fast die gleiche Dichte wie Präparat D, aber eine viel niedrigere Permeabilität. Ähnliche Erscheinungen wurden an paramagnetischen α -Fe₂O₃ beim stufenweisen Entwässern von α -Fe₂O₃ · 1H₂O von Hüttig, Strotzer und Kittel¹⁸⁾, sowie

¹⁴⁾ A. Krause, Z. anorg. u. allgem. Chem., 174, (1923) 145; 176, (1928) 398; A. Krause und J. Tulecki, Z. anorg. u. allgem. Chem., 195, (1931) 228.

¹⁵⁾ vgl. bei R. Fricke in Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig 1937, S. 321.

¹⁶⁾ S. Miyamoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 2, (1927) 40; 3, (1928) 38.

¹⁷⁾ E. Weitz und H. Müller, Ber., 58, (1925) 363; vgl. ferner R. Fricke in Fricke-Hüttig, loc. cit. S. 312.

von Albrecht¹⁹⁾ gefunden, wobei Entwässerungsstufen von sehr hoher magnetischer Suszeptibilität durchschritten wurden, während das vollkommen entwässerte α -Fe₂O₃ niedrigere Werte zeigte.

Aus diesem Grunde ist es sehr wahrscheinlich, dass der Abfall der Permeabilität bei Präparat E auf den, gegenüber den anderen Präparaten, niedrigen Wassergehalt zurückzuführen ist. Eine physikalische Deutung über die Rolle des Wassers auf die magnetischen Eigenschaften steht noch aus.

Bekanntlich kann die Dichte eines festen Stoffes auch durch Auswertung von Röntgeninterferenzen bestimmt werden²⁰⁾. So wird von Hägg¹¹⁾ für das γ -Fe₂O₃ eine Röntgendichte von $\rho = 4,876$ angegeben. Beim Vergleich dieses Wertes mit denen von Tabelle 1 fällt auf, dass alle Präparate ein mehr oder weniger gestörtes Gitter besitzen, wobei es sich um Sauerstoffeinlagerung oder Leerstellen handeln dürfte.

Abschliessend sei noch auf die Bedeutung dieser Verbindung als magnetischer Werkstoff für die Hochfrequenztechnik hingewiesen. Das γ -Fe₂O₃ kann nach seinen elektrischen Eigenschaften als Halbleiter klassifiziert werden. Dabei besteht zwischen metallischen und nichtmetallischen ferromagnetischen Stoffen folgender Unterschied: Nach der Maxwell'schen Theorie bewirkt jede zeitliche Änderung des einen Leiter durchsetzenden magnetischen Induktionsflusses gleichzeitig den Fluss elektrischer Ströme, welche innerhalb eines Materials von der Grössenordnung der metallischen Leitfähigkeit in sich zurücklaufen und in der Elektrotechnik als Wirbelströme bekannt sind. In analoger Weise hat man sich die Entstehung von Wirbelströmen in metallischen ferromagnetischen Materialien bei Wechselstrommagnetisierung bei hohen Frequenzen vorzustellen, nur dass in diesem Falle Leiter und Kern im Material zusammenfallen. Das Auftreten von Wirbelströmen ist mit einem Energieverlust durch Joule'sche Wärme verbunden, welcher ausser vom Widerstand des ferromagnetischen Materials, auch von der Periodenzahl und der Höhe der Induktion abhängig ist. Da die Wirbelstromverluste im Material durch wachsende Periodenzahl ansteigen, ist bei hohen Frequenzen der Verwendung metallischer ferromagnetischer Materialien eine gewisse Grenze gesetzt. Bei weiterer Steigerung der Frequenz kann dies soweit führen, dass es überhaupt unmöglich ist, ein massives ferromagnetisches Metallstück der Wirkung eines hochfrequenten Wechselfeldes auszusetzen (Skin-Effekt), das heisst mit anderen Worten, das magnetische Material wird im Innern vom Felde nicht mehr erfasst. Bei einem ferromagnetischen Halbleiter, wie γ -Fe₂O₃, fällt dieser Nachteil weg, weil Wirbelstromver-

¹⁸⁾ G. F. Hüttig, E. Strotzer und H. Kittel, Z. Elektrochem., 41, (1935) 527; G. F. Hüttig und H. Kittel, Z. anorg. u. allgem. Chem., 199, (1931) 129.

¹⁹⁾ W. H. Albrecht, Ber., 62, (1929) 1475.

²⁰⁾ F. Halla und H. Mark, Röntgenographische Untersuchung von Kristallen, Leipzig 1937.

luste erst bei sehr viel höheren Frequenzen nur merklich in Erscheinung treten. Für hohe Frequenzen ist daher ein ferromagnetischer Halbleiter ein viel geeigneterer Werkstoff als ein metallisches Material.

INSTITUT FÜR LEICHTMETALLE
ZAGREB (KROATIEN)

Eingegangen am 29. Dezember 1950.

IZVOD

O promjenama magnetskih svojstava γ -Fe₂O₃

E. HERRMANN

Izborom različitih načina pripreme može se bitno utjecati na magnetska svojstva γ -Fe₂O₃. U literaturi opisani postupci pripreme modificirani su tako, da je kod svih načina pripremanja γ -Fe₂O₃ upotrebljen isti izlazni materijal i ista sredstva za taloženje. Na ovaj se je način pokušalo eliminirati utjecaj nečistoća koji može biti bitan. Za upoznavanje pojedinih preparata ispitivana je pored mjerenja permeabiliteta, također i piknometrijska gustoća. Permeabilitet raste s piknometrijskom gustoćom. Da bi se postigla optimalna vrijednost permeabiliteta, potrebno je, da kristalna rešetka sadrži neku malu količinu vode. Bezvodni preparat pokazuje mnogo niži permeabilitet. U poredbi sa rentgenskom gustoćom pokazuju svi preparati nižu vrijednost, posjeduju dakle narušenu rešetku. U diskusiji obrađeni su uvjeti nastajanja pojedinih preparata.

U diskusiji rezultata upozoreno je i na razliku između magnetskih svojstava metala i nemetala. Za visoke su frekvencije feromagnetski poluvodiči mnogo prikladnije tvari nego metali.

INSTITUT ZA LAKE METALE
ZAGREB

Primljeno 29. prosinca 1950.