

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERLIN

Kristallographische
und magnetische Untersuchungen
im System $PbO - Fe_2O_3$

von Dipl.-Ing. Walter Berger
aus Gorsdorf
Kreis Schweinitz

Von der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen
an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
zur Verleihung der akademischen Würde Doktor-Ingenieur
genehmigte Dissertation

Berlin 1955

Eingereicht am 26. Oktober 1955

Mündliche Prüfung am 30. November 1955

1. Bericht: Prof. Dr.-Ing. F. Pawlek

2. Bericht: Priv.-Doz. Dr.rer.nat. K. Plieth

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. E.J. Kohlmeyer

I n h a l t

Kurze Inhaltsübersicht	1
§ 1 Problemstellung	2
I. <u>Kristallstrukturen und Existenzgebiete der</u> <u>Phasen im System PbO-Fe₂O₃</u>	
§ 2 Vorversuche und Zielsetzung	3
A. <u>Arbeitsverfahren</u>	
§ 3 Herstellung der Probestkörper	4
§ 4 Röntgenographische Untersuchung der Probestkörper	5
B. <u>Untersuchungsergebnisse</u>	
§ 5 Die Phase Fe ₂ O ₃	6
§ 6 Die Phase PbO	6
§ 7 Die Phase 2PbO·Fe ₂ O ₃	8
§ 8 Die Phase PbO·2Fe ₂ O ₃	16
§ 9 Die Phase PbO·6Fe ₂ O ₃	20
§ 10 Übersichtsdigramme	24
§ 11 Auswertung der Versuchsergebnisse	31

II. Die magnetischen Eigenschaften gesinterter
Preßkörper des Systems PbO-Fe₂O₃

§ 12	Vorversuche und Zielsetzung	32
A. <u>Arbeitsverfahren</u>		
§ 13	Herstellung der Probekörper	34
§ 14	Raumgewichts- und Raumerfüllungsbestimmungen .	35
§ 15	Magnetische Untersuchung der Probekörper	37
B. <u>Untersuchungsergebnisse</u>		
§ 16	Einfluß der Vorbehandlung	39
§ 17	Entmagnetisierungskurven (Remanenz, Koerzitivkraft, $(BH)_{\max}$) .	40
§ 18	Die Hystereseschleife	43
§ 19	Vergleich der bei $H = 8000$ Oe gemessenen Magnetisierungswerte ..	47
§ 20	Auswertung der Versuchsergebnisse	50
	Literatur	52
	Lebenslauf	53

Kurze Inhaltsübersicht.

Im Kristallgitter des oxydischen Dauermagnetwerkstoffes $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ kann das Ba-Ion durch das gleichgroße Pb-Ion ersetzt werden. Entgegen den Erwartungen treten aber im System $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ die besten Dauermagneteigenschaften an Proben der Zusammensetzung $\text{PbO}:4\text{Fe}_2\text{O}_3$ auf. Die Ursache für diese Verschiebung der Bestwerte wird ermittelt.

In gesinterten Preßkörpern des Systems $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ werden neben den Ausgangsstoffen PbO und Fe_2O_3 die Verbindungen $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ röntgenographisch nachgewiesen. Gute Dauermagneteigenschaften hat nur die Verbindung $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. Für die bisher unbekannte Verbindung $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ werden die Abmessungen der Elementarzelle und die Zahl der in ihr enthaltenen Formeleinheiten bestimmt. Es wird ein Übersichtsdiagramm für das System $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ angegeben, das zu jeder Zusammensetzung und zu jeder Sintertemperatur die in den erhaltenen Probekörpern vorhandenen Kristallarten angibt.

Bei den magnetischen Untersuchungen wird die Raumerfüllung durch die magnetisch wirksame Phase besonders berücksichtigt. Es kann gezeigt werden, daß auch im System $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ die gefundenen Dauermagneteigenschaften allein auf die Verbindung 1:6 ($\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) zurückzuführen sind. Die magnetischen Bestwerte treten nur deshalb bei dem Molverhältnis 1:4 auf, weil in Probekörpern dieser Zusammensetzung trotz überschüssig vorhandenem PbO die größte Menge $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ in der Volumeneinheit untergebracht ist. Dagegen werden die Größen der einzelnen Kristallite und davon abhängig die Koerzitivkraft durch überschüssiges PbO nicht günstig beeinflusst.

§ 1 Problemstellung.

Durch zahlreiche Veröffentlichungen ist in den letzten Jahren ein oxydischer Dauermagnetwerkstoff der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ hervorgetreten, der sich besonders durch einen sehr hohen elektrischen Widerstand und eine außerordentlich große Koerzitivkraft bei relativ niedriger Sättigung und Remanenz auszeichnet. Nach ADELKÖLD ¹⁾ hat die Verbindung $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ hexagonale Struktur der Raumgruppe $D_{6h}^4 - C 6/m m c$, $a = 5,876$, $c = 23,17 \text{ \AA}$, mit $N = 2$ Formeleinheiten je Elementarzelle. Das magnetische Verhalten dieses Stoffes ist nach WENT, RATHENAU, GORTER und VAN OOSTERHOUT ²⁾ eine Folge der Kristallstruktur, und zwar wird die hohe Koerzitivkraft durch eine große Kristallanisotropie verursacht, während die niedrige Sättigungsmagnetisierung und die daraus folgende kleine Remanenz mit Hilfe der ANDERSONSchen Theorie ³⁾ der Super-Exchange-Wechselwirkung als unkompensierter Antiferromagnetismus zu erklären ist.

ADELKÖLD ¹⁾ hat auch gezeigt, daß die Ba-Ionen ohne Änderung des Kristallgitters durch Pb- oder Sr-Ionen ersetzt werden können, deren Radien ungefähr gleichgroß sind. Da diese Metallionen für die magnetischen Eigenschaften des Materials nur durch ihre Stellung im Kristallgitter, nicht aber durch ihre Art von Bedeutung sind, sollten alle drei Verbindungen gleiche magnetische Eigenschaften besitzen. Eine Überprüfung des Systems $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ergibt jedoch, daß in diesem Falle die besten magnetischen Eigenschaften nicht, wie erwartet, von Proben der Zusammensetzung $\text{PbO} : 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, sondern von solchen mit wesentlich höherem PbO-Gehalt, nämlich $\text{PbO} : 4\text{Fe}_2\text{O}_3$, erreicht werden.

Die vorliegende Arbeit soll nun Klären, welche Ursachen für diese Verschiebung der Bestwerte verantwortlich sind. Zunächst wird vermutet, daß im System $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ neben $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ auch noch andere, PbO-reichere Verbindungen mit guten Dauermagnet-eigenschaften vorkommen. Da hierüber genaue Literaturangaben noch fehlen, sind zuerst alle im System $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ auftretenden Verbindungen sowie ihre Existenzgebiete, Kristallstrukturen, und magnetischen Eigenschaften zu ermitteln. Kann die Verschie-

¹⁾ Die hochgestellten Ziffern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit.

bung der magnetischen Bestwerte dann nicht auf in den Proben enthaltene bisher unbekannte Verbindungen zurückgeführt werden, so ist zu untersuchen, welche anderen Ursachen sie hervorrufen.

I. Kristallstrukturen und Existenzgebiete der Phasen im System PbO-Fe₂O₃.

§ 2 Vorversuche und Zielsetzung.

Die zuerst untersuchten gesinterten Preßkörper haben die Zusammensetzungen 1 PbO : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 Fe₂O₃. Während bei den Molverhältnissen 1:7 und 1:8 die Linien des gegenüber PbO.6Fe₂O₃ überschüssig vorhandenen Fe₂O₃ in den Debyeogrammen klar hervortreten, sind die Diagramme der übrigen Molverhältnisse zunächst kaum zu unterscheiden, PbO-Linien fehlen, erst bei genauer Betrachtung sind geringe Unterschiede zu erkennen, für deren Erklärung sich zwei Möglichkeiten anbieten:

- 1) Es sind PbO-reichere Verbindungen vorhanden, deren Hauptlinien mit starken Reflexen des sehr linienreichen PbO.6Fe₂O₃ zusammenfallen.
- 2) Im Kristallgitter des PbO.6Fe₂O₃ bleiben Fe-Plätze unbesetzt. Zum Ladungsausgleich werden O-Plätze von gleichgroßen Pb-Ionen eingenommen.

Um zwischen diesen Möglichkeiten sicher entscheiden zu können, wird zunächst versucht, ein Übersichtsdiagramm zu ermitteln, das zu jeder Zusammensetzung im System PbO-Fe₂O₃ und zu jeder Sintertemperatur die in dem erhaltenen Probekörper vorhandenen Kristallarten angibt.

Wenn PbO-reichere Ferrite in den Proben vorkommen, so ist zu erwarten, daß sie an irgendeiner Stelle des Diagramms isoliert auftreten. Sie können dann genauer untersucht und ihr eventuelles Vorhandensein in den Ferritgemischen kann durch Vergleich der Debyeogramme nachgewiesen werden.

Ein Einbau von Pb anstelle von O zum Ausgleich für fehlendes Fe wäre schwer nachzuweisen, wenn solche Umgruppierungen beliebig erfolgen könnten. Es muß aber immer das Ladungsgleichge-

wicht erhalten bleiben, so daß also wegen der verschiedenen Wertigkeiten jeweils in einem engen Gitterbereich 4 Fe^{+++} entfernt und dafür 3 O^{--} durch 3 gleichgroße Pb^{++} ersetzt werden müßten. Wenn überhaupt, dann wird diese umfangreiche Austauschoperation in dem recht komplizierten Kristallgitter des $\text{PbO} \cdot 6\text{FeO}$ (§ 8, Abb.4) sicherlich nur an bestimmten Gitterorten leichter ausführbar sein, an denen sie dann auch vorwiegend auftreten würde. Eine solche Bevorzugung bestimmter Gitterstellen müßte sich aber durch ~~Ä~~nderung der Intensitätsverhältnisse und unter Umständen auch der Gitterkonstanten bemerkbar machen.

A. Arbeitsverfahren.

§ 3 Herstellung der Probekörper.

Ausgangsstoffe sind Fe_2O_3 (Polierrot), Nr.4724, chemisch rein, SiO_2 -frei, von Riedel-de Haen und PbO , reinst, von Merck. Die Pulver werden entsprechend den Molverhältnissen $\text{PbO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5:1, 3:1, 5:2, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8$ im Multimix trocken durchgenischt und mit einem Druck von 3000 kp/cm^2 zu Tabletten von 20 mm Durchmesser und etwa 8 mm Höhe gepreßt. Nach dem Pressen anhaftende Ölreste verschwinden bei Erwärmung über 400°C . Durch Kontrollwägungen vor und nach dem Sintern können dann etwaige Verluste an leicht verdampfendem PbO registriert und berücksichtigt werden, die besonders bei höheren Sintertemperaturen über 900°C stärker auftreten.

Für die Sinterung der Preßkörper wird ein Silitstabofen verwendet, bei dem die Sintertemperaturen über ein Thermoelement mit einem durch das Schalten des Reglers bedingten Fehler von etwa $\pm 7^\circ\text{C}$ eingehalten werden. Von 450°C ausgehend wird die Sintertemperatur von Probensatz zu Probensatz um je 50°C erhöht, die Sinterdauer beträgt für alle Proben einheitlich 2 Stunden. Soweit die spätere röntgenographische Untersuchung Kristallstrukturänderungen in den einzelnen Intervallen ergibt, werden diese weiter unterteilt, bis die Strukturänderung in Abhängigkeit von der Temperatur einwandfrei erfaßt ist.

An der Probenoberfläche können besonders nach höheren Sintertemperaturen Vorzugsorientierungen der Kristallite und abweichende Mischungsverhältnisse der vorhandenen Kristallarten auftreten. Deshalb wird eine etwa 1 mm dicke Oberflächenschicht entfernt und die so freigewordene Innenfläche der Probe röntgenographisch untersucht.

§ 4 Röntgenographische Untersuchung der Probekörper.

Für die röntgenographische Untersuchung der Proben steht ein Röntgengerät "Kristalloflex III" (Siemens-Reiniger, Erlangen) in Verbindung mit einem Zählrohr-Goniometer (Laboratorium Prof. Dr. Berthold, Wildbad) und Schreiberregistrierung zur Verfügung. Verwendet wird gefilterte Co-K α -Strahlung. Die zu untersuchenden Probekörper werden mit Klebwachs auf dem Präparatträger befestigt. In Einzelfällen und wenn keine Tabletten vorliegen wird das Präparat zu Pulver zerkleinert und mit Zaponlack vermischt auf eine Glasplatte aufgetragen.

Die Zählrohrgeschwindigkeit beträgt für Übersichtsaufnahmen 1°/min, für genauere Untersuchungen und zu Intensitätsauswertungen 1°/3min, der Papiervorschub ist in beiden Fällen 1cm/min. Gearbeitet wird im allgemeinen mit unterdrücktem Nullpunkt. Strahlbreite, Zählrohrempfindlichkeit und -trächtigkeit werden so eingestellt, daß bei der zweitstärksten Linie gerade Vollausschlag erreicht wird.

Nachdem durch Übersichtsaufnahmen die auftretenden Verbindungen im Zustandsdiagramm ungefähr lokalisiert sind, werden sie unter Variation der Herstellungsbedingungen rein dargestellt und genauer untersucht. Für die dazwischenliegenden Zusammensetzungen und Sintertemperaturen sind dann Gemische der aufgefundenen Phasen zu erwarten. Es erweist sich als zweckmäßig, nur die Ausschnitte der Debyeogramme, und zwar genau aufzunehmen, an denen charakteristische Unterscheidungsmerkmale der einzelnen Kristallarten liegen. So kann die erforderliche große Zahl von Debyeogrammen ohne übermäßig großen Zeit- und Materialaufwand und doch mit hoher Präzision der Aussage erhalten werden.

Für die reinen Phasen werden auch die Intensitäten der einzelnen Reflexe bestimmt, indem jeweils die Fläche unter der Intensitätskurve, die sich über den allgemeinen Streuuntergrund erhebt, durch zehnmaliges Umfahren mit dem Planimeter ausgemessen wird. Die so erhaltenen Absolutwerte sind ohne Bedeutung, geben aber für ein bestimmtes Debyeogramm einen guten Überblick über die relativen Intensitäten der Einzelreflexe. Kontrollmessungen an verschiedenen Proben des gleichen Stoffes ergeben sehr gute Übereinstimmung der Relativwerte. Fehler, die infolge Linearitätsabweichungen von Zählrohr- und Anzeigergerät zweifellos vorhanden sind, können bei den hier gestellten Anforderungen vernachlässigt werden.

B. Untersuchungsergebnisse.

§ 5 Die Phase Fe_2O_3 .

Die Kristallstrukturen der Ausgangsstoffe PbO und Fe_2O_3 sind bekannt, es ist aber zu prüfen, ob diese Strukturen beim Sintern voll erhalten bleiben. Deshalb werden auch aus PbO und Fe_2O_3 Probekörper gepreßt und bei verschiedenen Temperaturen gesintert.

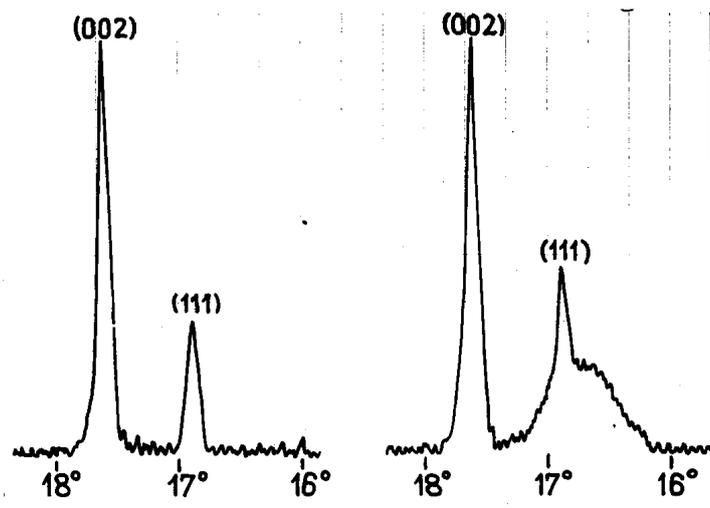
Für Fe_2O_3 ergibt sich keine Änderung der Kristallstruktur, die stabile rhomboedrische Struktur des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bleibt auch dann erhalten, wenn bei Sintertemperaturen über 900°C die rote Modifikation in die schwarze übergeht. Wie schon HEDVALL⁴⁾ gezeigt hat, sind die auftretenden Farbänderungen allein auf Änderungen der Korngröße und -form, nicht aber der Kristallstruktur zurückzuführen.

§ 6 Die Phase PbO .

Das Bleioxyd liegt in der gelben rhombischen Modifikation vor, deren Kristallstruktur von HALLA und PAWLEK⁵⁾ bestimmt worden ist. Wird dieses Oxyd zu Tabletten gepreßt und auf Temperaturen über 600°C (Schmelzpunkt 884°C) erwärmt, so nimmt es nach dem Abkühlen eine mehr rötliche Farbe an. Die Kristallstruktur bleibt im wesentlichen erhalten, nur findet sich auf

Abb.1

Ausschnitt aus dem Debyeogramm des rhombischen PbO, links ohne Vorbehandlung, rechts nach Erwärmung auf 875°C.



dem Debyeogramm etwa an der Stelle des Reflexes (111) ein breiter Wulst (Halo), der wegen des Fehlens anderer Beimengungen durch PbO oder möglicherweise auch PbO_x mit $0 \leq x \leq 2$ hervorgerufen worden sein muß. Der entsprechende Ausschnitt aus dem Debyeogramm des PbO ist in Abb.1 dargestellt, und zwar links für die rhombische Phase ohne Vorbehandlung, rechts nach dem Erwärmen auf etwa 875°C. Weitere Halos an anderen Stellen des Diagramms sind nicht aufgefunden worden.

Der gefundene Halo hat deshalb eine große Bedeutung, weil er häufig, und zwar auch ohne das gleichzeitige Auftreten von PbO-Linien, in den Debyeogrammen der Ferritgemische zu finden ist und so auf die Anwesenheit von PbO in den Proben hinweist. Er tritt vorwiegend dann auf, wenn eine PbO-reichere Verbindung in eine PbO-ärmere übergeht.

Die Ursache für das Auftreten des Halo ist nicht genau zu ermitteln, weil die ihn hervorrufende Phase immer nur als geringe Beimengung auftritt. Es wird vermutet, daß beim Abkühlen des rhombischen PbO feinstverteilt Keime der roten tetragonalen Modifikation entstehen, die aber nicht zu voll ausgebildeten Kristallen auswachsen können. An sich ist die rote Modifikation unterhalb 488°C stabil, nur ist die Umwandlungsgeschwindigkeit von gelb nach rot so gering, daß die gelbe Form im allgemeinen erhalten bleibt. Die Vermutung, daß es sich um feinstverteilt tetragonales PbO handeln könnte, wird insbesondere durch die Farbänderung des gelben PbO nach dem Erwärmen und Abkühlen gestützt.

Die Form des Halo läßt aber auch die Möglichkeit offen, daß es sich um glasiges PbO handeln könnte. Aus der Literatur sind allerdings keine Hinweise auf eine glasige Form des PbO zu entnehmen. Außerdem sind die Pb-Pb-Abstände in den Modifikationen des PbO und auch im Kristallgitter des reinen Metalls größer als $3,5 \text{ \AA}$, während zu dem beobachteten Halo ein Abstand von nur etwa $3,1 \text{ \AA}$ gehört.

Eine genauere Aufklärung wäre vielleicht durch Anwendung monochromatisierter Röntgenstrahlung zu erhalten gewesen, in diesem Falle wird der allgemeine Streuuntergrund zurückgedrängt und es sind mehr Einzelheiten zu erkennen, doch stand eine entsprechende Versuchsanordnung nicht zur Verfügung.

Da die erstgenannte Deutung als wahrscheinlicher angesehen wird, soll im folgenden die zu dem Halo gehörende Phase des PbO als "feinstverteilt" bezeichnet, ihre wirkliche Struktur aber offengelassen werden. Bei den durchzuführenden Untersuchungen kommt es im wesentlichen darauf an, in Ferritgemischen etwa vorhandenes PbO nachweisen zu können. Diese Nachweismöglichkeit ist durch das Auftreten des Halo auch bei Fehlen der PbO-Linien gegeben.

§ 7 Die Phase $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Als PbO-reichste Verbindung wird ein bisher unbekannter Bleiferrit der Zusammensetzung $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ gefunden. Die Bildungstemperatur liegt bei etwa 670°C [†]), und zwar finden sich

[†]) In diesem Temperaturbereich hat das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ einige Besonderheiten. So berichtet KOHLMAYER⁶⁾ über eine entschiedene Verlangsamung der Erhitzungskurven von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 650 bis 700°C . CHEVALLIER⁷⁾ findet bei 675°C Anomalitäten der Wärmeausdehnung und der spezifischen Wärme sowie den Curie-Punkt eines ferromagnetischen Bestandteiles des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. WILLIS und ROOKSBY⁸⁾ berichten, daß die rhomboedrische Elementarzelle des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beim Abkühlen bei ca. 675°C eine plötzliche Ausdehnung in Richtung der dreizähligen Achse erfährt. Von den Bildungstemperaturen des $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ und des $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ist bekannt, daß sie ebenfalls zwischen 600 und 800°C liegen. Es ist möglich, daß dies alles in einem gewissen Zusammenhang steht und daß das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in diesem Temperaturbereich eine erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzt.

die ersten Spuren dieser Verbindung bei 650°C, bei 665°C ist weniger als die Hälfte, bei 675°C aber fast das gesamte Ausgangsmaterial umgesetzt, wenn die Sinterdauer bei den angegebenen Temperaturen jeweils 2 Stunden beträgt. Das Volumen des Preßkörpers nimmt während der Umwandlung bei Erhaltung der Form um etwa 100 % zu. Es entsteht ein poröser kakaobrauner Stoff, den man zwischen den Fingern gerade noch zerdrücken kann. Die makroskopische Dichte errechnet sich aus Gewicht und äußeren Abmessungen zu etwa 2,6 gr/cm³, dagegen ergibt die pyknometrische Messung fein zermahlener Pulvers bei Überschichtung mit Xylol den wesentlich höheren Wert von 8,18 gr/cm³.

Wird die schwarze Modifikation des α -Fe₂O₃ als Ausgangsmaterial verwendet, so entsteht bei den oben angegebenen Temperaturen weniger 2PbO.Fe₂O₃, doch ist auch in diesem Falle bei etwa 700°C die Reaktion praktisch abgeschlossen. Wegen des geringeren Zusammenhaltes der unter Verwendung von schwarzem Eisenoxyd gepreßten Tabletten ist die Volumenzunahme noch größer und die Festigkeit des Endproduktes entsprechend geringer.

Bei Erhöhung der Sintertemperatur ändert sich die Kristallstruktur nicht, das Material wird oberhalb 800°C dichter, erweicht bei 850°C und zerfließt schließlich bei 875°C, so daß oberhalb 850°C keine Proben mehr für die röntgenographische Untersuchung zur Verfügung stehen. Erstarrte Schmelzen werden nicht untersucht, weil PbO jedes vorhandene Tiegelmateriale stark angreift.

Das Debyeogramm der Verbindung 2PbO.Fe₂O₃ ist nicht sehr linienreich, über einem relativ hohen Streuuntergrund treten hohe schmale neben flacheren und breiteren Reflexen auf. Da alle diese Reflexe auch bei Überschuß von PbO oder Fe₂O₃ neben deren Linien mit gleichen Intensitätsverhältnissen wiederkehren, ist anzunehmen, daß sie trotz ihrer unterschiedlichen Form alle der gleichen Verbindung angehören.

Eine erste Überprüfung der gefundenen Reflexe mit Hilfe der HULLSchen Kurven ergibt zwar Indizierungsmöglichkeiten, doch alle nur im Bereich höherer Indizes, so daß wegen der dort vorhandenen Häufung der Kurven eindeutige Zuordnungen nicht vorgenommen werden können. Beim Vergleich mit bekannten Bleiferriten

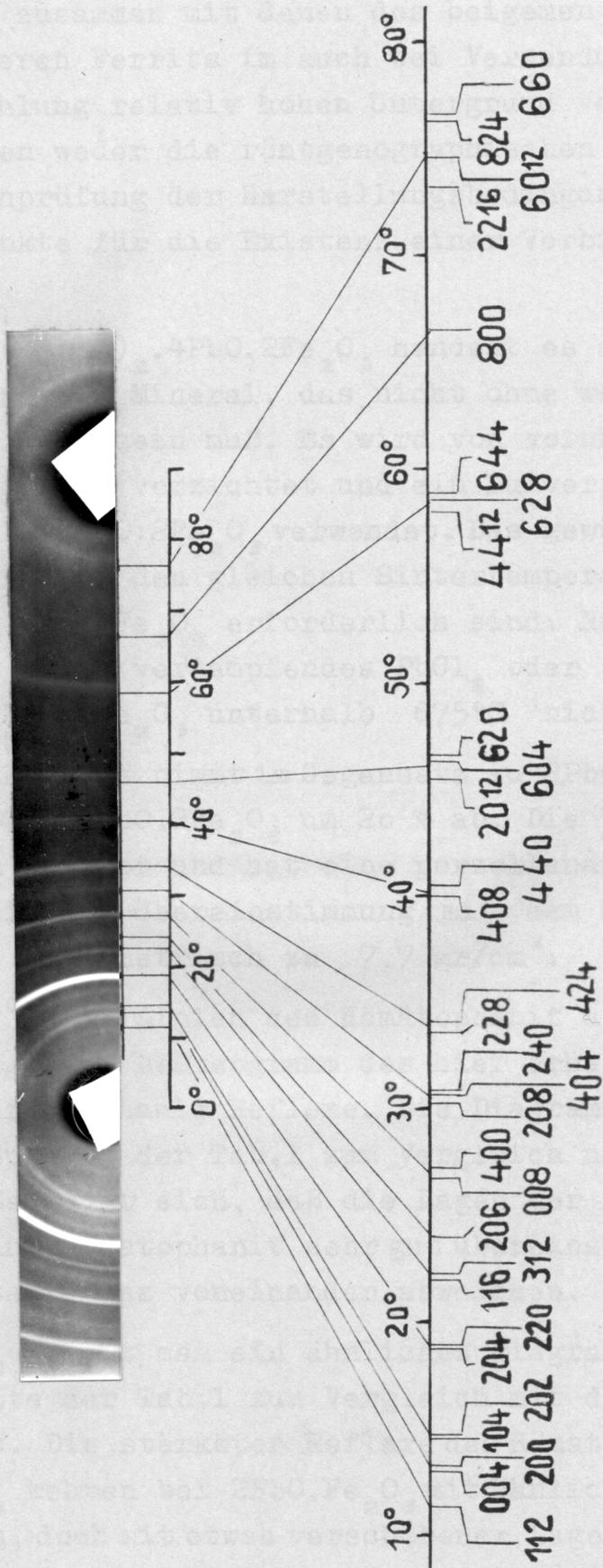
zeigt sich eine ziemlich gute Übereinstimmung von Lage und Intensität der $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Reflexe mit denen, die von HILPERT und LINDNER⁹⁾ für die kubische Verbindung $\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ angegeben worden sind. Auch das von JOHANSSON¹⁰⁾ gefundene tetragonale Mineral Hämatophanit $\text{Pb}(\text{Cl},\text{OH})_2\cdot 4\text{PbO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ zeigt unverkennbar eine gewisse Ähnlichkeit. Deshalb wird zunächst versucht, über diese beiden Verbindungen eine Aufklärung der Kristallstruktur von $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ zu erreichen.

Das Pulvergemisch $\text{PbO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ ergibt bei allen Sintertemperaturen zwischen 675 und 925°C und für beliebig lange Sinterzeiten stets ein Gemisch von $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit Fe_2O_3 oder den jeweils auftretenden Fe_2O_3 -reicheren Ferriten. Bei 975°C entsteht ein glasartiges Produkt, dessen breitverschmierte Reflexe neben $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ nur "feinstverteiltes" PbO erkennen lassen. Werden noch höhere Temperaturen angewandt, so zerfließt das Material und verbindet sich mit der Unterlage. Die Herstellung des Ferrits $\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ nach den Angaben von HILPERT und LINDNER durch Sintern des Oxydgemisches 10 bis 20 Stunden lang bei etwa 1100°C gelingt aus diesem Grunde hier nicht.

Es erscheint auch aus einem anderen Grunde sehr zweifelhaft, daß die angegebenen Herstellungsbedingungen wirklich einzuhalten sind: Sintert man nämlich einen Probekörper der Zusammensetzung $\text{PbO}:2\text{Fe}_2\text{O}_3$ bei 1100°C, so verdampfen bereits in 5 Std. über 30 % des ursprünglich in ihm enthaltenen PbO . Von $\text{PbO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ verdampfen in der gleichen Zeit schon bei 950°C über 10 %.

Fertigt man einen Debye-Scherrer-Film etwa des bei einer Sintertemperatur von 850°C erhaltenen Produktes an, so erhält man eine Aufnahme, die mit der Beschreibung von HILPERT und LINDNER recht gut übereinstimmt. Die stärksten Reflexe des zugehörigen Goniometer-Debyeogramms stammen von $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, sie sind jeweils aus einer schmalen hohen und einer dicht danebenliegenden flachen breiten Linie zusammengesetzt (Abb.3), die auf dem Film als eine breite verschmierte Linie erscheinen. Wie leicht man in diesem Fall zu einer kubischen Indizierung verleitet werden kann, zeigt deutlich das in Abb.2 dargestellte Pulverdiagramm des reinen $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, wenn die Aufspaltung der Doppellinien nicht beachtet und in der angegebenen Indizierung jeweils der Index 1 (h_3) halbiert wird.

Abb.2 Pulverdiagramm
von $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$



Von HILPERT und LINDNER ⁹⁾ sind nur die stärksten Reflexe angegeben worden. Da ihnen anscheinend nur ungefilterte Fe-K-Strahlung zur Verfügung stand, ist es durchaus möglich, daß die schwächeren Linien zusammen mit denen des beigemengten Fe_2O_3 bzw. Fe_2O_3 -reicheren Ferrits im auch bei Verwendung von gefilterter Co-K α -Strahlung relativ hohen Untergrund verloren gegangen sind. Hier haben weder die röntgenographischen Untersuchungen noch die Nachprüfung der Herstellungsbedingungen irgendwelche Anhaltspunkte für die Existenz einer Verbindung $\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ergeben.

Bei Hämatophanit $\text{Pb}(\text{Cl}, \text{OH})_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ handelt es sich um ein in der Natur entstandenes Mineral, das nicht ohne weiteres im Laboratorium darstellbar sein muß. Es wird von vornherein auf den Einbau von OH-Gruppen verzichtet und ein Pulvergemisch der Zusammensetzung $\text{PbCl}_2 : 4\text{PbO} : 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ verwendet. Das gewünschte Produkt wird daraus bei etwa den gleichen Sintertemperaturen erhalten, die auch für $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ erforderlich sind. Nennenswerte Gewichtsverluste durch verdampfendes PbCl_2 oder PbO treten ebenso wie bei $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ unterhalb 875°C nicht auf.

Das Volumen des Preßkörpers nimmt im Gegensatz zu $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ bei der Bildung von $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ um 20 % ab. Die Verbindung ist mehr rotbraun gefärbt und hat eine porzellanartige Struktur und Festigkeit. In Übereinstimmung mit dem Mineral ergibt sich die Dichte pyknometrisch zu $7,7 \text{ gr/cm}^3$.

Während JOHANSSON ¹⁰⁾ die Linien des Hämatophanit als sehr diffus bezeichnet, zeigt das Debyeogramm des hier erhaltenen $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ scharfe schmale Reflexe. Die Diagramme sind in den ersten beiden Spalten der Tab.1 zum Vergleich nebeneinander aufgeführt. Es zeigt sich, daß die Lagen der Reflexe von $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ und Hämatophanit sehr gut übereinstimmen, während die Intensitäten etwas voneinander abweichen.

Auch für $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ erhält man ein ähnliches Diagramm, es ist in der dritten Spalte der Tab.1 zum Vergleich mit den beiden anderen aufgeführt. Die stärksten Reflexe des Hämatophanit bzw. $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ kehren bei $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit ähnlichen Intensitätsverhältnissen, doch mit etwas verschobener Lage wieder.

Hämatophanit				$PbCl_2 \cdot 4PbO \cdot 2Fe_2O_3$				$2PbO \cdot Fe_2O_3$				HB
hkl	S_{ber} [°] [']	I		hkl	S_{ber} [°] [']	S_{gef} [°] [']	I	hkl	S_{ber} [°] [']	S_{gef} [°] [']	I	
200	13 14	4		200	13 14	13 14	35	112	11 24	11 24	10	18
004	13 34			004	13 34	13 33	57	200	13 15	13 19	43	18
								004	13 01	13 00	26	-
								104	14 38	14 40	24	28
220	18 53	8		220	18 53	18 53	175	202	14 47			
204	19 07			204	19 07	19 05			220	18 56	18 52	188
310	21 15	1						204	18 45			
302												
224	23 34	2		224	23 34	23 33	32	116	22 03	22 00	3	-
								312	22 19	22 18	16	20
								313	23 35	24 00	6	50
400	27 15	3		400	27 15	27 16	25	206	24 06	24 00	2	-
008	27 57	1		008	27 57	27 55	28	321	24 40	24 42	2	-
420	30 48	2		420	30 48	30 47	13	400	27 18	27 18	42	12
404	30 57			404	30 57	30 57	13	008	26 46	26 47	25	38
208	31 26	1		208	31 26	31 25	20	420	30 51	30 48	20	30
422	31 41			422	31 26	31 25	20	404	30 44	30 22		-
424	34 16	3		424	34 16	34 16	39	208	30 22			
228	34 43	1		228	34 43	34 43	31	424	34 04	34 04	77	50
440	40 21	1		440	40 21	40 21	10	228	33 43	33 40		
408	40 57	1		408	40 57	40 56	20	440	40 27	40 27	16	15
444	43 32	1		444	43 32	43 30	5	408	40 00	40 00	16	50
				428	43 57	43 58	10					
0012	44 39	ss		0012	44 39	44 35	3					
620	46 23	2		620	46 23	46 23	22	620	46 29	46 27	20	30
604	46 31			604	46 31	46 30		604	46 23			
446	47 27	1		2012	47 40	47 39	22	2012	45 30	45 30	1	60
624	49 33	1		446				446	47 00	47 00		-
448	53 03	1		624	49 33	49 32	15					
				2212	50 42	50 43	10					
				448	53 03	53 04	18					
				640	55 37	55 40	8					
				608	56 15	56 16	8					
				4012	57 00	57 00	8					
644	59 06	2		644	59 06	59 06	25	644	58 59	58 59	60	110
4212	60 24	1		628	59 35	59 36	25	628	58 38	58 38		
				4212	60 24	60 22	25	4212	58 02	58 02		
				800	66 18	66 20	3	800	58 02	58 30		
				0016	69 36	69 35	5					
				820	70 42	70 50	8					
				804	70 55		8					
				648	71 39	71 38	8					
				4412	72 53	72 50	8					
				2016	74 42	74 40	8					
				660	76 12	76 10	8	660	76 40	73 0		
				824	76 30	76 30	22	824	76 25	73 0		
				6012	79 18	79 14	10	6012	74 39	78 0	105	-
				2216	82 30	82 20	10	2216	73 14	78 0		
								806	77 51			

Zeichenerklärung:

- hkl = Indizierung
- S_{ber} = aus den Gitterkonstanten berechnete Glanzwinkel in Grad und Winkelminuten
- S_{gef} = gefundene Glanzwinkel in Grad und Winkelminuten
- I = ermittelte relative Intensitäten
- HB = Halbwertsbreite in Winkelminuten

Tab.1 Vergleich der Pulverdiagramme von Hämatophanit bzw. $PbCl_2 \cdot 4PbO \cdot 2Fe_2O_3$ mit $2PbO \cdot Fe_2O_3$.

Während aber bei $PbCl_2 \cdot 4PbO \cdot 2Fe_2O_3$ alle Reflexe gleichartig schmal und scharf sind, treten bei $2PbO \cdot Fe_2O_3$ schmale neben breiteren und sehr breiten Reflexen auf. Deshalb ist in der Tabelle unter HB als weiteres Bestimmungsstück die jeweilige Halbwertsbreite der gefundenen Linie oder Liniengruppe best-

möglich geschätzt in Winkelminuten angegeben. Zur besseren Verdeutlichung zeigt Abb.3 Ausschnitte aus dem Debyeogramm des $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ und darüber jeweils die entsprechenden Ausschnitte aus dem des $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, die richtigen Intensitätsverhältnisse sind in die Reflexe eingeschrieben.

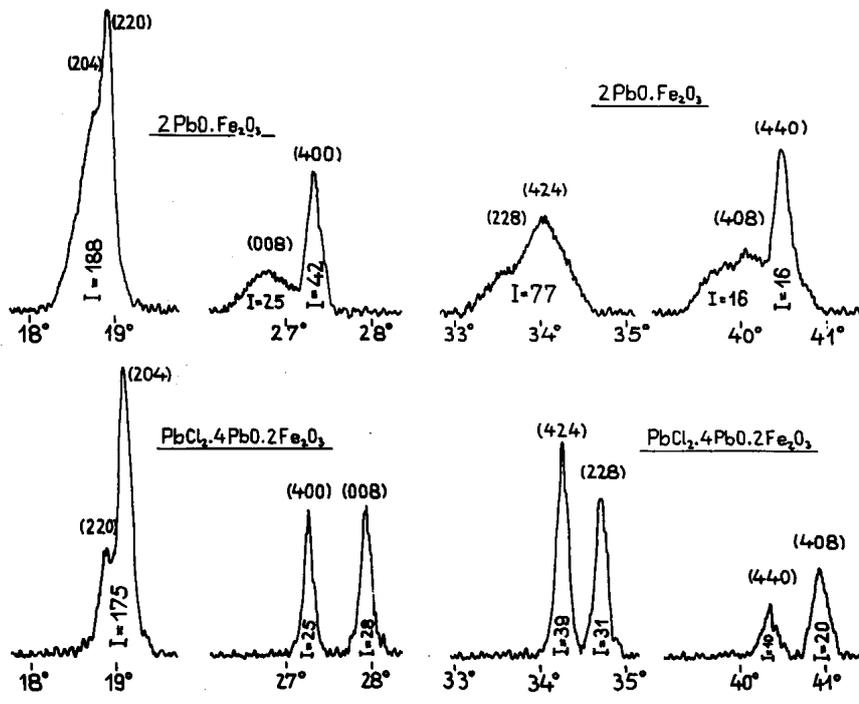


Abb.3 Vergleich der Reflexformen von $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Die Ähnlichkeit der Zusammensetzungen der beiden Verbindungen $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und insbesondere die Ähnlichkeit ihrer Pulverdiagramme spricht dafür, daß auch ähnliche Kristallstrukturen vorliegen werden. Deshalb ist die in Tab.1 angegebene Indizierung des Debyeogramms von $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in Anlehnung an die des $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ so durchgeführt worden, daß auch die unterschiedliche Linienbreite als zusätzliches Bestimmungsstück eine vernünftige Erklärung findet. Es ergeben sich für alle Prismenreflexionen (hk0) schmale scharfe Linien, für alle Basisreflexionen (00l) dagegen starke Linienverbreiterungen. Auch bei gemischten Indizes ergeben sich mehr schmale oder mehr breite Reflexe, je nachdem, ob sie vorwiegend Prismen-

oder Basisreflexionen sind. Diese Linienverbreiterung der Basisreflexionen läßt sich nun aber sehr leicht erklären: Es handelt sich um blättchenförmige Kriställchen, bei denen die Basisebene gut ausgebildet ist, die aber senkrecht dazu nur eine geringe Ausdehnung haben.

Eine andere plausible Erklärung für die unterschiedlichen Linienbreiten läßt sich kaum angeben. Es wird aber auch keine andere Indizierung unter den nach den HULLSchen Kurven sonst noch möglichen gefunden, die in gleicher Weise die auftretenden Verbreiterungen zu erklären vermag, so daß also der angegebenen Indizierung ein hoher Grad an Wahrscheinlichkeit zukommt.

Um zu prüfen, ob es sich bei der Verbindung $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ wirklich um sehr kleine Kriställchen handelt, wird eine Debye-Scherrer-Filmaufnahme mit stillstehendem Präparat angefertigt. Auf ihr sind nur ganz wenige und sehr schwache Pünktchen zu erkennen, die auf eine größere Ausdehnung einzelner Kristallite hindeuten.

Die Abmessungen der tetragonalen Elementarzelle des $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ werden aus den gefundenen Reflexen zu

$$a = 7,79 \text{ \AA} \qquad c = 15,85 \text{ \AA}$$

ermittelt, die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle errechnet sich aus Molekulargewicht und pyknometrisch bestimmter Dichte zu $N = 7,80$, also nach Aufrundung $N = 8$ und damit die Röntgendichte zu $\rho_{\text{Rö}} = 8,36 \text{ gr/cm}^3$. Die entsprechenden Werte für $\text{PbCl}_2\cdot 4\text{PbO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ sind nach JOHANSSON¹⁰⁾

$$\begin{array}{ll} a = 7,801 \text{ \AA} & N = 3 \\ c = 15,23 \text{ \AA} & \rho_{\text{Rö}} = 8,01 \text{ gr/cm}^3. \end{array}$$

Für $\text{PbCl}_2\cdot 4\text{PbO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ werden nur Reflexe^{†)} $(g00)$, $(002g)$, $(gg0)$, $(h_g h_g 0)$, $(g0g)$, (ggg) und $(h_g h_g 2g)$ gefunden, so daß nach den Auslöschungsgesetzen die Raumgruppe D_{4h}^{20} vorliegen könnte. Diese Raumgruppe ist aber weder mit $N = 3$ noch mit dem von JOHANSSON an Hämatophanit erhaltenen Laue-Diagramm verträglich, so daß mit Rücksicht auf die Unsicherheit der an

†) Dabei bedeuten: g = beliebige gerade Zahl,
 $h_g h_g$ = zwei gleiche gerade Zahlen.

DEBYE-SCHERRER-Diagrammen beobachteten Auslöschungen die Frage der Raumgruppe ungeklärt bleiben muß. Angaben zur Raumgruppe des $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ wären wegen des hohen Streuuntergrundes und der Undeutlichkeit der schwächsten gerade noch erkennbaren Linien, die das Vorhandensein weiterer schwacher Reflexe vermuten lassen, in weit stärkerem Maße spekulativ und sollen deshalb unterbleiben.

Da nur polykristallines Material untersucht werden konnte, sind alle Ergebnisse zur Kristallstruktur der Verbindung $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit einem gewissen Unsicherheitsfaktor behaftet. Wegen der guten Erklärungsmöglichkeiten für alle Erscheinungen, insbesondere auch für die unterschiedlichen Linienbreiten, sind sie aber nach den vorliegenden Unterlagen doch als sehr wahrscheinlich anzusehen.

§ 8 Die Phase $\text{PbO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Bei Sintertemperaturen zwischen 750 und 825°C entsteht aus Fe_2O_3 und $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ [†]) die Verbindung $\text{PbO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, die dem von JOHANSSON ¹⁰⁾ gefundenen Mineral Plumboferrit (Pb, Mn u. a.) $\text{O}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ entspricht. Diese Reaktion verläuft sehr träge. Bei einer Sintertemperatur von 800°C ist nach 2 Std. erst ungefähr die Hälfte, nach 20 Stunden etwa $2/3$ des umsetzbaren Materials in $\text{PbO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ übergegangen. Die Verbindung wird erst dann angenähert rein erhalten, wenn das Pulvergemisch $\text{PbO}:4\text{Fe}_2\text{O}_3$ vier- bis sechsmal nacheinander gemahlen, zu Tabletten gepreßt und mehrere Stunden bei 800°C gesintert worden ist. Es entsteht ein grauschwarzes poröses keramisches Material, dessen Dichte sich pyknometrisch zu $6,30 \text{ gr/cm}^3$ ergibt.

Wird schwarzes FeO als Ausgangsmaterial verwendet, so können nur bei Überschuß von $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ geringe Mengen $\text{PbO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ nachgewiesen werden, die Reaktion verläuft noch sehr viel langsamer als bei Verwendung der roten Modifikation.

[†]) PbO ist in diesem Temperaturbereich neben Fe_2O_3 nicht beständig.

Plumboferrit			PbO.2Fe ₂ O ₃			PbO.6Fe ₂ O ₃				
ϑ_{ber} [°] [']	I	hkl	ϑ_{ber} [°] [']	ϑ_{gef} [°] [']	I	hkl	ϑ_{ber} [°] [']	ϑ_{gef} [°] [']	2I _{ber}	I _{gef}
		004	4 22	4 22	28	002	4 27	4 27		6
		008	8 48	8 46	16	004	8 55	8 55		1
		202	10 17	10 16	8	101	10 21	10 21		10
						102	11 03	11 02		8
		206	12 02	12 03	6	103	12 09	12 08		4
13 08	m	0012	13 12	13 13	32	006	13 27	13 26	1,6	16
		208	13 23	?	6	104	13 32	?	2,2	?
		2010	14 58	14 57	4	105	15 09	15 09	2,8	4
16 38	s	2012	16 42	16 42	6					
		220	17 35	17 37	22	110	17 41	17 40	18	16
17 39	st	0016	17 44	17 43	22	008	18 04	18 03	5,6	13
		224	18 09	18 11	13	112	18 16	18 16	5	8
18 30	st	2014	18 34	18 35	40	107	18 51	18 50	34	40
19 42	st	228	19 42	19 48	36	114	19 56	19 56	36	36
		400	20 24	?	?	200	20 32	20 31	3,6	4
		2016	20 33	20 33	13	108	20 52	20 50	1,4	3,5
21 27	s	406	21 32	21 33	14	203	21 41	21 40	15,2	19
		408	22 22	22 22	14	204	22 33	?	0,012	?
		4010	23 25	23 26	10	205	23 38	23 37	9,2	16
						206	24 53	24 53	5,6	9
		2216	25 24	25 25	4	118	25 44	25 42	1,4	1,5
						1011	27 27	27 27	2,8	4,6
		2220	29 04	29 04	7	1110	29 30	29 37	2,2	8
		4018	29 16	29 17	3	209	29 39	29 37	3,6	3
		4020	31 05	31 04	7	2010	31 30	31 31	0,6	1
						300	31 44	31 47	0,8	5
						301	31 50	31 47	0	0
32 02	m	0028	32 12	32 13	25	217	32 31	32 30	16	12
32 53	m	608	33 01	33 02	25	0014	32 52	32 51	2,6	4
						304	33 16	33 15	8	9
		440	37 10	37 11	15	2011	33 31	33 30	12,2	18
						220	37 24	37 24	18	14
						1016	40 08	40 13	2,8	5
						2014	40 15	40 13	6,2	5

$a = 11,86 \text{ \AA}$ $c = 47,11 \text{ \AA}$ $N = 42$ $\rho_{R\ddot{o}} = 6,07 \text{ g/cm}^3$ $RG = D_3^{12} - C_3^{12}$	$a = 11,82 \text{ \AA}$ $c = 46,91 \text{ \AA}$ $N = 40 (?)$ $\rho_{R\ddot{o}} = 6,35 \text{ g/cm}^3 (?)$	$a = 5,877 \text{ \AA}$ $c = 23,02 \text{ \AA}$ $N = 2$ $\rho_{R\ddot{o}} = 5,69 \text{ g/cm}^3$ $RG = D_{6h}^4 - C_6/mmc$
--	--	--

Zeichenerklärung:

hkl = Indizierung

ϑ_{ber} = aus den Gitterkonstanten berechnete Glanzwinkel in Grad und Winkelminuten

ϑ_{gef} = gefundene Glanzwinkel in Grad und Winkelminuten

I = relative Intensitäten, und zwar

für Plumboferrit aus der Arbeit von JOHANSSON entnommen,
für PbO.2Fe₂O₃ hier ermittelt;

für PbO.6Fe₂O₃ ist I_{ber} von ADELSKÖLD berechnet,
(angegeben ist jeweils der doppelte Wert)

I_{gef} hier gefunden.

a, c = Gitterkonstanten

N = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

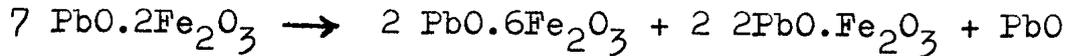
$\rho_{R\ddot{o}}$ = Röntgengichte

RG = Raumgruppe

Tab.2 Vergleich der Pulverdiagramme von PbO.2Fe₂O₃ bzw. Plumboferrit (Pb,Mn u.a.)O.2Fe₂O₃ mit PbO.6Fe₂O₃.

Anmerkung: Die Gitterkonstanten des Minerals Plumboferrit sind der 1928 erschienenen Arbeit von JOHANSSON entnommen, möglicherweise sind also diese Werte noch entsprechend der Relation 1000 X-Einheiten = 1,0022 Å zu korrigieren.

Bei Temperaturen über 825°C zerfällt die Verbindung $PbO \cdot 2Fe_2O_3$ in $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ und $2PbO \cdot Fe_2O_3$. Dabei entstehen auch geringe Mengen von "feinstverteiltem" PbO , so daß der Zerfall etwa nach der Gleichung

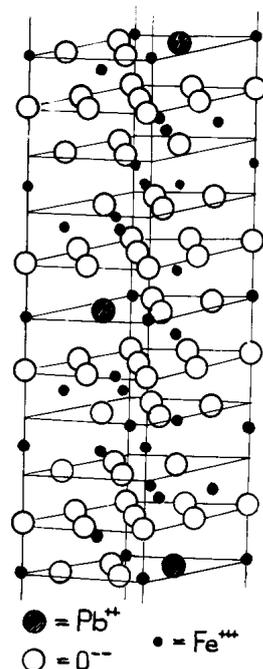


vor sich gehen könnte.

Die Kristallstruktur des künstlich dargestellten Produktes $PbO \cdot 2Fe_2O_3$ stimmt überein mit der des Minerals Plumboferrit (Pb, Mn u. a.) $0.2Fe_2O_3$, für das JOHANSSON¹⁰⁾ eine Feinstruktur-analyse durchgeführt hat. Das von ihm gefundene Pulverdiagramm ist in der ersten Spalte der Tab.2 unter "Plumboferrit" aufgeführt. Zum Vergleich zeigt die zweite Spalte die hier an $PbO \cdot Fe_2O_3$ erhaltenen Meßergebnisse, wobei die von JOHANSSON angegebene Indizierung beibehalten worden ist. Gegenüber dem Mineral sind die Gitterkonstanten des hier untersuchten, nicht durch Mn und andere Beimengungen verunreinigten $PbO \cdot 2Fe_2O_3$ geringfügig verkürzt.

Auffallend ist eine große Ähnlichkeit des Debyeogramms von $PbO \cdot 2Fe_2O_3$ mit dem von $PbO \cdot 6Fe_2O_3$, das in der dritten Spalte der Tab.2 aufgeführt ist. Die Indizierungen unterscheiden sich dabei um den Faktor 2. Diese Ähnlichkeit der Diagramme läßt eine weitgehende Übereinstimmung auch der Kristallstrukturen vermuten.

Abb.4
Anordnung der Atome in der
Elementarzelle des $PbO \cdot 6Fe_2O_3$.



In Abb.4 ist die von ADELSKÖLD ¹⁾ angegebene Anordnung der Atome in der hexagonalen Elementarzelle des $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ dargestellt. Es sind 38 Sauerstoff- und 2 gleichgroße Blei-Ionen in 10 Lagen zu je 4 in dichtester Kugelpackung angeordnet. Die sehr viel kleineren Eisen-Ionen liegen in Mulden zwischen den O-Ionen. Dieses Gerüst muß beim Übergang zu $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ erhalten bleiben, wenn die Kristallstruktur und damit das Debyeogramm nicht wesentlich geändert werden soll. Das wäre zu erreichen, indem 4 Fe^{+++} aus dem Gitter entfernt und dafür 3 O^{--} durch 3 Pb^{++} ersetzt würden, in der Elementarzelle befänden sich dann 5 Formeleinheiten $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ anstelle von vorher 2 $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Allerdings erscheint es sehr fraglich, ob eine solche Austauschoperation in der Zelle des $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ überhaupt ohne wesentliche Störung der Symmetrie durchführbar sein wird. Doch wäre diese Aufgabe vielleicht nach Verdoppelung der Achsenabmessungen lösbar, es ergäbe sich dann eine Elementarzelle mit $a = 11,75 \text{ \AA}$, $c = 46,04 \text{ \AA}$, also fast den von JOHANSSON gefundenen Gitterkonstanten des $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, und 320 O-Pb-Plätzen, in der 40 Formeleinheiten $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ Platz fänden.

Die von JOHANSSON angegebene Zahl von $N = 42$ Formeleinheiten würde die Unterbringung einer weiteren Lage von 16 O-Pb in der großen Elementarzelle des $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ erfordern. Dabei dürfte die Symmetrie des $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ jedoch kaum erhalten bleiben, und es wäre somit ein völlig anderes Diagramm zu erwarten.

Mit $N = 40$ und den hier gefundenen Abmessungen der Elementarzelle wird für $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ eine Röntgendichte von $6,35 \text{ gr/cm}^3$ errechnet. Die pyknometrisch gefundene Dichte von $6,30 \text{ gr/cm}^3$ stimmt damit sehr gut überein, kann aber nicht als vollgültiger Beweis angeführt werden, weil die sehr träge entstehende Verbindung $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ sich nicht völlig rein darstellen läßt und nach dem Debyeogramm immer noch etwa 10 % Ausgangsstoffe enthält. Für eine eindeutige Aufklärung und die vollständige Bestimmung auch der Kristallstruktur von $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ wären Einkristalle erforderlich, die hier nicht zu erhalten waren.

§ 9 Die Phase $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Die Verbindung $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ bildet sich im Gegensatz zu $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ebenso wie $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in kurzer Zeit und in einem schmalen Temperaturbereich. Dabei ist es gleichgültig, ob das erforderliche PbO in Form von $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ oder noch als $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ vorliegt, die verwandte, aber sehr träge entstehende Verbindung $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ist offenbar nicht als Vorstufe erforderlich.

Wird das stöchiometrische Pulvergemisch $\text{PbO} : 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ als Ausgangsmaterial verwendet, so ist nach zweistündiger Sinterung bei 800°C noch kein $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ nachzuweisen. Nach gleichlanger Sinterung bei 825°C ist das Gemisch dann aber schon zu etwa $\frac{3}{4}$ und nach 850°C vollständig in die Verbindung übergegangen. Ein Unterschied zwischen der roten und der schwarzen Modifikation des Fe_2O_3 ist bei der Bildung von $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ nicht festzustellen.

Von $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ist $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ äußerlich nicht zu unterscheiden, beide haben fast gleiche Farbe und Grobstruktur. Die Dichte von $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ist entsprechend dem geringeren PbO -Gehalt etwas kleiner, sie ergibt sich pyknometrisch zu $5,62 \text{ gr/cm}^3$, die Röntgendichte beträgt $5,69 \text{ gr/cm}^3$.

Bei Sintertemperaturen über 950°C treten merkliche Gewichtsverluste durch verdampfendes PbO auf, die in Abb. 5 graphisch dargestellt sind. Dieser Vorgang ist so zu erklären, daß mit steigenden Temperaturen eine zunehmende Dissoziation der Verbindung $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ in PbO und Fe_2O_3 eintritt. Da das PbO in diesem Temperaturbereich im Gegensatz zu $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_2O_3 eine relativ hohe Verdampfungsgeschwindigkeit besitzt und der Versuchsraum nicht abgeschlossen ist, kann es entweichen. Dadurch wird die Rückreaktion $\text{PbO} + 6 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ weitgehend unterbunden, der PbO -Gehalt der Probe nimmt ab.

Wäre der Versuchsraum abgeschlossen, so würde sich entsprechend dem Massenwirkungsgesetz in der Gasphase für jede Temperatur Gleichgewicht einstellen. Als kondensierte Phasen könnten daneben in dem betrachteten Temperaturbereich festes $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, festes Fe_2O_3 und flüssiges PbO mit gelöstem Fe_2O_3 (Schmelze)⁺

⁺) PbO schmilzt bei 884°C und siedet bei 1470°C .

auftreten. Die Anzahl der wirklich vorhandenen kondensierten Phasen ist aber durch das GIBBSsche Phasengesetz

$$K_o + 2 = Ph + F$$

mit K_o = Anzahl der Komponenten

= Anzahl der beteiligten Molekelarten vermindert um die Zahl der zwischen ihnen bestehenden einschränkenden Gleichungen

Ph = Anzahl der vorhandenen Phasen

F = Zahl der Freiheitsgrade

festgelegt:

An der Reaktion sind die drei Molekelarten $PbO \cdot 6Fe_2O_3$, PbO und Fe_2O_3 beteiligt. Als einschränkende Gleichung besteht nur das Massenwirkungsgesetz in der Gasphase, so daß also die Zahl der Komponenten $3 - 1 = 2$ beträgt. Wird für die Änderung der Temperatur ein Freiheitsgrad reserviert, so können in dem betrachteten System neben der Gasphase jeweils nur zwei kondensierte Phasen vorhanden sein, aus dem Phasengesetz ist aber nicht zu entnehmen, welche dies sein werden.

Im vorliegenden Fall wird von der Dissoziation des $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ in PbO und Fe_2O_3 ausgegangen. Es ist also zunächst festes $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ mit Sicherheit vorhanden. Dann kann als weitere kondensierte Phase nur noch Schmelze oder festes Fe_2O_3 auftreten.

Nach dem GIBBSschen Phasengesetz ist für eine bestimmte Temperatur $T = T_o$ auch ein Nebeneinanderbestehen aller drei kondensierten Phasen möglich. Gibt es eine solche Temperatur, so ist durch sie eine Phasengrenze festgelegt, wird sie überschritten, so muß das feste $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ verschwinden und nur festes Fe_2O_3 und Schmelze dürfen noch vorhanden sein.

Im Fall des nicht abgeschlossenen Versuchsraumes, wie er beim Sintern der Probekörper gegeben ist, wird die Menge des jeweils während der zweistündigen Sinterdauer verdampften PbO von der Dissoziationsgeschwindigkeit des $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ und von der Porösität der Oberflächenschicht abhängen, durch die das entstandene PbO hindurchdiffundieren muß.

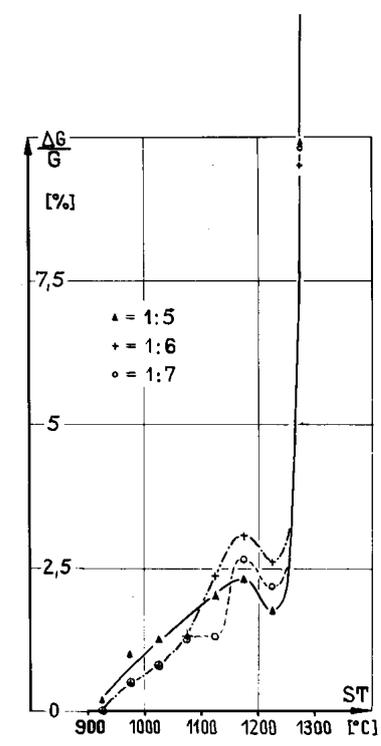
Die Dissoziationskonstante k ändert sich mit der Temperatur T in erster Näherung nach der von ARRHENIUS angegebenen Gleichung

$$(1) \quad \log k = A - \frac{B}{T} \quad (A, B = \text{Konstanten})$$

Bei gleichbleibender Porösität der Probekörper wäre die verdampfte PbO-Menge etwa der Dissoziationskonstanten proportional und würde mit der Temperatur nach (1) stark anwachsen.

Die Porösität der Proben wird besonders bei höheren Sinterertemperaturen stark verringert. Infolgedessen kann das durch Dissoziation freigewordene PbO die Probekörper nicht mehr so leicht verlassen, die nach Gleichung (1) zu erwartende Zunahme der verdampfenden PbO-Menge wird abgebremst.

Abb.5
Relative Gewichtsverluste durch verdampfendes PbO in Abhängigkeit von der Sintertemperatur ST.



Dieser Sachverhalt ist in Abb.5 sehr gut zu verfolgen. Dargestellt ist der relative Gewichtsverlust für die Molverhältnisse PbO : Fe O = 1:5, 1:6, 1:7 in Abhängigkeit von der Sintertemperatur. Die Probe 1:5 hat einen geringen PbO-Überschuß und deshalb bei niedrigeren Temperaturen zunächst höhere Gewichtsverluste. Durch den (in diesem Temperaturbereich flüssigen) PbO-Überschuß wird aber auch das Zusammensintern der Teilchen gefördert, so daß die Porösität stärker abnimmt als bei den beiden anderen Proben. Sobald der PbO-Überschuß aus der Oberflächenschicht verdampft ist, hat 1:5 geringere Gewichtsverluste als 1:6 und 1:7.

Bei allen Molverhältnissen nimmt die verdampfte PbO-Menge mit der Temperatur zunächst zu. Als dann aber bei 1200°C durch verstärktes Zusammensintern die Porösität der Proben stärker abnimmt, gehen die Gewichtsverluste trotz (1) zurück.

Obwohl der weitere Anstieg der Temperatur ein zunehmendes Zusammenbacken der Teilchen zur Folge haben sollte, steigt oberhalb 1250°C die verdampfte PbO-Menge plötzlich steil an, der PbO-Verlust greift auf das Innere der Proben über und nach zwei-stündiger Sinterung bei 1300°C ist schließlich alles PbO aus den Proben verschwunden.

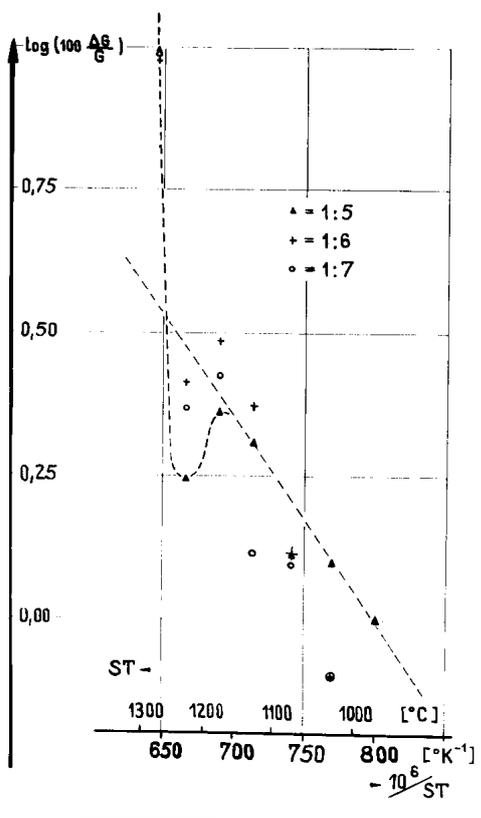


Abb.6
Logarithmen der relativen Gewichtsverluste in Abhängigkeit von der reziproken Sintertemperatur ST.

In Abb.6 sind die Logarithmen der relativen Gewichtsverluste in Abhängigkeit von der reziproken Sintertemperatur eingetragen. Nach Gleichung (1) sollten sich die Gewichtsverluste in diesem Diagramm als Gerade darstellen lassen. Wegen der unterschiedlichen Porösität der Proben ist das aber nur in sehr grober Näherung möglich. Immerhin läßt die Darstellung erkennen, daß der plötzliche Anstieg der PbO-Verluste oberhalb 1250°C kaum ohne die Annahme einer Änderung des Verdampfungsmechanismus zu erklären sein wird.

Die Ursachen für den plötzlichen Anstieg der PBO-Verluste bei Temperaturen oberhalb 1250°C konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht ermittelt werden. Es sind aber von KOHLMAYER⁶⁾ eingehende Untersuchungen des Systems $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ bei hohen Temperaturen durchgeführt worden, die das Vorhandensein einer Phasengrenze als möglich erscheinen lassen: In der Schmelzkurve des von ihm nach thermischen Analysen erhaltenen Zustandsdiagramms, die in Abb.7 (§ 10) gestrichelt eingezeichnet ist, tritt bei 1250°C ein Knick auf. Außerdem hat er in den Abkühlungskurven in diesem Temperaturbereich Haltepunkte gefunden, die ebenfalls auf eine Phasengrenze hindeuten. Es besteht die Möglichkeit, daß die Verbindung $\text{PbO.6Fe}_2\text{O}_3$ oberhalb 1250°C vollständig dissoziiert, doch sind die bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse für eine Entscheidung nicht ausreichend.

Die Kristallstruktur der Verbindung $\text{PbO.6Fe}_2\text{O}_3$ ist von ADELSKÖLD¹⁾ an Einkristallen des Minerals Magnetoplumbit (Raumgruppe) und an künstlich dargestelltem polykristallinem Material (Gitterkonstanten) vollständig bestimmt worden, die von ihm gefundene Anordnung der Atome in der Elementarzelle zeigt Abb.4 (§ 8). In der dritten Spalte der Tab.2 sind die aus den Gitterkonstanten errechneten Glanzwinkel und die von ADELSKÖLD berechneten relativen Intensitäten mit den hier erhaltenen Meßwerten verglichen. Für die Winkel ergibt sich dabei eine sehr gute Übereinstimmung, die gefundenen Intensitäten weichen zum Teil etwas von den berechneten ab.

§ 10 Übersichtsdiagramme.

KOHLMAYER⁶⁾ hat thermische Analysen des Systems $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ durchgeführt und daraus ein Zustandsdiagramm erhalten, das den jeweils vorhandenen Aggregatzustand angibt. Dabei unterscheidet er zwischen fest, zähe oder körnig, gelatinös und flüssig. Das Diagramm ist in Abb.7 gestrichelt eingezeichnet. Über die Zusammensetzungen der aus PbO und Fe_2O_3 entstehenden Verbindungen und über ihre Bildungstemperaturen und Existenzgebiete sind aus den Erhitzungs- und Abkühlungskurven keine genauen Angaben zu erhalten. KOHLMAYER schließt aus seinen Untersuchungen, daß alle im System $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ möglichen Verbindungen unter Zersetzung schmelzen. Diese Annahme wird durch die hier erhaltenen Versuchsergebnisse voll bestätigt.

Für die vorliegende Arbeit sind die Aggregatzustände bei höheren Temperaturen von geringerem Interesse. Es wird auch nicht danach gefragt, welcher Zustand einem Gemisch bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht zukommt. Aus Pulvermischungen von PbO und Fe_2O_3 werden Probekörper gepreßt und bei Temperaturen der Größenordnung 1000°C einige Stunden gesintert. Röntgenographische Untersuchungen sollen dann klären, welche Kristallarten in den erkalteten Proben vorhanden sind und wie die kristalline Zusammensetzung von dem Molverhältnis des Ausgangsgemisches und der Sintertemperatur abhängt.

Der Vollständigkeit halber ist jedoch auch hier versucht worden, aus den Untersuchungsergebnissen durch Schätzung und Überlegung zu einem Zustandsdiagramm zu kommen, das für den Bereich des festen Aggregatzustandes die in einem Gemisch von PbO und Fe_2O_3 im Falle des thermischen Gleichgewichtes vorhandenen Kristallarten in Abhängigkeit von Temperatur und Molverhältnis angibt. Dieses geschätzte Zustandsdiagramm gilt allerdings nur mit gewissen Einschränkungen:

Ebenso wie in Gemischen reiner Metalle schon bei niedrigen Temperaturen Reaktionen mit sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten ablaufen, können auch im vorliegenden Falle bei niedrigen Temperaturen unter 650°C Ferritbildungen vorkommen, die aber wegen ihres langsamen Ablaufs nicht beobachtet werden. Deshalb sind für das Gebiet unterhalb 650°C keine sicheren Angaben möglich.

Alle gefundenen Bleiferrite, die bei höheren Temperaturen gebildet worden sind, zerfallen beim Abkühlen nicht oder zumindest so langsam, daß davon nichts zu bemerken ist. Das Diagramm gilt somit nur in Richtung steigender Temperaturen. Außerdem muß aber auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß bei höheren Temperaturen weitere Ferrite auftreten, die beim Erkalten wieder zerfallen und sich so der Beobachtung entziehen.

In Abb.7 ist zunächst das Übersichtsdiagramm dargestellt, das direkt durch röntgenographische Untersuchung der zweistündig gesinterten Preßkörper erhalten wird; Abb.8 zeigt die geschätzte Zusammensetzung der Proben für den Fall des Gleichgewichtes. In beide Diagramme ist das von KOHLMAYER ermittelte Zustandsdiagramm gestrichelt eingezeichnet.

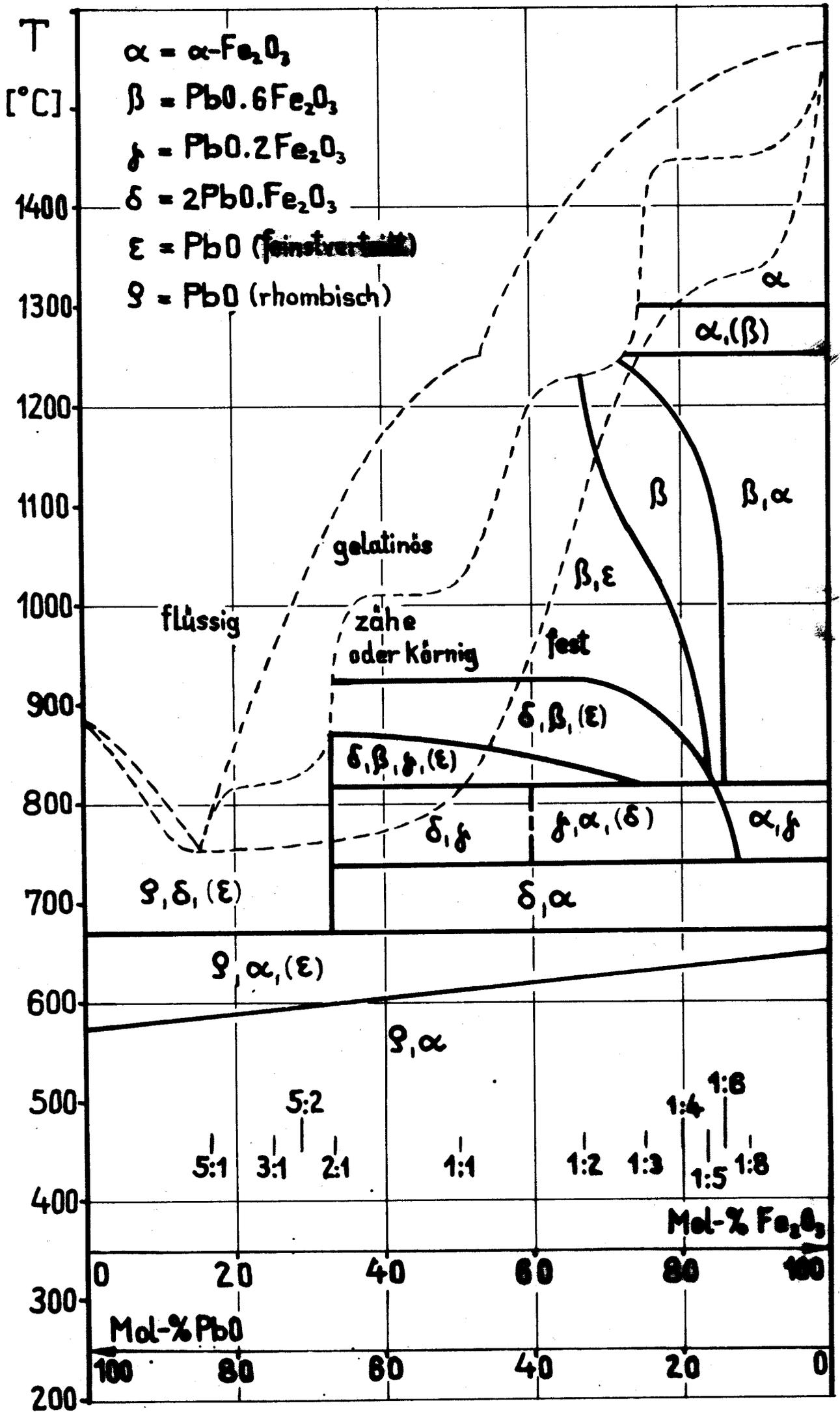
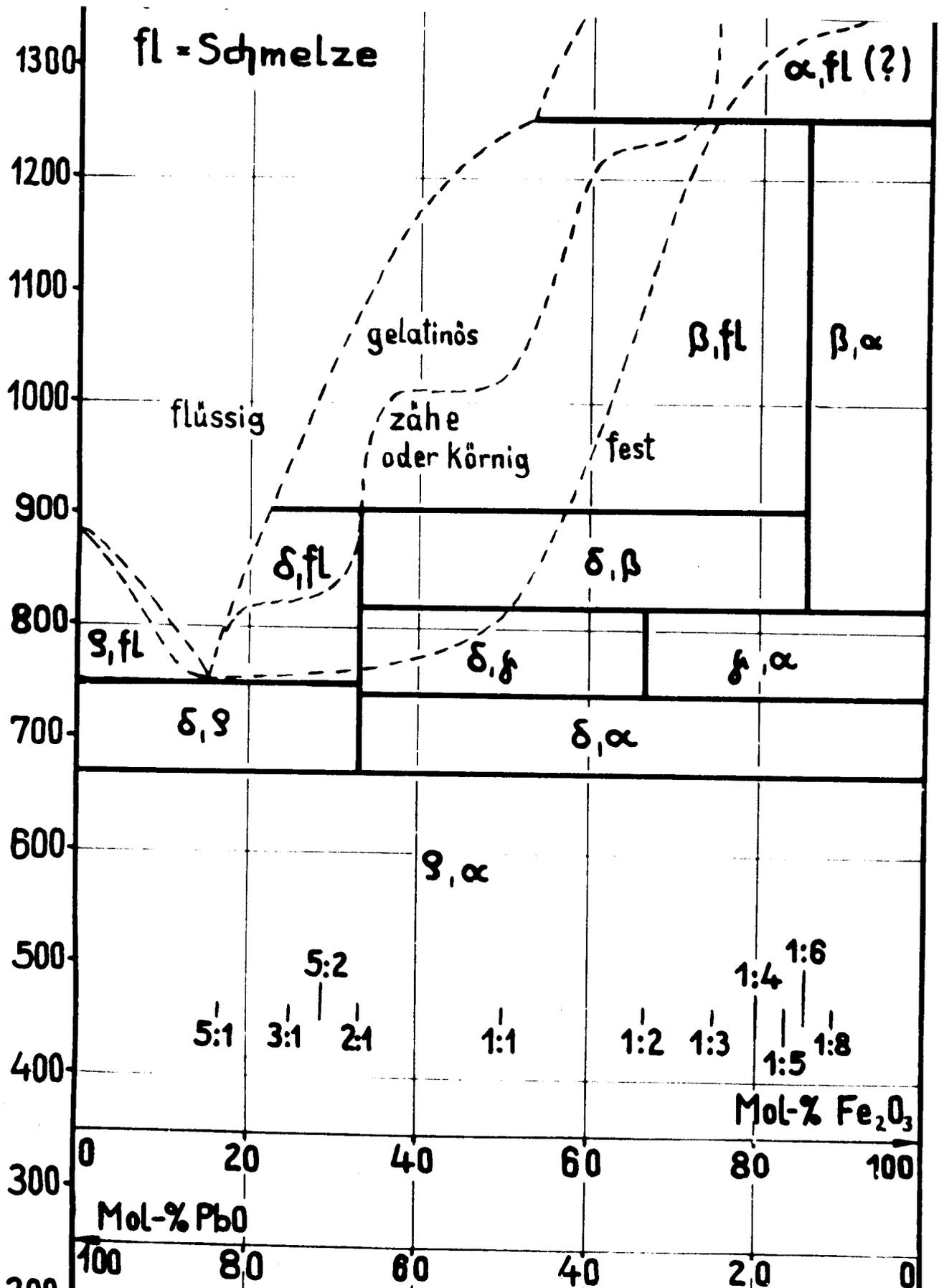
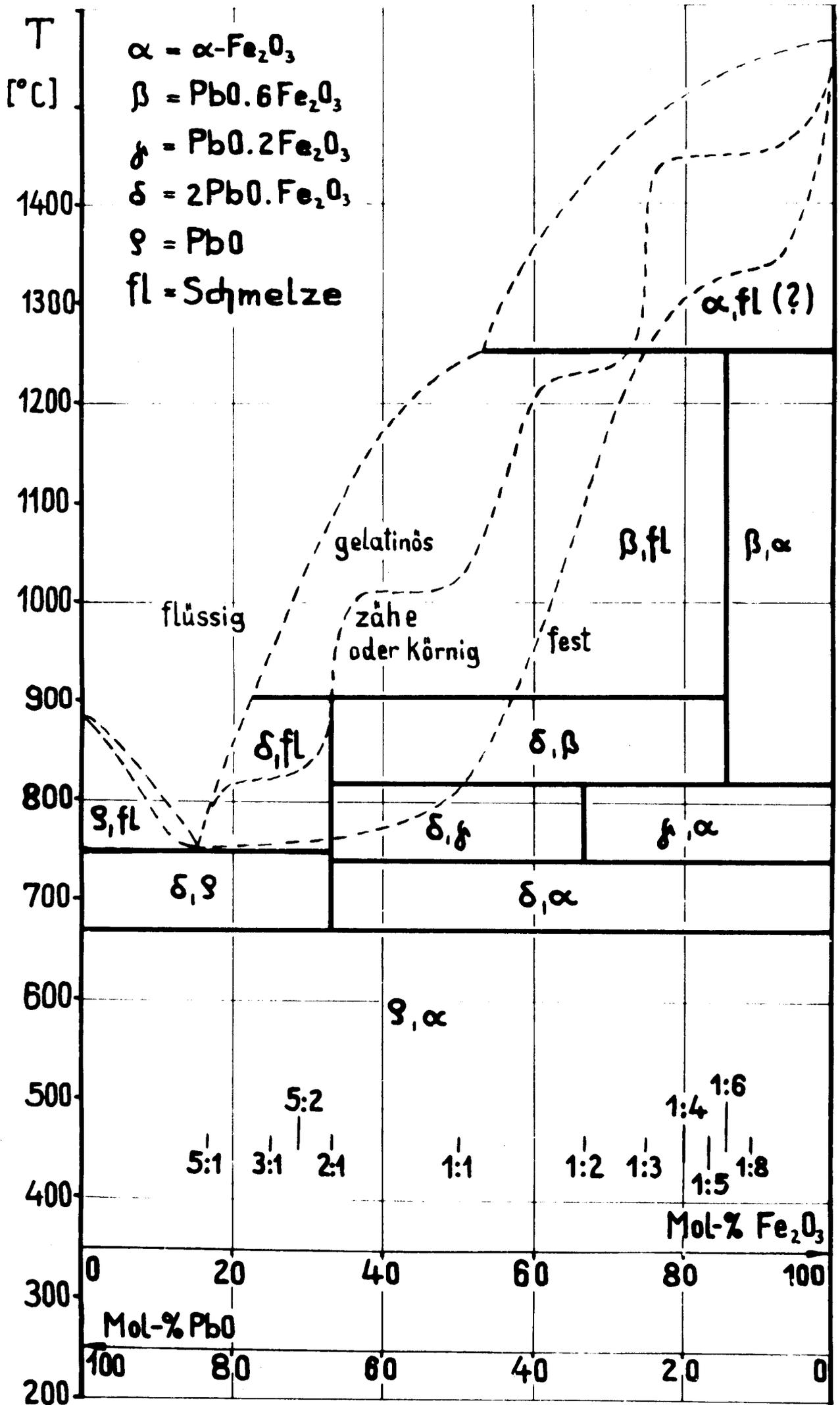


Abb.8 Geschätzter Gleichgewichtszustand von PbO-Fe₂O₃-Gemischen in Abhängigkeit von der Temperatur T.





Schon nach Temperaturen um 600°C sind in den Probekörpern Spuren von "feinstverteiltem" PbO nachzuweisen. Da es sich dabei zweifellos nicht um einen Gleichgewichtszustand handelt, bleibt "feinstverteiltes" PbO in Abb.8 unberücksichtigt.

Zwischen 665 und 675°C ⁺) bildet sich die Verbindung $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, die Umsetzung ist nach zweistündiger Sinterung bei 675°C unabhängig vom Molverhältnis des Ausgangsgemisches praktisch abgeschlossen. In den Proben befindet sich dann neben $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ nur die jeweils überschüssig vorhandene Phase.

Bei etwa 900°C zerfällt $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in PbO und $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ und ist oberhalb 925°C nicht mehr nachzuweisen. Ist aber in den Proben überschüssiges Fe_2O_3 vorhanden, so bildet sich bei etwa 750°C aus $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_2O_3 die Verbindung $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ und bei 825°C aus $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_2O_3 oder auch direkt aus $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_2O_3 $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. Im Übergangsbereich von $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ nach $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ wird in den Proben auch "feinstverteiltes" PbO nachgewiesen, das aber bei Erhöhung der Sintertemperatur oder auch der Sinterdauer mit dem entstandenen $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ reagiert und in $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ übergeht. Im Gleichgewicht wird demnach neben Fe_2O_3 oder den jeweils vorhandenen Fe_2O_3 -reicheren Ferriten zwischen 675 und 900°C nur $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und oberhalb 925°C nur PbO auftreten.

Die Verbindung $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ hat ihr Existenzgebiet bei Temperaturen zwischen 750 und 825°C, sie ist beständig neben $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ und Fe_2O_3 , nicht aber neben PbO, durch das sie in $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ übergeführt wird. Die Bildung von $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ verläuft so träge, daß in keinem Falle eine vollständige Umsetzung erreicht wird, nach zwei Stunden ist im gesamten zulässigen Temperaturbereich bestenfalls erst die Hälfte des umsetzbaren Materials in die neue Verbindung übergegangen. Durch wiederholtes Mahlen und Sintern der Proben ist jedoch auch hier eine wenigstens angenähert abgeschlossene Verbindungsbildung erreichbar, so daß die angegebene Zusammensetzung der Verbindung und das geschätzte thermische Gleichgewicht in Abb.8 als weitgehend gesichert gelten können.

$\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ geht bei Fe_2O_3 -Überschuß zwischen 815 und 825°C in $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ über, zerfällt aber auch bei Überschuß von 2PbO .

⁺) Fußnote § 7, Seite 8.

Fe_2O_3 über 825°C in $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Dieser Zerfall verläuft bei hohem $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Überschuß langsam, so daß nach zwei-stündiger Sinterung noch bis zu 875°C geringe Mengen $\text{PbO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ nachgewiesen werden können, die aber bei Verlängerung der Sinterzeit abnehmen. Im Gleichgewicht dürfte demnach oberhalb 825°C $\text{PbO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ nicht mehr zu erwarten sein.

$\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ existiert zwischen 825 und 900°C neben überschüssig vorhandenem $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ oder Fe_2O_3 und oberhalb 925 bis 1250°C neben PbO (bzw. Schmelze) oder Fe_2O_3 . Überschüssiges Fe_2O_3 ist in den Debyeogrammen stets deutlich zu erkennen, dagegen kann überschüssiges PbO bzw. $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ bei oberflächlicher Betrachtung leicht übersehen werden. Die Reflexe von $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ sind neben hoher AllgemEinstreuung von relativ geringer Intensität, die weitaus stärkste Doppellinie ($220/204$) fällt mit dem stärksten Reflex (107) des $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ zusammen. PbO tritt in "feinstverteilter" Form auf und macht sich überhaupt nur durch einen breiten Halo geringer Intensität bemerkbar. Nach Kenntnis dieses Sachverhaltes sind jedoch in den meisten Fällen bei genauer Betrachtung der Debyeogramme auch geringere Mengen von überschüssig vorhandenem PbO oder $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ teilweise bis herab zu 5% noch deutlich zu identifizieren.

Nach höheren Sintertemperaturen entzieht sich überschüssiges PbO in einem ziemlich großen Bereich der röntgenographischen Beobachtung, obwohl es nach Kontrolle der Verdampfungsverluste noch in ausreichender Menge vorhanden sein muß. Änderungen der relativen Intensitäten oder auch der Gitterkonstanten des $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, die auf einen zusätzlichen Einbau von PbO in das $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gitter hindeuten könnten, sind nicht zu beobachten. Es wird deshalb angenommen, daß sich das (beim Sintern flüssige) PbO vorwiegend in dünnen Schichten zwischen den Kristalliten befindet und so der röntgenographischen Beobachtung entgeht.

Beispielsweise darf nach WENT, RATHENAU, GORTER und VAN OOSTERHOUT ²⁾ der Durchmesser der $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kristallite 10^{-4} cm nicht überschreiten, wenn gute Dauermagneteigenschaften erhalten bleiben sollen. Für das Molverhältnis $1:4$ würde die überschüssige PbO -Menge dann gerade ausreichen, um jeden dieser Kristallite mit einer 20 \AA (= 7 Atomlagen) dicken Schicht zu bedecken. Davon wäre aber röntgenographisch neben dem linienreichen $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ sicherlich kaum etwas zu bemerken.

Bei Temperaturen oberhalb 1150°C beginnt PbO aus oberflächennahen Schichten stärker zu verdampfen, obwohl im Innern noch PbO-Überschuß vorhanden sein kann. Da wegen der großen Härte der Proben in diesem Gebiet eine Abtragung der Oberfläche schwierig wird, sind die röntgenographischen Untersuchungen an pulverisiertem Material durchgeführt worden. So kommt es, daß trotz PbO-Überschuß auch Fe_2O_3 gefunden wird.

Die Verdampfung des PbO steigt bei 1250°C sehr stark an (§ 9, Abb. 5, 6), nach zweistündiger Sinterung bei 1275°C sind in der gesamten Probenmasse größere Mengen Fe_2O_3 vorhanden, nach Temperaturen über 1300°C ist schließlich alles PbO aus den Proben verschwunden. Dieser plötzliche Anstieg der PbO-Verluste ist bereits in § 9 auf eine möglicherweise eintretende vollständige Dissoziation des $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ zurückgeführt worden.

Für den Fall des thermischen Gleichgewichtes ist ein abgeschlossener Versuchsraum anzunehmen, in dem ein Wegdampfen der Reaktionspartner unterbleibt. Es wird also bis zur Zerfallstemperatur des $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ neben diesem stets die überschüssige Phase und nach dem Zerfall nur noch Fe_2O_3 und PbO kondensiert vorhanden sein. Da aber nicht sicher ist, ob $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ oberhalb 1250°C wirklich zerfällt, sind die entsprechenden Angaben in Abb. 8 mit einem Fragezeichen versehen worden.

§ 11 Auswertung der Versuchsergebnisse.

Mit den röntgenographischen Untersuchungsergebnissen sind nun die eingangs gestellten Fragen wie folgt zu beantworten:

Eine zweite Verbindung mit guten Dauermagneteigenschaften ist neben $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ in den erkalteten Preßkörpern nicht nachzuweisen ($2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ist unmagnetisch). Das überschüssige PbO tritt neben $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ entweder in der Verbindung $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ oder in "feinstverteilter" Form auf. Es kann bei oberflächlicher Betrachtung wegen der geringen Intensität der zugehörigen Reflexe neben dem linienreichen $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ leicht übersehen werden. Auch ergeben sich Hinweise dafür, daß PbO und $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ vorwiegend als dünne Schichten zwischen den $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kristalliten angeordnet sind und so der röntgenographischen Beobachtung teilweise entgehen.

Ein Einbau von überschüssigem PbO in das $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gitter kann im Existenzgebiet des $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden, weil keine Änderungen der Intensitätsverhältnisse und der Gitterkonstanten festzustellen sind und weil die Verbindung $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, bei der offenbar ein solcher Einbau vollzogen ist, in den entsprechenden Temperaturbereichen stets in $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ und PbO oder $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ zerfällt.

PbO-reichere Ferrite können somit die Verschiebung der magnetischen Bestwerte nach dem Molverhältnis 1:4 nicht verursachen. Da von allen nachgewiesenen Bestandteilen der Probekörper nur die Verbindung $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ gute Dauermagneteigenschaften besitzt, bleibt zu klären, auf welche Weise überschüssig vorhandenes PbO eine Verbesserung dieser Eigenschaften bewirkt.

II. Die magnetischen Eigenschaften gesinterter Preßkörper des Systems PbO-Fe₂O₃.

§ 12 Vorversuche und Zielsetzung.

2PbO.Fe₂O₃ ist ebenso wie PbO und α -Fe₂O₃ unmagnetisch. Die Sättigungsmagnetisierung $4\pi I_s$ der Übergangsverbindung PbO.2Fe₂O₃ beträgt nur etwa 250 Gß, die Remanenz ungefähr 100 Gß, ihre Koerzitivkraft ist kleiner als 100 Oe und nicht genau meßbar[†]). Gute Dauermagneteigenschaften hat von allen im System PbO-Fe₂O₃ röntgenographisch nachgewiesenen Kristallarten nur die Verbindung PbO.6Fe₂O₃. Demnach sind die magnetischen Eigenschaften gesinterter Preßkörper dieses Systems allein auf PbO.6Fe₂O₃ zurückzuführen, und es bleibt zu klären, aus welchem Grunde die magnetischen Bestwerte nicht bei dem Molverhältnis 1:6, sondern bei 1:4 auftreten.

Die röntgenographischen Untersuchungen haben ergeben, daß überschüssiges PbO in der Verbindung 2PbO.Fe₂O₃ oder "feinstverteilt" (§ 6) vorliegt und wahrscheinlich in dünnen Schichten zwischen den PbO.6Fe₂O₃-Kristalliten angeordnet ist. Für diese Annahme spricht auch eine andere Beobachtung:

Preßkörper, die gegenüber PbO.6Fe₂O₃ einen PbO-Überschuß enthalten, verlieren beim Sintern wesentlich mehr an Volumen als die reine Verbindung, deren Kristallite offenbar recht sperrig miteinander verfilzt sind. Befindet sich zwischen solchen Kristalliten eine benetzende Flüssigkeit (PbO und 2PbO.Fe₂O₃ sind über 884°C flüssig!), so ist zu erwarten, daß durch deren Oberflächenspannungskräfte und Schmierwirkung ein Zusammensinken des Gefüges bewirkt wird, so wie es auch tatsächlich eintritt.

[†]) $4\pi I$ ist nur bis auf ± 100 Gß genau meßbar, entsprechend ist die Stelle des Nulldurchganges $4\pi I = 0$ bei der kleinen Remanenz von ungefähr 100 Gß sehr unsicher (Ausführliche Fehlerangaben zur Meßanordnung in § 15).

Für Oxydmagnete der Zusammensetzung $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ sind nur dann größere Koerzitivkräfte und damit gute Dauermagneteigenschaften zu erwarten, wenn entsprechend der Néel'schen Theorie die Teilchenabmessungen so klein bleiben, daß Blochwände noch nicht in nennenswertem Umfang entstehen können und eine Ummagnetisierung somit vorwiegend durch Drehprozesse bewirkt wird. Der kritische Teilchendurchmesser, unter dem ohne äußeres Feld keine Wand gebildet werden kann, liegt nach WENT, RATHENAU, GORTER und VAN OOSTERHOUT²⁾ für $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ bei 10^{-4} cm. Da das Ba-Ion die magnetischen Eigenschaften nur durch seine Stellung im Kristallgitter beeinflusst, ist für $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ der gleiche Wert zu erwarten.

Es wäre nun denkbar, daß überschüssiges PbO bzw. $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ zwischen den $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kristalliten ein Zusammenwachsen dieser kleinsten Teilchen zu größeren Komplexen verhindert. Dann wären für Proben mit PbO-Überschuß höhere Koerzitivkräfte und damit bessere Dauermagneteigenschaften zu erwarten als für die reine Verbindung.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß durch besseres Zusammensinken des Gefüges infolge der beim Sintern flüssigen Zwischenschichten eine größere Menge des allein wirksamen $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ im Volumen untergebracht wird als ohne diese Beimengungen. In diesem Falle müßte sich der Sättigungswert des magnetischen Momentes je Masseneinheit $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ für alle Proben gleich groß ergeben, denn die Sättigungsmagnetisierung ist unabhängig von der Teilchengröße allein der Raumerfüllung des magnetisch wirksamen Stoffes proportional.

Für eine einwandfreie Aufklärung des Problems wird es nach diesen Überlegungen erforderlich sein, nicht nur die magnetischen Eigenschaften der Probekörper zu messen, sondern auch ihre Raumgewichte (= Gewicht bzw. Masse des porösen Materials pro Volumeneinheit) und insbesondere die jeweils in der Volumeneinheit enthaltenen $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Mengen möglichst genau zu bestimmen.

A. Arbeitsverfahren.

§ 13 Herstellung der Probekörper.

Die magnetischen Eigenschaften der zu untersuchenden Preßkörper hängen weitgehend auch von ihrer Vorbehandlung ab. Deshalb werden alle Proben einer Versuchsreihe unter den gleichen Bedingungen hergestellt und unterscheiden sich nur durch ihre Zusammensetzung und Endsintertemperatur.

Beim ersten Erwärmen entsteht oberhalb 670°C zunächst verbunden mit erheblicher Volumenzunahme ein Gemisch $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, aus dem erst über 825°C unter Schrumpfung die magnetisch wirksame Phase $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ gebildet wird. Diese Volumenänderungen der Preßkörper führen zu Rißbildungen, die bei den röntgenographischen Untersuchungen nicht störten. Die magnetischen Messungen würden jedoch durch solche unkontrollierbaren Luftspalte wesentlich verfälscht werden, so daß jetzt auf eine einwandfreie Beschaffenheit der Proben zu achten ist.

Die erforderlichen Pulvergemische werden aus den gleichen Ausgangsstoffen ebenso hergestellt wie für die röntgenographischen Untersuchungen (§ 3), ihre weitere Behandlung ist jedoch dem veränderten Verwendungszweck angepaßt. Da die Preßkörper nach dem ersten Sintern wegen der enthaltenen Risse für magnetische Messungen ohnehin nicht verwendbar wären und das Verpressen des ungesinterten Pulvergemisches einige Schwierigkeiten bereitet, wird die erste Sinterung in großen Pythagorastiegeln durchgeführt, in die das Pulver fest eingedrückt worden ist. Dabei beträgt die Sintertemperatur 875°C und die Sinterdauer 7 Std., so daß auch für PbO-reichere Gemische die größtmögliche Umsetzung in $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ sicher erfolgt. Nach dem Erkalten wird die Oberfläche des fest zusammengebackenen Reaktionsproduktes sauber abgetragen, um eventuelle Verunreinigungen der Proben durch das Tiegelmateriale zu unterbinden. Anschließend werden die erhaltenen Stücke im Mörser zu Pulver zerkleinert.

Aus vorgesintertem Pulver gepreßte Tabletten zerbröckeln sehr leicht. Deshalb wird Vaseline als Bindemittel zugesetzt, und zwar so wenig wie möglich, um eine größtmögliche Dichte der Preßkörper zu erreichen. Erforderlich sind im allgemeinen etwa 6 gr Binde-

mittel auf je 100 gr Pulver, alle Mischungen einer Versuchsreihe erhaltenden gleichen Zusatz. Die Vaseline wird in der zehnfachen Menge Benzol gelöst und unter das Pulver gemischt, vor dem Pressen wird das Benzol bei 80 bis 100°C entfernt.

Mit einem Druck von 5 000 kp/cm² werden aus den so vorbereiteten Pulvermischungen Tabletten von 20 cm Ø und 10 bis 12 cm Höhe gepreßt, nachfolgend wird das Bindemittel bei 350°C langsam verdampft. Da in Proben ohne PbO-Überschuß auch nach diesen Vorbereitungen bei höheren Sintertemperaturen noch Risse entstehen können, werden alle Preßkörper nochmals einige Stunden bei 875°C geglüht, nach Abkühlung zerkleinert und dem ganzen Arbeitsgang noch einmal unterworfen.

Nachdem die zum zweitenmal gepreßten Probekörper durch zwei-stündiges Glühen bei 800°C weiter verfestigt und von anhaftenden Bindemittelresten befreit sind, werden sie durch Einritzen von Ziffern gekennzeichnet und zu Probensätzen zusammengefaßt, die von jeder Mischung je einen Preßkörper enthalten. Der erste Probensatz wird bei 875°C fertiggesintert, für die übrigen erhöht sich die Sintertemperatur von Probensatz zu Probensatz um je 50°C bis auf 1275°C, außerdem wird bei 900 und 950°C je eine Sinterung zusätzlich durchgeführt. Die Sinterdauer ist für alle Probensätze einer Versuchsreihe gleich und beträgt im allgemeinen 2 Stunden.

§ 14 Raumgewicht- und Raumerfüllungsbestimmungen.

Die Masse des porösen Materials pro Volumeneinheit wird zur Unterscheidung von der Dichte des porenfreien Materials "Raumgewicht" genannt. Es wird aus Gewicht, Durchmesser und Höhe der fertiggesinterten Preßkörper errechnet. Kontrollwägungen vor und nach dem Sintern ergeben die durch verdampfendes PbO entstehenden Gewichtsverluste und damit die im Endzustand wirklich vorhandene Zusammensetzung der Preßkörper. Röntgenographisch wird festgestellt, ob das überschüssige PbO gebunden als $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ oder "feinstverteilt" vorliegt. Mit allen diesen Untersuchungsergebnissen ist dann die in der Volumeneinheit vorhandene Menge $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, also die "Raumerfüllung" durch $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ relativ leicht und ziemlich genau zu ermitteln. Zur Verdeutlichung seien hierzu einige Rechenbeispiele angegeben:

Ein Preßkörper der Zusammensetzung $\text{PbO}:4\text{Fe}_2\text{O}_3$ im Gewicht von 10,00 gr enthält

$$\begin{aligned} & 2,59 \text{ gr PbO} && + 7,41 \text{ gr Fe}_2\text{O}_3 \\ = & 1,28 \text{ gr } (2 \text{ PbO} + \text{Fe}_2\text{O}_3) && + 8,72 \text{ gr } (\text{PbO} + 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3) \\ = & 0,86 \text{ gr PbO} && + 9,14 \text{ gr } (\text{PbO} + 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3) \end{aligned}$$

Bei Sinterung unter 900°C sind die PbO -Verluste vernachlässigbar klein. Dann sind im Endprodukt etwa 8,72 gr $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ neben 1,28 gr $2\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ enthalten. Das Volumen des Preßkörpers werde ausgemessen zu $2,52 \text{ cm}^3$. Dann ist die Raumerfüllung durch $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

$$R_6 = \frac{8,72}{2,52} = 3,46 \text{ gr/cm}^3,$$

während das Raumgewicht

$$R = \frac{10,00}{2,52} = 3,97 \text{ gr/cm}^3 \text{ beträgt.}$$

Wird die Sinterung bei Temperaturen über 900°C durchgeführt, so befindet sich in den erhaltenen Preßkörpern neben $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ nur PbO . Solange der Gewichtsverlust der Probe durch verdampfen des PbO so klein bleibt, daß noch kein freies Fe_2O_3 auftritt, sind im Endprodukt stets 9,14 gr $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ enthalten. Das Volumen wird ausgemessen und die Raumerfüllung durch $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ wie oben errechnet.

Sobald bei höheren Sintertemperaturen freies Fe_2O_3 in den Proben auftritt, nehmen auch die Dauermagneteigenschaften so stark ab, daß genaue Meßergebnisse nicht mehr interessieren.

Etwas anders gestaltet sich die Rechnung, wenn kein überschüssiges PbO vorhanden ist. Z.Bsp. enthält eine 10,00 gr schwere Probe der Zusammensetzung $\text{PbO}:8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1,485 gr PbO und 8,515 gr Fe_2O_3 . Wird diese Probe bei einer Temperatur über 900°C fertiggesintert und tritt dabei ein PbO -Verlust von 0,235 gr auf, so sind im Endprodukt noch 1,25 gr PbO enthalten, die für die Bildung von 6,61 gr $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ausreichen. Ergibt die Messung ein Volumen von $2,90 \text{ cm}^3$, so ist die Raumerfüllung durch $\text{PbO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

$$R_6 = \frac{6,61}{2,90} = 2,28 \text{ gr/cm}^3,$$

das Raumgewicht errechnet sich dagegen zu

$$R = \frac{9,765}{2,90} = 3,37 \text{ gr/cm}^3.$$

§ 15 Magnetische Untersuchung der Probekörper.

Die magnetischen Messungen werden am Magnetstahlprüfer der Firma A E G, Berlin-Reinickendorf, durchgeführt. An jeder einzelnen Probe wird die Entmagnetisierungskurve und die Sättigungsmagnetisierung (mit später zu erörternden Einschränkungen) gemessen. Für einige Proben wird darüberhinaus die vollständige Hystereseschleife aufgenommen.

Die Entmagnetisierungskurve kann ohne weitere Hilfsmittel mit dem Magnetstahlprüfer allein gemessen werden. Der Entmagnetisierungsfaktor N wird über die äußeren Abmessungen der Probe am Gerät eingestellt. Abgelesen wird dann die effektive Feldstärke

$$H = H_a - H_e \quad \left| \begin{array}{l} H_a = \text{angelegtes äußeres Feld} \\ H_e = NI = \text{entmagnetisierendes Feld} \end{array} \right.$$

und die jeweils vorhandene Magnetisierung $4\pi I$. Dabei sind nach Angabe der Herstellerfirma Meßfehler möglich, die für H und $4\pi I$ je 2-3 % vom Meßwert bzw. 1 % vom Meßbereich betragen können. Die kleinsten Meßbereiche sind für H 1 Oe und für $4\pi I$ 10 000 Gs.

Der aus den äußeren Abmessungen der Probe ermittelte Entmagnetisierungsfaktor N gilt an sich nur für massives Material, in dem der magnetische Fluß nicht unterbrochen wird. In den hier untersuchten gesinterten Proben sind aber zweifellos Poren und Einschlüsse unmagnetischen Materials vorhanden, die sich auf zweierlei Art auswirken können:

1) Wird der magnetische Fluß nicht oder nicht merklich unterbrochen, so wirken die Poren und Einschlüsse nur querschnittsvergrößernd, eine Umrechnung der Magnetisierungskurve auf die Dichte des porenfreien Materials nach der Umrechnungsformel

$$(4\pi I)_{\text{porenfrei}} = \frac{\rho}{R} (4\pi I)_{\text{gemessen}} \quad \left| \begin{array}{l} \rho = \text{Dichte} \\ R = \text{Raumgewicht} \end{array} \right.$$

führt dann für alle Proben mit etwa gleichen Koerzitivkräften (Korngrößen) auf fast gleiche Werte insbesondere auch der Remanenz.

2) Unterbrechen die Poren und Einschlüsse den magnetischen Fluß, so wirken sie in ihrer Gesamtheit wie ein Luftspalt senkrecht zum angelegten Feld. Dadurch tritt eine zusätzliche innere Entmagnetisierung auf, die in dem für kompaktes Material geltenden

Entmagnetisierungsfaktor N nicht enthalten ist. In diesem Falle würde also die Messung mit dem Magnetstahlprüfer nicht die gesicherte Entmagnetisierungskurve ergeben, insbesondere würde die Remanenz zu klein gefunden und auch nach Umrechnung auf die Dichte des porenfreien Materials entsprechend der Dicke des ersatzweise gedachten Luftspaltes zu klein bleiben.

Eine Überprüfung der Meßwerte ergibt, daß im vorliegenden Falle die erstgenannte Wirkung der Poren und Einschlüsse weit überwiegt, Entmagnetisierungskurven mit vergleichbaren Koerzitivkräften führen für Proben verschiedener Raumgewichte nach Umrechnung auf gleiche Raumerfüllung durch $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ stets zu fast gleichen Werten der Remanenz. Für die Werte der Magnetisierung im Bereich hoher Magnetfelder kann dann ein zusätzlicher entmagnetisierender Einfluß der Poren und Einschlüsse weitgehend ausgeschlossen werden, denn in diesem Bereich wirkt sich die Scherung schwächer aus als im Bereich der Remanenz.

Bei höheren Feldstärken über 2 000 Oe, wie sie für die Messung der Sättigungsmagnetisierung erforderlich sind, ist die Magnetisierung $4\pi I$ nicht mehr genau meßbar, weil dann bereits Sättigungserscheinungen im Eisenjoch aufzutreten beginnen. Die Probe wird dann mit einer Spule von etwa 10 Windungen umwickelt, in den Magnetstahlprüfer eingelegt und ein hohes Feld H eingestellt. Bei Änderung des Magnetfeldes H (z.Bsp. Umkehrung der Feldrichtung) ändert sich der magnetische Fluß in der Probe und induziert in der umgebenden Spule einen Strom, der am angeschlossenen Flußmesser einen entsprechenden Ausschlag hervorruft. Daraus läßt sich die jeweilige Änderung der Magnetisierung $\Delta 4\pi I$ bei der Feldstärkenänderung ΔH und dem Probenquerschnitt F errechnen.

Kontrollmessungen mit einem ballistischen Galvanometer ergeben, daß die mit dem Flußmesser ermittelten Werte Fehler bis zu 5 % aufweisen können. Für die Aufnahme vollständiger Hystereseschleifen wird deshalb nur das ballistische Galvanometer verwendet.

Da die Sättigungsmagnetisierung der in der Volumeneinheit enthaltenen Menge des magnetisch wirksamen Stoffes proportional ist, werden die erhaltenen Meßwerte auf eine Standardraumerfüllung durch $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ umgerechnet. In der Literatur wird meist auf die Raumerfüllung 1 bezogen und der Sättigungswert des magnetischen

Moments pro Masseneinheit angegeben. Im vorliegenden Falle ist es aber zweckmäßiger, die Röntgendichte, also die größtmögliche Raumerfüllung als Bezugswert zu wählen, weil so auch ein Vergleich von $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit der verwandten Verbindung $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ möglich wird.

Die auf Röntgendichte von $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ $S_{\text{Rö}}^6$ bezogene (Sättigungs-) Magnetisierung $4\pi I_{\text{Rö}}$ ergibt sich aus der gemessenen (Sättigungs-) Magnetisierung $4\pi I$ und der im Probekörper vorhandenen Raumerfüllung durch $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ R_6 zu

$$(2) \quad 4\pi I_{\text{Rö}} = \frac{S_{\text{Rö}}^6}{R_6} 4\pi I$$

B. Versuchsergebnisse.

§ 16 Einfluß der Vorbehandlung.

Insbesondere die Entmagnetisierungskurven sind sehr stark von der Behandlung der Probekörper vor der Endsinterung abhängig. Wäre es das Ziel dieser Arbeit, die zur Erreichung optimaler Dauermagneteigenschaften erforderliche Vorbehandlung zu ermitteln, so wären die durchgeführten Untersuchungen unzureichend. Immerhin können folgende allgemeine Hinweise gegeben werden:

Mehrfache Wiederholung des Arbeitsganges Mahlen-Pressen-Sintern führt zu größerem Raumgewicht und damit zur Erhöhung von Sättigung und Remanenz.

Teilchenvergrößerungen über den kritischen Durchmesser von etwa 10^{-4} cm setzen die Koerzitivkraft herab, sie sind zu vermeiden durch kürzeres Sintern bei niedrigeren Temperaturen, die aber über der Bildungstemperatur der magnetisch wirksamen Phase $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ liegen sollen.

Größtes Raumgewicht und günstigste Teilchengröße sind nicht gleichzeitig zu erreichen, deshalb ist eine Vorbehandlung anzuwenden, die ohne unliebsame Teilchenvergrößerung zu einem annehmbaren Raumgewicht führt. Die hierzu erforderlichen Sinterzeiten und -temperaturen steigen mit dem Fe_2O_3 -Gehalt der Proben an.

Da die durchzuführenden Untersuchungen in erster Linie klären sollen, aus welchem Grunde Preßkörper mit PbO-Überschuß bessere

Dauermagneteigenschaften aufweisen als solche der reinen Verbindung $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, müssen die Meßergebnisse von den Herstellungsbedingungen möglichst unabhängig sein. Das ist zu erreichen, indem alle Probekörper der gleichen Vorbehandlung unterworfen werden, die für die reine Verbindung zu den bestmöglichen magnetischen Eigenschaften führt. Auf diese Weise sind zwar alle anderen Mischungsverhältnisse benachteiligt, es kann aber ein Einfluß der Vorbehandlung auf die Verschiebung der Bestwerte von vornherein ausgeschlossen werden.

Bei dem Vergleich der Meßwerte ist somit zu beachten, daß die Überlegenheit der Proben mit PbO -Überschuß bei einer für sie günstigeren Vorbehandlung noch größer gewesen wäre.

§ 17 Entmagnetisierungskurven
(Remanenz, Koerzitivkraft, $(\text{BH})_{\text{max}}$).

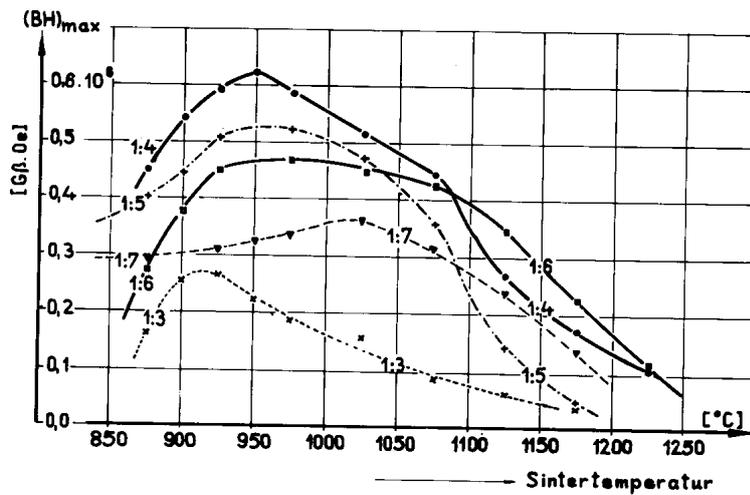


Abb.9 Güterwerte $(\text{BH})_{\text{max}}$ für verschiedene Molverhältnisse in Abhängigkeit von der Endsintertemperatur.

Die erreichten Güterwerte $(\text{BH})_{\text{max}}$ sind in Abb.9 als Funktion der Endsintertemperatur aufgetragen, sie zeigen ein unterschiedliches Verhalten:

Für das Molverhältnis $\text{PbO}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:3$ steigen die $(\text{BH})_{\text{max}}$ -Werte mit der Endsintertemperatur zunächst steil an, erreichen aber schon bei 900 bis 925°C ihr Maximum und fallen dann rasch wieder ab. Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich für die Mischungsverhältnisse 1:4 und 1:5, jedoch sind die Absolutwerte

wesentlich höher und die Maxima nach 950°C verschoben. Der Abfall nach Erreichen des Optimalwertes wird mit abnehmendem PbO-Überschuß immer flacher. 1:6 liegt niedriger als 1:4 und 1:5, verläuft aber nach Erreichen des Maximums fast waagrecht und beginnt erst oberhalb 1100°C stärker abzufallen. Für 1:7 ist das Maximum nach 1025°C verschoben, die Kurve verläuft sehr flach.

Je weniger PbO in den Proben enthalten ist, um so weniger ändern sich die Gütwerte mit der Endsintertemperatur. Die Ursache für dieses Verhalten ist am besten aus den Entmagnetisierungskurven abzulesen, die in drei charakteristischen Formen auftreten:

Sie verlaufen entweder sehr flach, ihre Neigung nimmt mit wachsendem entmagnetisierendem Feld nur wenig zu. In diesem Fall ist die Entmagnetisierung vorwiegend auf reine Drehprozesse zurückzuführen, die Teilchen sind so klein, daß auch in starken Feldern kaum Blochwände wirksam werden.

Oder sie fallen schon bei niedrigen Gegenfeldern steil ab. Dann ist der mittlere Teilchendurchmesser größer als der kritische, die Ummagnetisierung erfolgt im wesentlichen durch Verschiebung von Blochwänden. Je größer der mittlere Teilchendurchmesser ist, um so früher setzt der steilere Abfall ein, unter Umständen auch schon bei positiven Feldern.

Die dritte Form nimmt eine Mittelstellung ein, die Kurve fällt bei geringen entmagnetisierenden Feldern zunächst nur sehr wenig ab, es überwiegen Drehprozesse. Bei weiterem Anwachsen des Feldes setzt dann aber ein immer steilerer Abfall ein, der nur auf die Verschiebung von Blochwänden zurückgeführt werden kann. Der mittlere Teilchendurchmesser wird in diesem Fall unterhalb, aber in der Nähe des kritischen liegen, entstehende Blochwände können erst bei stärkeren entmagnetisierenden Feldern eine Ummagnetisierung bewirken.

Der Anfangsanstieg der Gütwerte in Abhängigkeit von der Temperatur ist bei 925°C im wesentlichen abgeschlossen, die zugehörigen Entmagnetisierungskurven sind in Abb. 10 dargestellt. Aus den Kurvenformen folgt für die Teilchengrößen eine Zunahme mit dem PbO-Gehalt, entsprechend nimmt die I-Koerzitivkraft mit wachsendem PbO-Überschuß ab. Die Überlegenheit der Mischungsverhältnisse 1:4 und 1:5 ist allein durch die größere Remanenz bedingt. Auch 1:3 hat noch eine verhältnismäßig hohe Remanenz, jedoch nimmt die

Abb.10

Entmagnetisierungskurven für verschiedene Molverhältnisse nach Endsinterung bei 925°C.

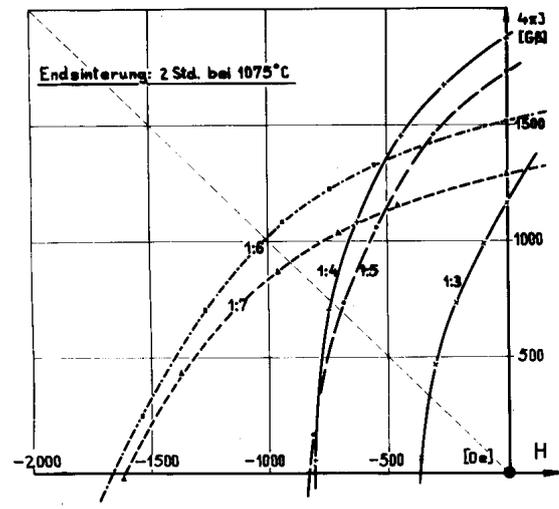
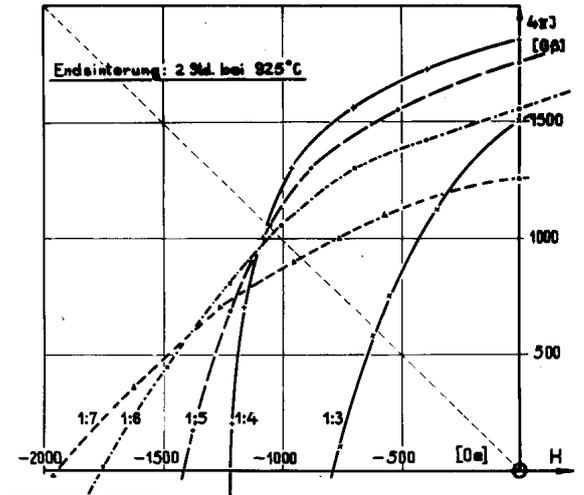


Abb.11

Entmagnetisierungskurven für verschiedene Molverhältnisse nach Endsinterung bei 1075°C.

Magnetisierung schon bei geringen entmagnetisierenden Feldern steil ab, die Teilchen sind bereits zu groß geworden.

Bei 1075°C nehmen die Gütewerte ab. Wie die in Abb.11 dargestellten zugehörigen Entmagnetisierungskurven eindeutig erkennen lassen, ist diese Abnahme nur durch eine Vergrößerung der Teilchen bedingt. Für das Molverhältnis 1:3 setzt der steile Abfall der Entmagnetisierungskurve nun bereits bei positiven Feldern ein. 1:4 und 1:5 haben die relativ hohe Remanenz noch behalten, jedoch ist die Koerzitivkraft stark abgefallen. Die geringe Änderung der Gütewerte bei zunehmender Sintertemperatur für Mischungen ohne PbO-Überschuß findet ihre Erklärung in der fast unverändert bleibenden Form und Lage der entsprechenden Entmagnetisierungskurven, die auf eine ebenso geringe Änderung der Teilchengrößen schließen lassen.

Entgegen den Erwartungen wirkt sich also überschüssiges PbO nur ungünstig auf die Korngrößen aus. Die Überlegenheit der Molverhältnisse 1:4 und 1:5 ist nicht auf größere Koerzitivkräfte, sondern auf eine Vergrößerung der Remanenz zurückzuführen, die auf eine größere Raumerfüllung durch die magnetisch wirksame Phase in Proben mit PbO-Überschuß hindeutet. Die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von dieser Raumerfüllung ist jedoch besser an der Sättigungsmagnetisierung zu studieren, weil die Remanenz auch noch von anderen Faktoren stark beeinflußt wird.

§ 18 Die Hystereseschleife.

Abb.12
Hystereseschleifen
für $\text{PbO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ und
 $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

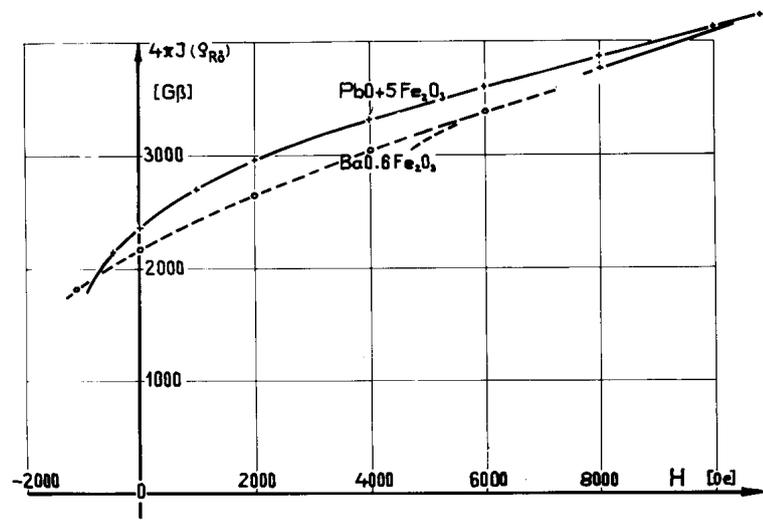
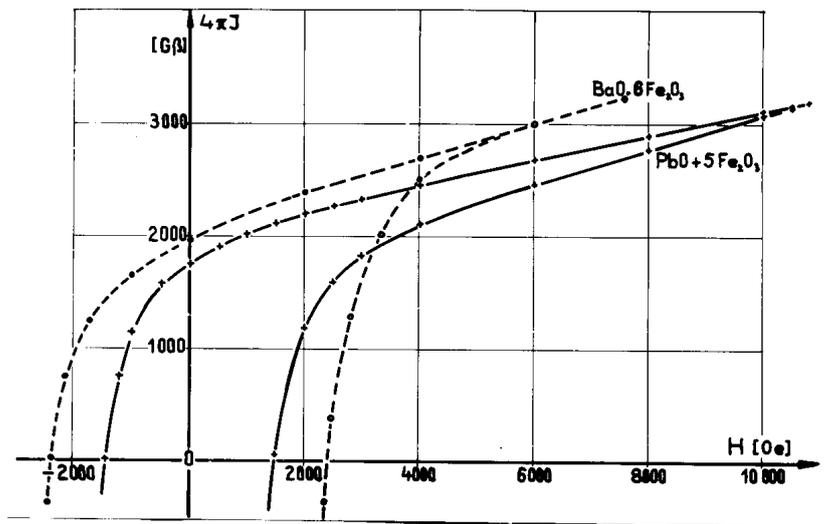


Abb.13
Oberer Ast der Schleifen
in Abb.12 nach Umrechnung
auf Röntgengichte der
magnetisch wirksamen Phase.

$\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ist ebenso wie $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ein magnetisches Material mit einer außerordentlich großen Koerzitivkraft. Für die Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung werden also recht hohe Magnetfelder erforderlich sein. Es steht aber nur eine Meßanordnung zur Verfügung, welche für die Untersuchungen von Magnetstählen entwickelt worden ist. Um deren Brauchbarkeit auch für Oxydmagnete zu überprüfen, werden zunächst an einigen Proben vollständige Hystereseschleifen aufgenommen.

Den charakteristischen Verlauf dieser Schleifen zeigt Abb.12, der ausgezogene Kurvenzug ergibt sich für eine Probe der Zusammensetzung $\text{PbO} : 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ nach Sinterung bei 925°C . Wären die erreichbaren magnetisierenden Felder groß genug für die Messung der Sättigungsmagnetisierung, so müßte die Magnetisierungskurve im oberen Bereich waagrecht verlaufen. Das ist jedoch keineswegs der Fall.

Da eine Meßanordnung mit stärkeren Feldern nicht zur Verfügung steht, muß versucht werden, auch mit der vorhandenen zu brauchbaren Vergleichswerten zu kommen. Dazu sind zunächst die Ursachen für den Verlauf der Magnetisierungskurve im Bereich hoher Magnetfelder zu ermitteln.

In Abb.12 ist gestrichelt eine Hystereseschleife eingezeichnet, die von RATHENAU, SMIT und STUYTS¹¹⁾ an $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ nach Sinterung bei 1350°C gemessen wurde. Wie zu erwarten, ist diese Kurve - besonders im Bereich hoher Magnetfelder ² der Hystereseschleife von $\text{PbO} : 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ sehr ähnlich. Ein noch besserer Vergleich ergibt sich, wenn beide Kurven nach der in § 15 angegebenen Gleichung (2) auf die jeweilige Röntgendichte der Verbindung 1:6 umgerechnet werden. Das Ergebnis zeigt Abb.13. Der verbleibende Unterschied der Absolutwerte ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit geringerer Feldstärke aufmagnetisiert worden ist.

Für das magnetische Verhalten von $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ist wegen der übereinstimmenden Kristallstrukturen der gleiche Mechanismus verantwortlich. Gelingt es also, die Ursache für den Anstieg der Magnetisierungskurve im Bereich hoher Magnetfelder für $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ zu ermitteln, so wird die gefundene Erklärung auch für $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ gültig sein.

Abb.14

Auf Röntgengedichte bezogene Magnetisierung für Einkristalle von $BaO \cdot 6Fe_2O_3$, oben parallel, unten senkrecht zur magnetischen Vorzugsrichtung. Nach WENT, RATHENAU, GORTER und VAN OOSTERHOUT ²⁾.

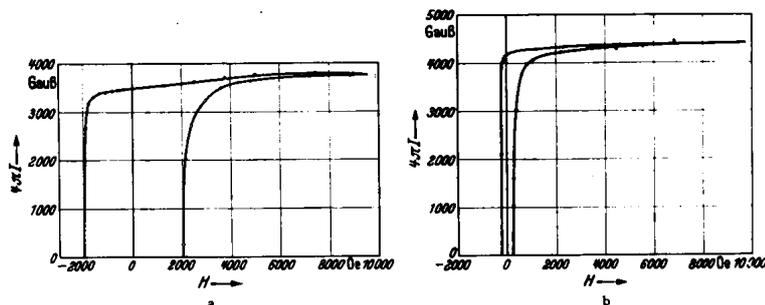
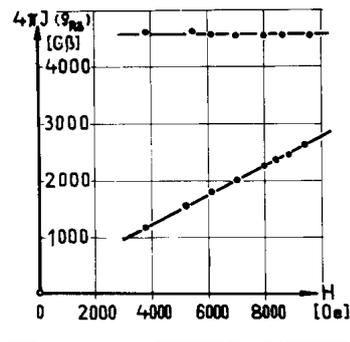


Fig. 8a and b. Hysteresis loops at room temperature measured for pseudo-unicrystalline material along the direction of preferred magnetization, to be compared with Fig. 5. a) small crystals, b) large crystals, higher density.

Abb.15 Hystereseschleifen für pseudoeinkristallines $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ mit verschiedenen Teilchengrößen. Nach RATHENAU, SMIT und STUYTS ¹¹⁾.

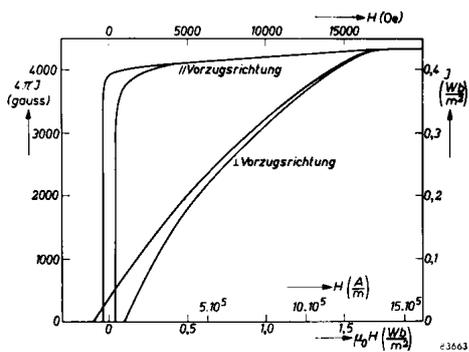


Abb. 4. Hystereseschleifen eines bei hoher Temperatur gesinterten anisotropen Ferroxdure-Werkstoffes, gemessen // und ⊥ zur Vorzugsrichtung. Die magnetische Textur nähert sich sehr stark der des Einkristalls.

Abb.16

Hystereseschleife für pseudo-einkristallines $BaO \cdot 6Fe_2O_3$, gemessen parallel und senkrecht zur magnetischen Vorzugsrichtung. Nach STUIJTS, RATHENAU und WEBER ¹²⁾.

$BaO \cdot 6Fe_2O_3$ hat eine sehr große magnetische Kristallanisotropie, magnetische Untersuchungen an Einkristallen haben ergeben, daß die Richtung der leichten Magnetisierung parallel zur hexagonalen Kristallachse verläuft. In der Basisebene wurde keine Anisotropie nachgewiesen. Die Meßergebnisse für größere Magnetfelder zeigt Abb.14, sie sind der Arbeit von WENT, RATHENAU, GORTER und VAN

OOSTERHOUT ²⁾ entnommen, jedoch auf das hier verwendete Maßsystem und auf Röntgendichte umgezeichnet worden. In der magnetischen Vorzugsrichtung parallel zur hexagonalen Achse (obere Kurve) ist die Sättigung schon bei 4 000 Oe erreicht, senkrecht dazu ergibt sich dagegen eine außerordentlich schwere Magnetisierbarkeit, die zur Verfügung stehenden Feldstärken reichen bei weitem nicht aus, um die Sättigungsmagnetisierung in dieser Richtung zu erzeugen. Wie aus Abb.16 zu ersehen ist, wären dazu etwa 17000 Oe erforderlich.

Wird für solche Messungen ein pseudoeinkristallines Material verwendet, das aus sehr vielen kleinen Teilchen mit gleichgerichteten hexagonalen Kristallachsen besteht, so kann auch der Einfluß der Teilchengröße auf die Magnetisierungskurven parallel und senkrecht zur magnetischen Vorzugsrichtung ermittelt werden, der besonders für kleinere Magnetfelder groß ist. Messungen dieser Art sind von RATHENAU, SMIT und STUYTS ¹¹⁾ und von STUIJTS, RATHENAU und WEBER ¹²⁾ durchgeführt worden, die Ergebnisse zeigen die Abb.15 und 16.

Abgesehen vom Unterschied der Absolutwerte, der durch unterschiedliche Raumgewichte erklärt wird, wirken sich die Teilchengrößen in der magnetischen Vorzugsrichtung (Abb.15) nur bis zu Feldstärken von etwa 4000 Oe stärker aus, oberhalb 6000 Oe verlaufen die Kurven ebenso wie für größere Einkristalle waagrecht. In der magnetischen Vorzugsrichtung sind also die Meßergebnisse für hohe Feldstärken unabhängig von der Teilchengröße.

STUIJTS, RATHENAU und WEBER ¹²⁾ (Abb.16) haben auch die Hystereseschleife senkrecht zur magnetischen Vorzugsrichtung aufgenommen. Bei 8000 Oe sind ebenso wie für Einkristalle (Abb.14) erst 1/2 bis 2/3 der Sättigungsmagnetisierung erreicht, doch ist aus der Schleifenform abzulesen, daß Änderungen der Teilchengrößen und damit der Koerzitivkraft auf die Magnetisierungswerte im Bereich hoher Magnetfelder nur einen geringen Einfluß haben können.

Für polykristallines Material, bei dem die hexagonalen Achsen der einzelnen Kristallite über alle Richtungen des Raumes statistisch verteilt sind, wird bei Anlegen magnetisierender Felder eine Überlagerung der parallel und senkrecht zur magnetischen Vorzugsrichtung gefundenen Magnetisierungskurven eintreten. Damit ist der Anstieg der Hystereseschleifen im Bereich der hier höchsterreichten Felder erklärt.

§ 19 Vergleich der bei $H = 8000$ Oe gemessenen Magnetisierungswerte.

Ein Einfluß der Teilchengrößen und damit der Koerzitivkraft auf die Magnetisierung im Bereich hoher magnetisierender Felder kann bis auf einen relativ geringen Anteil der Basiskomponenten ausgeschlossen werden. Auch eine zusätzliche innere Entmagnetisierung durch Poren und Einschlüsse unmagnetischen Materials, die in dem aus der äußeren Form ermittelten Entmagnetisierungsfaktor N nicht enthalten ist und deshalb eine unvollständige Scherung der Hystereseschleife zur Folge haben würde, kann sich nach § 15 nicht nennenswert auf die Größe der Magnetisierung im Bereich hoher Magnetfelder auswirken. In diesem Bereich ist demnach die Magnetisierungskurve im wesentlichen eine Funktion von Raumgewicht und Feld, so daß nach Umrechnung der Meßwerte auf Röntgendichte der magnetisch wirksamen Phase (§ 15, Gl.2) für alle Probekörper eines Systems unabhängig von ihren sonstigen magnetischen Eigenschaften für ein bestimmtes magnetisierendes Feld die gleiche Magnetisierung zu erwarten ist.

Wird umgekehrt für Probekörper verschiedener Zusammensetzung die auf Röntgendichte einer enthaltenen Phase bezogene Magnetisierung für ein bestimmtes hohes Feld stets gleichgroß gefunden, so ist bewiesen, daß nur diese Phase den Magnetismus der Proben verursacht. Ein Einfluß der Teilchengrößen auf die Meßergebnisse müßte sich dabei durch entsprechende Abweichungen an Proben gleicher Zusammensetzung, aber mit verschiedenen Koerzitivkräften bemerkbar machen. Das Gleiche gilt sinngemäß für den eventuellen Einfluß einer zusätzlichen inneren Entmagnetisierung an Proben verschiedener Raumgewichte.

Damit ist nun die Möglichkeit gegeben, auch mit der hier vorhandenen Meßanordnung brauchbare Vergleichswerte für die verschieden zusammengesetzten Probekörper des Systems $PbO-Fe_2O_3$ zu ermitteln. Für alle Proben wird bei einem magnetisierenden Feld von 8000 Oe die zugehörige Magnetisierung bestimmt. Alle Meßwerte werden nach der in § 15 angegebenen Gleichung (2) auf Röntgendichte der Phase $PbO.6Fe_2O_3$ umgerechnet. Stimmen die so ermittelten Werte für alle Proben überein, so ist bewiesen, daß $PbO.6Fe_2O_3$ für die magnetischen Eigenschaften der Bleiferrite allein verantwortlich ist.

Tab.3

MV	ST [°C]	ρ [gr/cm ³]	ρ ₆ [gr/cm ³]	4X I [GB]	4X I _{Rö} [GB]	4X I _{Rö} [GB]		
1:2	900	5,19	3,30	2180	3760	3380		
	925	5,25	3,60	2400	3790			
	950	5,12	3,50	2130	3460			
	975	5,07	3,80	2100	3140			
	1025	4,85	3,80	2120	3170			
	1075	4,91	3,90	2200	3210			
	1125	4,79	4,02	2200	3120			
1:3	875	4,88	4,00	2650	3770	3590		
	900	5,07	4,10	2680	3720			
	925	5,22	4,25	2850	3810			
	950	5,30	4,30	2570	3400			
	975	5,32	4,50	2700	3410			
	1025	5,29	4,68	2780	3380			
	1075	5,22	4,65	2950	3600			
1175	5,15	4,69	3000	3640				
1:4	875	4,63	4,15	2800	3830	3580		
	900	4,85	4,35	2680	3500			
	925	4,91	4,40	2800	3620			
	950	5,08	4,50	2920	3690			
	975	5,23	4,75	2900	3470			
	1025	5,20	4,85	3050	3570			
	1075	5,27	4,96	3050	3500			
	1125	5,31	5,05	3050	3430			
	1175	5,29	5,06	3200	3590			
	1225	5,10	4,87	3080	3590			
	1:5	875	4,13	3,95	2750		3950	3640
900		4,05	3,87	2540	3730			
925		4,37	4,18	2750	3740			
950		4,38	4,20	2710	3680			
975		4,36	4,20	2700	3650			
1025		4,54	4,42	2800	3610			
1075		4,76	4,63	2850	3500			
1125		4,89	4,81	2950	3490			
1175		4,83	4,75	3100	3710			
1225		4,98	4,87	2800	3270			
1:6		875	3,77	3,77	2525	3830	3630	
	925	3,82	3,82	2470	3680			
	950	3,79	3,76	2300	3480			
	975	3,93	3,85	2450	3620			
	1025	4,00	3,85	2470	3650			
	1075	3,98	3,75	2380	3610			
	1125	4,14	3,74	2300	3500			
	1175	4,70	4,06	2650	3710			
	1:7	875	3,80	3,30	2150	3700		3580
		900	3,62	3,11	2010	3690		
		925	3,68	3,24	2000	3550		
950		3,710	3,22	2100	3700			
1025		4,07	3,45	2250	3700			
1075		4,08	3,36	2050	3460			
1125		4,50	3,68	2200	3400			
1175	4,85	3,66	2200	3420				

Tab.4

MV	ST [°C]	ρ [gr/cm ³]	ρ ₆ [gr/cm ³]	4X I [GB]	4X I _{Rö} [GB]	4X I _{Rö} [GB]
1:2	925	5,12	3,50	2090	3400	3370
	950	5,03	3,44	2010	3330	
	975	5,14	3,85	2300	3400	
	1025	5,05	3,86	2190	3250	
	1075	4,81	4,04	2460	3460	
1:3	925	5,21	4,24	2520	3390	3420
	950	5,14	4,16	2530	3460	
	1025	5,17	4,57	2650	3300	
	1125	4,92	4,38	2750	3570	
	1175	4,90	4,37	2610	3400	
1:4	925	4,70	4,41	2800	3610	3630
	950	4,82	4,28	2750	3660	
	975	4,88	4,43	2850	3660	
	1025	4,90	4,57	3000	3730	
	1075	4,83	4,54	2920	3660	
	1125	4,88	4,64	2960	3630	
	1175	4,96	4,76	2860	3440	
1:5	875	4,07	3,89	2370	3460	3580
	925	4,30	4,11	2700	3740	
	950	4,50	4,31	2660	3510	
	975	4,65	4,48	2870	3640	
	1025	4,73	4,60	2970	3670	
	1075	4,72	4,58	2980	3700	
	1125	5,02	4,87	2960	3050	
1175	5,14	5,00	3050	3470		
1:6	875	3,55	3,47	1980	3250	3400
	925	3,88	3,78	2440	3670	
	950	3,97	3,89	2230	3260	
	1075	4,50	4,36	2650	3460	
	1125	5,11	4,86	2850	3340	
	1175	5,08	4,78	2890	3440	
	1:8	925	3,61	2,77	1630	
950		3,76	2,84	1780	3570	
1025		4,03	2,96	1750	3360	
1075		4,51	3,33	2020	3450	
1125		4,98	3,49	2070	3380	
1175		5,02	3,40	2100	3520	

Zeichenerklärung:

MV = Molverhältnis PbO:Fe₂O₃

ST = Endsintertemperatur (die Vorbehandlung ist für alle Proben gleich)

ρ = Dichte, aus Gewicht und äußeren Abmessungen ermittelt

ρ₆ = PbO·6Fe₂O₃-Dichte

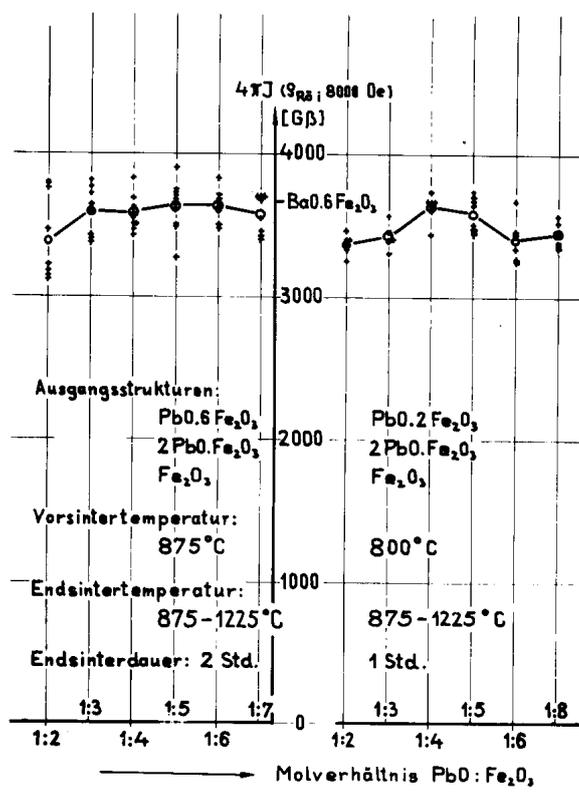
4X I = Magnetisierung bei 8000 Oe

4X I_{Rö} = Magnetisierung bei 8000 Oe, umgerechnet auf Röntgendichte der Phase PbO·6Fe₂O₃

4X I_{Rö} = Mittelwert für ein Molverhältnis

Das Ergebnis für die bisher beschriebene Versuchsreihe ist in Tab.3 und Abb.17 links dargestellt, die eingezeichnete Kurve verbindet die Mittelwerte der jeweiligen Meßpunkte. Es ergibt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung für Proben aller Mischungsverhältnisse und Sintertemperaturen. Die Streuung der Meßwerte erfolgt nahezu unabhängig von den sonstigen Eigenschaften der Probekörper und ist nach § 15 zum Teil auf die Ungenauigkeit des verwendeten Flußmessers zurückzuführen. Es wird aber auch die Berechnung der Raumerfüllung durch $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ (§ 14) aus Gewicht, äußeren Abmessungen und Zusammensetzung der Proben mit unterschiedlichen Fehlern behaftet sein und eine entsprechende Streuung verursachen.

Abb.17
Auf Röntgengichte der Phase $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ umgerechnete Magnetisierung bei $H = 8000$ Oe.



In Tab.4 und auf der rechten Seite der Abb.17 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe wiedergegeben, die nach einer völlig anderen Vorbehandlung zu nur mäßigen Dauermagneteigenschaften führte. Die Werte der auf Röntgengichte bezogenen Magnetisierung bei 8000 Oe stimmen trotzdem recht gut mit der vorigen Versuchsreihe überein. Da diese Proben nach der Vorbehandlung bei 800°C nur die Verbindungen $2PbO \cdot Fe_2O_3$, $PbO \cdot 2Fe_2O_3$ und Fe_2O_3 enthielten und nur eine Stunde Endsinterdauer für die Bildung von $PbO \cdot 6Fe_2O_3$

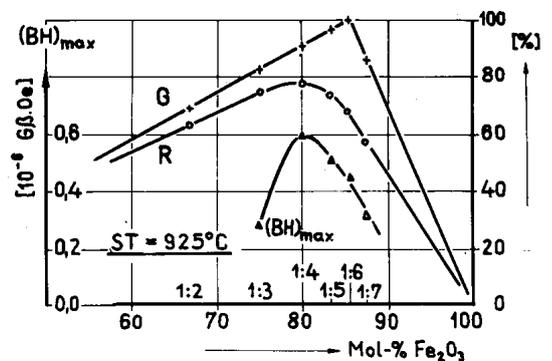
zur Verfügung stand, sind die im Mittel etwas niedrigeren Werte wahrscheinlich sogar auf nicht ganz vollständige Umsetzung der Ausgangsbestandteile zurückzuführen.

Auch der entsprechende, auf Röntgendichte bezogene Wert einer Probe $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (nach Abb.13) liegt im gleichen Bereich, er ist zum Vergleich auf der Ordinate angezeichnet.

§ 20 Auswertung der Versuchsergebnisse.

Aus allen diesen Versuchsergebnissen folgt eindeutig, daß auch im System $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ die gefundenen Dauermagneteigenschaften allein auf die Verbindung 1:6 ($\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) zurückzuführen sind. Die magnetischen Bestwerte treten nur deshalb bei dem Molverhältnis 1:4 auf, weil in Probekörpern dieser Zusammensetzung trotz überschüssig vorhandenem PbO eine größere Menge $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ in der Volumeneinheit untergebracht ist als bei allen anderen Mischungsverhältnissen. Das wird besonders deutlich in der Darstellung der Abb.18:

Abb.18
Gewichtsanteil G von
und Raumerfüllung R durch
 $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ sowie
Gütwerte $(\text{BH})_{\text{max}}$ in Abhängigkeit
von der Probenzusammensetzung.



Die obere Kurve G gibt an, wieviel Gewichtsprocente $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ in den einzelnen Mischungen enthalten sind, ihr Maximum liegt naturgemäß mit 100 % bei dem Molverhältnis 1:6. Die darunterliegende Kurve R zeigt dagegen, welcher prozentuale ~~Raumanteil~~ Raumerfüllung nach Endsinterung bei 925°C jeweils durch das in den Probekörpern enthaltene, röntgendicht gedachte $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ eingenommen wird. Es ergibt sich, daß dieser Anteil bei der reinen Verbindung wegen der sperrigen Beschaffenheit des erhaltenen Sinterproduktes nur etwa 66 % beträgt, während für das Molverhältnis 1:4 die Raumerfüllung durch $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ trotz oder gerade wegen der Zwischen-

schichten aus leichtflüssigem PbO auf etwa 78% ansteigt. Die gleichfalls eingezeichnete $(BH)_{\max}$ -Kurve fällt bei PbO-Überschuß wegen der schädlichen Teilchenvergrößerungen steiler ab als die Raumerfüllung.

Die magnetischen Eigenschaften von $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ sind im Prinzip die gleichen wie die von $BaO \cdot 6Fe_2O_3$, für $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ besteht aber der wesentliche Vorteil, daß wegen des hohen Schmelzpunktes ($1923^\circ C$) und der daraus folgenden geringeren Beweglichkeit des BaO durch Anwendung höherer Sinteremperaturen große Raumgewichte ohne unzutragliche Teilchenvergrößerungen erreicht werden können: Bei Sinteremperaturen um $1300^\circ C$ werden etwa 90% der Röntgendichte erreicht, eine schädliche Teilchenvergrößerung tritt aber erst bei Temperaturen um $1400^\circ C$ ein.

Für $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ werden die magnetischen Eigenschaften schon oberhalb $1100^\circ C$ durch Teilchenvergrößerungen stark verschlechtert, während das Raumgewicht erst oberhalb $1200^\circ C$ merklich zunimmt, bei $1250^\circ C$ zersetzt sich die Verbindung.

Es hat sich aber gezeigt, daß auch bei niedrigeren Sinteremperaturen höhere Raumerfüllungen durch $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ erreicht werden können, wenn überschüssiges PbO vorhanden ist. Leider wird durch diese Beimengung auch die Teilchenvergrößerung unerwünscht gefördert. Könnte eine Beimischung gefunden werden, die das Material beim Sintern möglichst stark verdichtet und gleichzeitig ein schädliches Wachstum der einzelnen Kristallite unterbindet, so wäre eine wirklich durchgreifende Verbesserung der magnetischen Eigenschaften auch für $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ zu erwarten. Gegenüber $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ ergäbe sich dann der Vorteil einer einfacheren Herstellung bei niedrigeren Sinteremperaturen.

Die Untersuchungen sind auf Anregung von Herrn Professor Dr. F. Pawlek 1954/55 als Promotionsarbeit im Institut für Metallhüttenkunde an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg durchgeführt worden. Herrn Prof. Dr. F. Pawlek und Herrn Dr. K. Plieth bin ich für die Betreuung der Arbeit und für die Unterstützung bei der Einarbeitung in die für mich völlig neuen Arbeitsgebiete des Magnetismus und der Röntgenfeinstrukturuntersuchung zu größtem Dank verpflichtet. Außerdem danke ich Herrn Dr. K. Reichel und Herrn Dr. K.L. Dreyer für wertvolle Hinweise und Diskussionen und Frau E. Scholz für die Durchführung der magnetischen Messungen.

Für das Jahr 1954 erhielt ich über den Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft e.V. ein vom Battelle-Memorial-Institut für Deutschland e.V. zur Verfügung gestelltes Battelle-Stipendium, das mir die Durchführung der Arbeit finanziell ermöglicht hat. Die Firma AEG Berlin gewährte mir im Jahre 1955 eine kleine Beihilfe und stellte die magnetischen Meßgeräte zur Verfügung. Für diese Zuwendungen möchte ich an dieser Stelle ebenfalls danken.

Literatur.

- 1) V. Adelsköld, Arkiv f.Kemi, Min.o.Geol. 12 A, Nr.29. 1938.
- 2) J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter und G.W. van Oosterhout, Philips techn. Rdsch. 13, 361. 1952.
- 3) P.W. Anderson, Phys. Rev. 79, 105. 1950.
- 4) Hedvall, Z.f.anorg. Chemie 120, 327. 1922.
- 5) F. Halla und F. Pawlek, Z.f.phys. Chemie 128, 49. 1927.
- 6) E.J. Kohlmeyer, Metall und Erz X, 447, 483. 1913.
- 7) R. Chevallier, J. Physique Radium 12, 172. 1951.
- 8) B.T.M. Willis und H.P. Rooksby, Proc. physic. Soc., Sect. B, 65, 950. 1952.
- 9) S. Hilpert und A. Lindner, Z.Phys.Chemie B 22, 395. 1933.
- 10) K. Johansson, Z. Kristallograph. 68, 91. 1928.
- 11) G.W. Rathenau, J. Smit und A.L. Stuyts, Z. f. Physik 133, 250. 1952.
- 12) A.L. Stuijts, G.W. Rathenau und G.H. Weber, Philips techn. Rdsch. 16, 221. 1955.

Lebenslauf.

Am 18.1.1920 wurde ich, Otto Arno Walter Berger, als Sohn des Bauern Otto Berger und seiner Ehefrau Lydia geb. Walther in Gorsdorf, Kreis Schweinitz, geboren. Ich besuchte die örtliche Volksschule und war anschließend in der elterlichen Landwirtschaft tätig.

Im Oktober 1940 wurde ich zum Wehrdienst einberufen und am 12.2.1943 mit einer Lungenverletzung als Gefreiter entlassen. Durch die Verwundung zum Berufswechsel gezwungen war ich vom 15.1.1943 bis zum 15.4.1944 bei der Provinzialverwaltung Sachsen - Bezirksstelle Erfurt - als Verwaltungs-Angestellter beschäftigt und bereitete mich daneben und anschließend auf die Begabtenprüfung vor, die ich am 9.1.1945 bestand.

Nach Kriegsende begann ich im November 1946 an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. C. Ramsauer das Studium der Physik, das am 11.1.1954 mit der Diplomhauptprüfung abschloß. Neben dem Studium war ich vom 1.12.1950 bis zum 28.2.1954 am Lehrstuhl für Theoretische Physik als Hilfsassistent tätig. Anschließend führte ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. F. Pawlek "kristallographische und magnetische Untersuchungen im System $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ " durch, deren Ergebnis ich hiermit als Dissertation vorlege.