

Über die Bildung von
Eisen(III)-oxiden im Lichtbogen
in Gegenwart von Fremdionen

Manfred Enke



TU BERGAKADEMIE FREIBERG



62.2506/1 4.

Über

18

18

18

18

18

18

Über die Bildung von Eisen(III)-oxiden im Lichtbogen
in Gegenwart von Fremdionen

Von der
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Bergakademie Freiberg
zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Chemiker Manfred Enke
aus Radebeul bei Dresden.

Referent: Professor Dr. Ing. habil. R. Schrader
Korreferent: Professor Dr. rer. nat. habil. G. Ackermann
Eingereicht: 28.V.1962
Tag der mündlichen Prüfung: 29.VI.1962
Tag der öffentlichen Verteidigung: 30.VI.1962

Bücherei
* Bergakademie *
Freiberg i. Sa.

62.2506 a
4°
o

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für anorganische und analytische Chemie der Bergakademie Freiberg in den Jahren 1956 bis 1962 auf Anregung des Direktors vorgenannten Institutes, Herrn Prof. Dr. Ing. habil. R. Schrader, ausgeführt.

Ich möchte mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Ing. habil. R. Schrader,

für das meiner Arbeit immer entgegengebrachte Interesse sowie für großzügige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

1. Litera
ter Str
tigen
1.1 Die
1.2 Dar
ste
1.3 Mag
auf
1.4 He
Gan
2. Proble
2.1 Abb
ein
2.2 Abb
2.3 Dar
tig
3. Darstel
3.1 A
3.2
3.3
3.4
3.5
3.6
3.7
3.8
3.9
3.10
3.11
3.12
3.13
3.14
3.15
3.16
3.17
3.18
3.19
3.20
3.21
3.22
3.23
3.24
3.25
3.26
3.27
3.28
3.29
3.30
3.31
3.32
3.33
3.34
3.35
3.36
3.37
3.38
3.39
3.40
3.41
3.42
3.43
3.44
3.45
3.46
3.47
3.48
3.49
3.50
3.51
3.52
3.53
3.54
3.55
3.56
3.57
3.58
3.59
3.60
3.61
3.62
3.63
3.64
3.65
3.66
3.67
3.68
3.69
3.70
3.71
3.72
3.73
3.74
3.75
3.76
3.77
3.78
3.79
3.80
3.81
3.82
3.83
3.84
3.85
3.86
3.87
3.88
3.89
3.90
3.91
3.92
3.93
3.94
3.95
3.96
3.97
3.98
3.99
3.100

Inhaltsverzeichnis

1. Literaturübersicht der Arbeiten, die sich mit der Struktur des Gamma Eisen(III)-oxids beschäftigen	1
1.1 Die Darstellung des Gamma Eisen(III)-oxids	1
1.2 Kurzer historischer Abriß über Strukturvorstellungen	1
1.3 Magnetische Messungen und Neutronenbeugungsaufnahmen	3
1.4 Neuere Ansichten über die Struktur des Gamma Eisen(III)-oxids	4
2. Problemstellung	5
2.1 Abbrennen eines Lichtbogens zwischen Reinst-eisenelektroden in Sauerstoffatmosphäre	5
2.2 Abbrennen von Eisen-Nickel-Legierungen	5
2.3 Darstellung von lithium- und magnesiumhaltigem Gamma Eisen(III)-oxid	6
3. Darstellung der Präparate	7
3.1 Ausgangssubstanzen	7
3.11 Eisen	7
3.12 Lithiumkarbonat	7
3.13 Magnesium	7
3.14 Magnesiumoxid	7
3.15 Eisenoxid	7
3.16 Sauerstoff	7
3.17 Stickstoff	7
3.2 Herstellung der Elektroden	8
3.21 Mischungen zur Herstellung von lithiumhaltigem Gamma Eisen(III)-oxid	8
3.22 Mischungen zur Herstellung von magnesiumhaltigem Gamma Eisen(III)-oxid	9
3.3 Darstellung der Eisen(III)-oxid-Aerosole	9
3.31 Die Elektroden	9
3.4 Die Apparatur	11
3.41 Aufbau der Apparatur	11
3.411 Das Sauerstoffangebot	12
3.412 Spannung und Strom	12
3.42 Entstehen und Auffangen des Aerosols	12

3.5 Dre
3.6 Dre
3.7 Dre
4. Analyt
4.1 Die
4.1
4.2 Die
4.2
4.2
4.3 Die
Top
4.3
4.4 Die
4.5 Die
5. In die
5.1 Die
5.1
5.2 Die
5.2
5.2

3.5	Darstellung von Lithiumferrit (LiFe_5O_8)	13
3.6	Darstellung von Lithiumferrit (LiFeO_2)	13
3.7	Darstellung von Magnesiumferrit (MgFe_2O_4)	13
4.	Analytische Bestimmungen	15
4.1	Die Bestimmung des Lithium	15
4.11	Flammenphotometrische Bestimmung	16
4.111	Ermittlung der optimalen Anregungsbedingung	16
4.112	Aufstellung der Eichkurve	19
4.2	Die Bestimmung des Magnesium	22
4.21	Komplexometrische Magnesiumbestimmung	22
4.211	Titerstellung der AeDTE -Lösung	22
4.212	Die Ausführung der Titrationsen	23
4.213	Abtrennung des Eisens	23
4.22	Photometrische Magnesiumbestimmung	25
4.221	Herstellung der Eichlösung	25
4.3	Die analytische Bestimmung der Eisen(II)-Ionenkonzentration	27
4.31	Die Bestimmung mit 2, 2'-Dipyridyl	27
4.311	Aufstellung der Eichkurve	27
4.32	Versuche zur Trennung der Eisen(II)-Ionen von den Eisen(III)-Ionen	29
4.321	Die Trennung der Eisen(II)-Ionen von den Eisen(III)-Ionen im Dunkeln	30
4.4	Bestimmung des Gesamteisengehaltes	31
4.5	Reinheitsprüfung des Nickels	31
5.	Im Gitter eingebautes und freies Lithiumoxid bzw. Magnesiumoxid	32
5.1	Untersuchungen mit dem Ascheschmelzpunktbestimmungsapparat	32
5.11	Störungen und Genauigkeitsbetrachtungen	32
5.2	Kurzzeitlöseversuche und Laugeversuche	33
5.21	Kurzzeitlöseversuche	33
5.22	Laugeversuche	33
5.221	Extraktionsgeschwindigkeit von Lithium	34
5.222	Ergebnisse der Extraktionsversuche	34

5.223	Laugeversuche der magnesiumhaltigen Lichtbogenoxide	36
5.224	Lösungsgeschwindigkeit von Magnesiumoxid in methylalkoholischer Essigsäure	36
5.225	Ergebnisse der Extraktionsversuche	37
5.23	BMK-Messungen	38
6.	Röntgenfeinstrukturuntersuchungen	41
6.1	Orientierende Vorversuche und Auswahl der Strahlung	41
6.2	Das Diffraktometer	41
6.21	Die Geometrie des Goniometers	42
6.211	Das Auflösungsvermögen	44
6.212	Die Divergenzblende	45
6.22	Meßbereich und Trägheit	45
6.23	Winkelgeschwindigkeit des Zählrohres	46
6.24	Die Dimensionen des Präparates	46
6.3	Das Ausmessen der Diagramme	47
6.31	Die Lage der Piks	47
6.32	Die relative Intensität der Piks	48
6.4	Herstellen der Proben	48
6.5	Die Untersuchung der Proben mit dem Diffraktometer	49
6.51	Der Lithiumferrit (LiFeO_2) - die kubisch-flächenzentrierte Modifikation	49
6.511	Der relative Fehler bei der Glanzwinkelbestimmung	50
6.512	Ausgleichung der Glanzwinkelabweichungen	51
6.52	Der Magnesiumferrit	55
6.53	Vergleichende Betrachtungen aller Lichtbogenoxide (Lithiumreihe)	56
6.531	Die Änderung des Gitterparameters innerhalb der Lithiumreihe	56
6.532	Das Ausmessen der Intensitäten	57
6.533	Die Gitterkonstante von Gamma Eisen(III)-oxid	59
6.54	Vergleichende Betrachtungen der Lichtbogenoxide (Magnesiumreihe)	61
6.541	Die Änderung des Gitterparameters innerhalb der Magnesiumreihe	61

6.55

6.56

6.57

6.58

6.59

6.60

6.61

6.62

6.63

6.64

Bergakademie
-BL-
Freiberg i. Sa.

6.55	Der relative Fehler bei der Bestimmung der Netzebenenabstände bzw. der Gitterkonstanten	62
6.551	Allgemeine Betrachtungen	62
6.552	Betrachtungen für die Lichtbogenoxide	63
6.56	Deutung der Versuchsergebnisse	63
6.561	Der Zusammenhang zwischen FeO , Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	67
6.57	Die Auswertung der Übersichtszählrohrdiagramme	68
6.571	Das Gamma Eisen(III)-oxid	72
6.5711	Das Alpha Eisen(III)-oxid	74
6.5712	Das Epsilon Eisen(III)-oxid	74
6.572	Resümee der röntgenographischen Ergebnisse der Lithiumreihe	74
6.573	Zuordnung der Reflexe der Magnesiumreihe	79
6.5731	Das Gamma Eisen(III)-oxid	79
6.5732	Das Alpha Eisen(III)-oxid	79
6.5733	Das Epsilon Eisen(III)-oxid	83
6.574	Resümee der röntgenographischen Ergebnisse der Magnesiumreihe	83
6.58	Temperversuche	84
6.581	Die Stabilität der lithiumhaltigen Lichtbogenoxide	84
6.582	Die wahre Elementarzelle und die Überstruktur als Funktion der Temperatur	85
6.583	Die Temperung der magnesiumhaltigen Lichtbogenoxide	85
6.6	Bestimmung der Gitterkonstanten mittels Rückstrahlaufnahmen	90
6.61	Das Eichgold	90
6.62	Die Vorbehandlung der Proben	90
6.63	Die Messungen	91
6.64	Genauigkeitsbetrachtungen für die Rückstrahlaufnahmen	94

7. Elektro
7.1 Die
7.2 Die
8. Differenz
8.1 Die
8.2 Die
8.3 Die
8.4 Die
8.5 Die
9. Magneti
9.1 Die
9.2 Die
9.3 Die
9.4 Die
9.5 Die

7. Elektronenmikroskopische Untersuchungen	95
7.1 Das Präparieren der Proben.	95
7.11 Ergebnis der Aufnahmen	95
7.2 Elektronenbeugung	96
8. Differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen	97
8.1 Die Meßapparatur	97
8.2 Die Aussagemöglichkeiten von DTA-Untersuchungen	99
8.3 Enthalpie-Änderungen im System $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100
8.4 Eigene Messungen	101
8.41 Messungen in inerter Atmosphäre	103
8.5 Thermogravimetrische Messungen	103
8.51 Die Messungen	105
9. Magnetische Messungen	107
9.1 Ferromagnetische Verbindungen	107
9.2 Die Theorie des Ferromagnetismus	108
9.21 Die CURIE-Temperatur und das Gesetz der korrespondierenden Zustände	110
9.22 Die Theorie von NEEL	111
9.221 Die Wechselwirkung zwischen magnetischen Ionen	114
9.3 Der Einbau von Fremdionen in das Gitter des Gamma Eisen(III)-oxid	115
9.31 Der Einbau von Lithium in das Gitter	115
9.32 Der Einbau von Magnesium in das Gitter	116
9.4 Die Berechnung der magnetischen Momente	117
9.41 Die magnetischen Momente der einzelnen Glieder der Lithiumreihe	117
9.42 Die magnetischen Momente der einzelnen Glieder der Magnesiumreihe	118
9.5 Die Ausführung der magnetischen Messungen	126
9.51 Das Prinzip der Messungen	126
9.511 Die Berechnung der spezifischen Sättigungsmagnetisierung	126
9.512 Die Umrechnung der Sättigungsmagnetisierung in paramagnetische Magneton-Zahlen	127
9.513 Die Bestimmung der magnetischen Werte bei Zimmertemperatur	128

9.5

9.5

9.5

10. Zusammen
gefasst

10.1 D

10.2 D

11. Zusammen

9.52	Die zur Verfügung stehenden magnetischen Meßeinrichtungen	129
9.521	Die Beschreibung der Potsdamer Meßeinrichtung	129
9.522	Die Beschreibung der Leipziger Meßeinrichtung	130
9.53	Der Entmagnetisierungsfaktor	132
9.54	Die Messungen	133
9.541	Aufnahme der Feldstärkeabhängigkeit	133
9.542	Die maximalen Feldstärken	139
9.543	Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen der Lithiumreihe	145
9.544	Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen der Magnesiumreihe	146
9.545	Die Bestimmung der CURIE-Temperatur	148
9.5451	Die I/T-Kurven der Lithiumreihe	149
9.5452	Die CURIE-Punkte der Lichtbogenoxide der Magnesiumreihe	154
10.	Zusammenhängende Betrachtungen der röntgenographischen und magnetischen Aussagen	158
10.1	Die Lichtbogenoxide der Lithiumreihe	158
10.2	Die Lichtbogenoxide der Magnesiumreihe	161
11.	Zusammenfassung der Ergebnisse	164 - 166

1. Liter
des
die Be
analyt
sich mit
verdien.

1.1 Die
Als metas
fassen. A
Daten von
analytisc
sich zu

Man hat a
sich stöck
und kann
bindungen
Verhältnis

1.2 Kurze
 γ -Fa
Ausgehend
Oxid-Jones
besitzt, k
HAG (2) e
Linsen des
 γ -Fa
den, die k
von einer

(1) Kolloid
Chemie
Oxide,
E. Koh
Herste
(2) G. Hög
(3) Verwey
(4) Lörden

1. Literaturübersicht der Arbeiten, die sich mit der Struktur des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beschäftigen

Die Bedeutung verschiedener Eisenoxide auf magnetischem und katalytischem Gebiet löst immer wieder neues Interesse aus, sich mit Details in Strukturfragen diesen Verbindungen zuzuwenden.

1.1 Die Darstellung des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Als metastabile Phase ist das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vollkommen rein kaum zu fassen. Alle Aussagen, die in der Literatur über physikalische Daten von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ publiziert sind und die nicht durch chemisch analytische Angaben untermauert werden, sind deshalb cum grano salis zu betrachten.

Man muß auch daran denken, daß es sehr schwierig ist, vollkommen stöchiometrische Oxide, Carbide und Nitride herzustellen und kann demzufolge beim Darstellen von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durchaus Verbindungen erhalten, die eben nicht das geforderte theoretische Verhältnis von Metall-Kationen zu Oxid-Ionen von 0,67 enthalten (1).

1.2 Kurzer historischer Abriß über Strukturvorstellungen des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Ausgehend vom Magnetit, dessen Verhältnis Metall-Kationen zu Oxid-Ionen 0,75 beträgt und der die bekannte Spinellstruktur besitzt, konnte an Hand von Feinstruktur-Untersuchungen von HÄGG (2) und VERWEY (3) gezeigt werden, daß $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im wesentlichen das gleiche Intensitätsdiagramm wie Magnetit zeigt. Beim $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurden jedoch von KORDES (4) zusätzliche Linien gefunden, die kubisch indiziert werden konnten, aber sicher nicht von einer zweiten Phase herrührten.

(1) Kolloquium im Institut für anorganische und analytische Chemie der Bergakademie Freiberg von Herrn Prof. Dr. Brauer: Oxide, Carbide und Nitride als binäre Phasen.

K. Kohla, über Anwendung des Hedvall'schen Prinzips bei der Herstellung von Titancarbid, Dissertation, Graz (1949)

(2) G. Hägg, Z. physik. Chem. Abt. B 29 (1935) 95

(3) Verwey, Z. kristallogr. Mineralog. Petrogr. Abt. A 91 (1935) 65

(4) Kordes, Z. kristallogr. Mineralog. Petrogr. Abt. A 92 (1935) 139

Die Ansicht
und MICHEL
des Spine
durch
Bild-Im
aus den
angeleitet
enthält.
Von den 24
der Magnet
7-Fe₂O₃ ni
lassen Fall
sire. Durch
ergeben sic
Sauerstoff.
stellen erf
Säuren entst
Selenatbe
Verhalten
$$\begin{matrix} 2+ & 3+ \\ \text{Fe} & \text{Fe} \end{matrix}$$

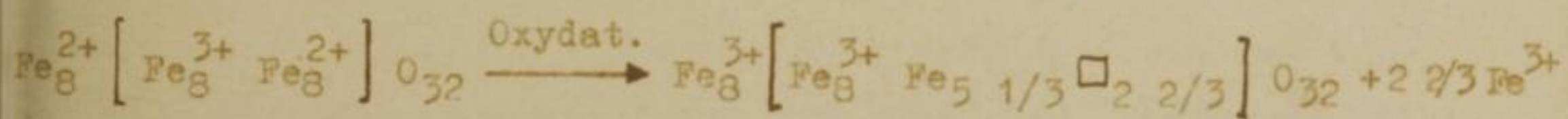
Die röntgen
in den 50er
Helligkeit
Maxwell
1) O. Rand
2) I. Thew
3) R. Brill
4) A. Mich
5) A. Claas

Die Ansichten von BAUDISCH und WELO (1), THEWLIS (2), BRILL (3) und MICHEL (4), welche einen zusätzlichen Sauerstoffeinbau in das Spinellgitter annehmen, konnten bereits von CLAASSEN (5) durch Überlegungen am Beispiel des Abstandes Eisen(III)-Ion Oxid-Ion (1,88 AE) als unmöglich abgetan werden.

Aus den Röntgenfeinstrukturuntersuchungen genannter Autoren kann abgeleitet werden, daß Magnetit acht Moleküle pro Elementarzelle enthält.

Von den 24 Eisen-Ionen (16 Eisen(III)-Ionen und 8 Eisen(II)-Ionen) der Magnetitelementarzelle können deshalb bei der Oxydation zum γ -Fe₂O₃ nicht alle Eisen(III)-Ionen im Gitter verbleiben, da in diesem Fall die elektrochemische Neutralität nicht gewährleistet wäre. Durch die Annahme des Auswanderns von $2 \frac{2}{3}$ Eisen(III)-Ionen ergeben sich äquivalente Verhältnisse für Eisen(III)-Ionen zu Sauerstoff. Diese Hypothese macht weiterhin die Annahme von Leerstellen erforderlich, die durch Auswandern der $2 \frac{2}{3}$ Eisen(III)-Ionen entstehen.

Schematisch kann der Übergang von Magnetit zu γ -Fe₂O₃ folgendermaßen dargestellt werden.



Die röntgenographischen Arbeiten werden nun besonders intensiv in den 50er Jahren durch magnetische Messungen ergänzt. Auch die Möglichkeit der Handhabung von Neutronenstrahlen ließ wichtige Rückschlüsse zu.

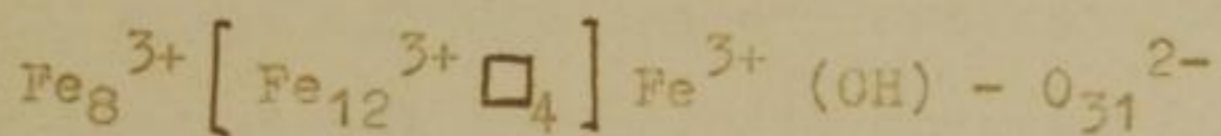
-
- (1) O. Baudisch, L. Welo, Naturwissenschaften 13 (1925) 749
Phil. Mag. J. Sci 50 (1925) 399
Physic. Rev. 25 (1925) 587
 - (2) I. Thewlis, Phil. Mag. J. Sci (7) 12 (1931) 1089
 - (3) R. Brill, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. Abt. A
83 (1932) 323 - 25
 - (4) A. Miché, These, Paris (1937)
 - (5) A. Claassen, Proc. physic. Soc. 38 (1926) 482

1.3 Magne
KOHY und
tisiern
sprech
auf Güte
SCHA und
am den T
von DAVID
Messungen
 $f = Fe_2O_3$
 Fe_3
na unters
(5).
loch die
an defini
und die L
suchter
vorschlag
Ergebnis
ferrit (L
deutet ve
(1) v. 2.
(2) L. 2.
(3) 0.
(4) I. 2.
(5) siehe
(6) G. A.
(7) P. B.

1.3 Magnetische Messungen und Neutronenbeugungsaufnahmen

HENRY und BOEHM (1) konnten durch Messung der Sättigungsmagnetisierung an definierten Proben von γ -Fe₂O₃ zeigen, daß entsprechend der HÄGG'schen Vorstellung eine Leerstellenverteilung auf Oktaederteilgitter sehr wahrscheinlich ist.

SINHA und SINHA (2), welche aus eigenen Röntgenuntersuchungen, aus den Ergebnissen von FINCH und SINHA (3), aus den Messungen von DAVID und WELCH (4) und aus den Resultaten der magnetischen Messungen von HENRY und BOEHM (l. c.) den Vorschlag machen, dem γ -Fe₂O₃ die Elementarzelle



zu unterstellen, gestatten sich dabei mehrere Vereinfachungen (5).

Auch die Arbeiten von FERGUSON und HASS (6), welche ebenfalls an definierten Proben von γ -Fe₂O₃ die magnetische Struktur und die Leerstellenverteilung durch Neutronenbeugung untersuchten, können ihre Ergebnisse mit dem HÄGG'schen Strukturvorschlag in Einklang bringen.

Ergebnisse von BRAUN (7) konnten im Vergleich mit Lithiumferrit (LiFe₅O₈) ebenfalls mit dem Leerstellenvorschlag gedeutet werden.

(1) W. E. Henry, M. J. Boehm, Physic. Rev. 101 (4) (1956) 1253

(2) K. P. Sinha, A. P. B. Sinha, J. physic. Chem. 61 (1957) 758

(3) G. J. Finch, K. P. Sinha, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A
241 (1957) 1

(4) I. David, A. I. F. Welch, Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 1642

(5) siehe auch magnetischer Teil dieser Arbeit

(6) G. A. Ferguson jr., M. Mass Physic. rev. 112 (4) (1958) 1130

(7) P. B. Braun, Nature (London) 170 (1952) 1123

1.4 Heuere
Nach Ergeb
von 5 a
Diagramm
 $a/a = 2$
Von OOSTER
Diagramm
ferenzen.
dadurch, d
mit $a_0 = 8$
Sehr inter
genau ist
das Auftre
lich erach

Die Ausich
gleichen,
schichte

- (1) I. Bel
- (2) H. Col
- (3) S. W.
- (4) I. P.
Clay

1.4 Neuere Ansichten über die Struktur des γ -Fe₂O₃

Nach Ergebnissen von BEHAR (1) und COLLONGUES (2) soll auf Grund von 5 sehr schwachen zusätzlichen Linien im Röntgenintensitätsdiagramm für γ -Fe₂O₃ eine Elementarzelle mit $a_0 = 8,33$ AE und $c/a = 2$ angenommen werden.

Von OOSTERHOUT und ROOIJMANS (3) finden im Röntgenintensitätsdiagramm zwischen $\vartheta = 6$ und 23° sehr schwache zusätzliche Interferenzen. Sie erklären die Interferenzen in ihrer Gesamtheit dadurch, daß sie dem γ -Fe₂O₃ eine tetragonale Elementarzelle mit $a_0 = 8,33$ AE und $c/a = 3$ unterstellen.

Sehr interessant und auf die Vorgeschichte der Präparate eingehend ist die Ansicht von BERNAL, DASGUPTA und MACKAY (4), die das Auftreten von γ -Fe₂O₃ in drei Strukturvarianten als möglich erachtet:

1. Spinellstruktur
2. Spinellstruktur mit kubisch primitiven Überstrukturlinien
3. Spinellstruktur mit tetragonalen Überstrukturlinien

Die Ansichten der verschiedenen Autoren untereinander zu vergleichen, scheidet oftmals an fehlenden Angaben über Vorgeschichte und Reinheit der Proben.

(1) I. Behar, R. Collongues, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci
244 (1957) 1617

(2) R. Collongues, Thèse Paris (1954)

(3) G. W. van Oosterhout, C. I. M. Rooijmans, Nature (London)
161 (1958) 44

(4) I. P. Bernal, D. R. Dasgupta, A. L. Mackay,
Clay Minerals Bul. 4 (1959) 15

2. Problem
2.1 Abbren
in
Wie SCHA
kannte, is
zwischen B
heitliche
An Hand vo
SCHA (2
existenz
 Fe_2O_3
2.2 Abbren
An Hand vo
des Fe_2O_3

die Leert
folgendes
Mit Zunah
die Phasen
Bei einen
SCHA
als einen
Es ist an
als vortag
isierter
eine Frage

(1) R. Sch
(2) R. Sch

2. Problemstellung

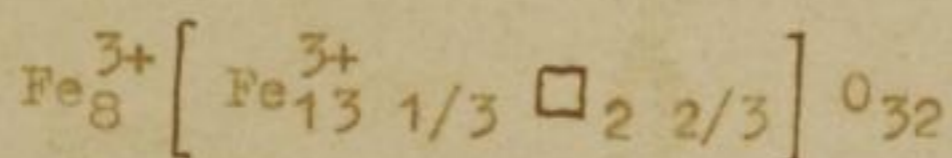
2.1 Abbrennen eines Lichtbogens zwischen Reinsteisen­elektroden in Sauerstoffatmosphäre

Wie SCHRADER (1) bei Untersuchungen an Lichtbogenoxiden zeigen konnte, ist es nicht möglich, beim Abbrennen eines Lichtbogens zwischen Reinsteisen­elektroden in Sauerstoffatmosphäre eine einheitliche Phase ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zu gewinnen.

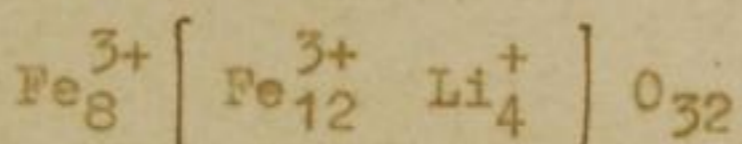
An Hand von Röntgen-Intensitätsdiagrammen konnten SCHRADER und BÜTTNER (2) feststellen, daß unter diesen Bedingungen drei koexistente Phasen entstehen, die als $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ identifiziert werden können.

2.2 Abbrennen von Eisen-Nickellegierungen

An Hand von Versuchen, durch Einbau von Fremdionen in das Gitter des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$



in Analogie zum Lithiumferrit



die Leerstellen aufzufüllen, konnte mit Nickel als Fremdion folgendes gezeigt werden:

Mit Zunahme der Nickelkonzentration der Lichtbogenoxide nehmen die Phasenanteile des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und des $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ab.

Bei einem Nickelgehalt zwischen 5,07 und 7,82 Gew.-% findet SCHRADER (1) aus Röntgenintensitätsmessungen nur noch Linien, die einem Spinell zugeordnet werden können.

Es ist anzunehmen, daß der Einbau von Fremdionen in das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Wirtsgitter zu Ferriten führen muß. Inwieweit man von stabilisiertem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oder von Ferriten sprechen darf, ist nur eine Frage des Standpunktes.

(1) R. Schrader, Habilitationsschrift (1955)

(2) R. Schrader, G. Büttner, Z. anorg. allg. Chem. im Druck

2.3 Darste
In Bahnen
tischen
sicht we
1. Bei
auf
Höht
2. welo
fren
Die Ionen
sind glo
den Ionen
Eisen-(III)

(1) Phily

2.3 Darstellung von lithium- und magnesiumhaltigem γ -Fe₂O₃

Im Rahmen dieser Arbeit soll durch den Einbau von diamagnetischen Ionen (Li⁺, Mg⁺⁺) in das Gitter des γ -Fe₂O₃ untersucht werden:

1. Bei welcher Fremdionenkonzentration nur noch eine Phase auftritt, wobei als Kriterium die Spinell-Linien des Röntgenintensitätsdiagrammes zu verwenden sind; und
2. welche Veränderungen das Gitter des γ -Fe₂O₃ durch den Fremdioneneinbau erfährt.

Die Ionenradien (1) von Lithium-(I)-Ion und Magnesium-(II)-Ion sind gleich und betragen 0,78 AE. Dieser Wert liegt zwischen dem Ionenradius des Eisen-(II)-Ion (0,83 AE) und dem des Eisen-(III)-Ion (0,68 AE).

(1) Phillips Res. Rep. 9 (1954) 308

5. Darstellung
5.1 Ausg.
5.1.1 Niede
Es wurde G
ein Drecke
Knoten aus
ca. 500° C
Die Auswert
Nigungen:
Nickel,
Silicium
Magnesi
Nicht nach
5.12 Lithi
Das Lithi
sagen wor
5.13 Magn
ebenfalls
5.14 Magn
p. a. Pt.
5.15 Eisen
Oxid
5.16 Sauer
Der Bomben
eine Malf
zu entfer
5.17 Stic
Es sauerst
KOH-Tur
(1) 7. 2.

3. Darstellung der Präparate

3.1 Ausgangssubstanzen

3.1.1 Eisen:

Es wurde Carbonyleisenpulver - Riedel de Häen-AG - verwendet. Zum Zwecke der spektralanalytischen Untersuchung wurden Elektroden aus dem Carbonyleisenpulver in Stickstoffatmosphäre bei ca. 800° C hergestellt.

Die Auswertung des Funkenspektrogramms ergab folgende Verunreinigungen:

Nickel, Kupfer, Aluminium	$10^{-4} - 10^{-3} \%$
Silizium	$10^{-3} - 10^{-2} \%$
Magnesium	$10^{-3} - 10^{-2} \%$

Nicht nachweisbar waren: Cr, V, Co, Mn, As, Ti, Mo

3.12 Lithiumcarbonat:

Das Lithiumcarbonat war von der Fa. E. Merck, Darmstadt, bezogen worden. Es trug die Bezeichnung p. a.

3.13 Magnesium:

ebenfalls von der Fa. E. Merck, Darmstadt, trug die Bezeichnung p. a.

3.14 Magnesiumoxid,

p. a. Fa. E. Merck, Darmstadt

3.15 Eisenoxid

Eisenoxid zur Analyse nach Brandt.

3.16 Sauerstoff

Der Bombensauerstoff wurde gegebenenfalls über Ätzkali und durch eine Kühlfalle (flüss. Luft) geleitet, um Feuchtigkeitsspuren zu entfernen.

3.17 Stickstoff

Um sauerstofffreien Stickstoff zu erhalten, wurde ein MAYER-RONGE-Turm (1) in den Gasstrom geschaltet.

(1) F. R. Mayer, G. Ronge, Angew. Chem. 52 (1939) 637

3.7 Herste
3.71 Block
Kopprückf
den dar
Lithium in
doch wegen
Kupfelerze
Gegenüber
Lithiumer
Kiese wech
Die nachfo
Eisen und
Kupferoxid
Porzellan
trocken vo
vermieden
nicht nur
Die so er
erziffenen
gesintert,
Die folgen
der mit ab
zur beim A

3.2 Herstellung der Elektroden

3.21 Mischungen zur Herstellung von lithiumhaltigem γ - Fe_2O_3
Ursprünglich wurde daran gedacht, lithiumhaltige Eisenelektroden durch Tränken von gesintertem Eisenpulver mit metallischem Lithium im Vakuum zu erhalten. Dieses Verfahren erwies sich jedoch wegen der schwierigen Dosierung und der mangelhaften Homogenisierung des Lithiums an Eisengerüst als unbrauchbar.

Demgegenüber erwiesen sich Mischungen aus Eisenpulver und Lithiumkarbonat durch ihre relativ gute Sintereigenschaft für diese Zwecke als sehr brauchbar.

Die nachfolgend in Tabellen 1 und 2 aufgeführten Mischungen aus Eisen und Lithiumkarbonat und Eisen/Magnesium bzw. Eisen/Magnesiumoxid wurden sämtlich in einer Kugelmühle (Porzellantrömmel, Porzellankugeln) 120 h homogenisiert. Die Homogenisierung wurde trocken vorgenommen, da ja das Einbringen von Wasser weitgehend vermieden werden sollte. Auch organische Lösungsmittel sollten nicht zur Anwendung kommen.

Die so erhaltenen Mischungen wurden chargenweise in Pyrolanschiffchen gegeben und bei $900 - 1000^\circ$ in Wasserstoffatmosphäre gesintert, und in Stickstoffatmosphäre abkühlen gelassen.

Die folgende Abb. 1 zeigt die zum Sintern verwendete Apparatur. Der mit abgebildete MAYER-RONGE Turm wurde selbstverständlich nur beim Arbeiten mit Stickstoff benutzt.



Abb. 1 Apparatur zum Sintern der Elektroden

Wisch

Pro

- 1
- 2
- 4
- 5
- 7
- 8
- 9
- 11
- 12
- 13
- 14
- 15
- 16
- 18

3.22 Wis

Als der

Wisen-Tag

Wochung

tissen Lu

amiglich

wie unter

3.3 Dur

3.31 Die

Die durch

50 x 5 x

halter (e

um Anoi

und brau

etwa zur

Tabelle 1

Mischungen zur Herstellung der Elektroden (Lithiumreihe)

Probe No	Mischung		Ges. Li-Geh. im Lichtbogenoxid Gew. %
	Eisen (g)	Lithiumcarb. (g)	
1	112	37	4,81
2	50	50 Misch. 1	2,89
4	180	50 " 1	0,95
5	190	10 " 1	0,31
7	170	30 " 1	1,18
8	160	40 " 1	1,46
9	150	50 " 1	2,29
11	199	1 " 1	0,035
12	198	2 " 1	0,105
13	197	3 " 1	0,12
14	196	4 " 1	0,118
15	199,9	0,1 " 1	0,015
16	195	5	0,3
18	191	9	0,69

3.22 Mischungen zur Herstellung von magnesiumhaltigem β -Fe₂O₃
 Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß als Ausgangsmaterial
 Eisen-Magnesiummischungen dienten. Ab Probe Mg XV mußten dann
 Mischungen aus Eisen-Magnesiumoxid benutzt werden, da bei
 diesen Zusammensetzungen met. Magnesium das Sintern beinahe
 unmöglich machte. Es wurden die gleichen Versuchsbedingungen,
 wie unter 3.21 beschrieben, benutzt.

3.3 Darstellung der Eisen-(III)-Oxid-Aerosole

3.31 Die Elektroden

Die durch Sintern erhaltenen Elektroden mit der Abmessung ca.
 50 x 5 x 5 mm wurden als Kathode und Anode in die Elektroden-
 halter (siehe Abb. 2) eingesetzt. Die Elektrodenhalter waren
 aus Messing gefertigt, hatten eine relativ große Oberfläche
 und brauchten nicht durch Wasser gekühlt zu werden, da sie
 etwa zur Hälfte aus der Apparatur ragten.

Hect

Probe

I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
XVI
XVII
XVIII
XIX
XX

(*) ab Pr

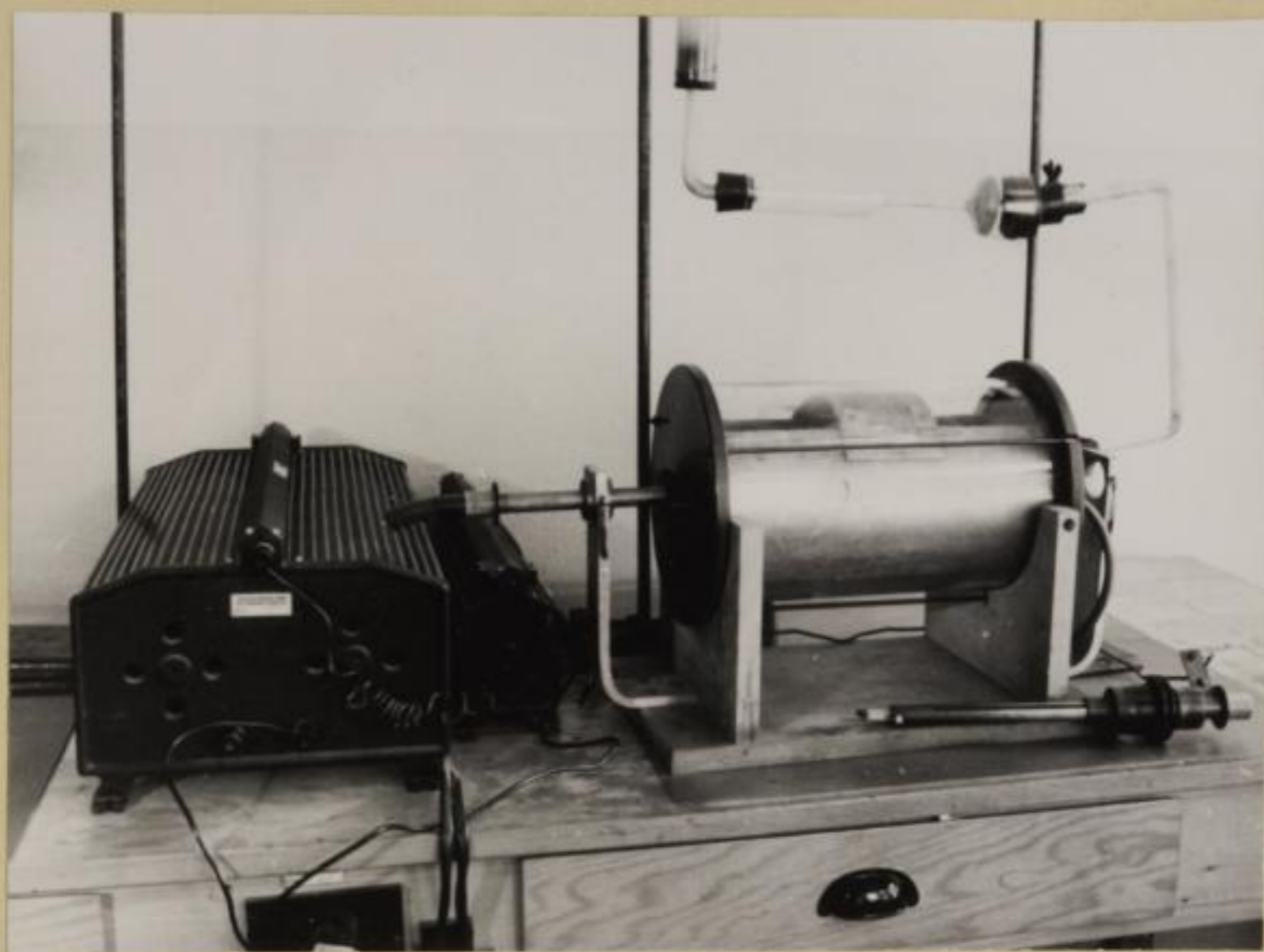


Abb. 2 Teilansicht der Apparatur (Lichtbogengerät)

Tabelle 2

Mischungen zur Herstellung der Elektroden (1) (Mg-Reihe)

Probe No.	Mischung			Ges. Mg-Gehalt (Gew.-%)
	Eisen (g)	Magnesium (g)	Magnesium- oxid (g)	
I	99	1,0		0,99
II	99,1	0,9		0,89
III	99,2	0,8		0,8
IV	99,3	0,7		0,69
V	99,4	0,6		0,55
VI	99,5	0,5		0,44
VII	99,6	0,4		0,37
VIII	99,7	0,3		0,27
IX	99,8	0,2		0,18
X	99,9	0,1		0,09
XI	98,8	1,2		1,18
XII	98,6	1,4		1,35
XIII	98,4	1,8		1,75
XIV	98,0	2,0		1,85
XV a	98,0		3,3	1,95
XVI a	97,8		3,6	2,15
XVII a	97,6		3,9	2,44
XVIII a	97,4		4,3	2,56
XIX a	97,2		4,6	2,76
XX a	97,0		5,2	3,09
XXI a	86,0		15,0	8,96
XXII a	80,0		22,0	13,01

(1) Ab Probe XV a erfolgte das Sintern bei 1250° C in N₂-Atmosph.

S. 4 Die A
S. 47 Auf
Die A
1.
2.
Das folge
apparatur



Abb. 3
ein har
350 x 210
stell. M
prestoff
von 15 m
Deckel, d
der sich
die Hand
kleidet.
stören. 21

3.4 Die Apparatur

3.41 Aufbau der Apparatur

Die Apparatur bestand

1. aus dem Lichtbogenteil mit Sauerstoffzuführung (Entstehung der Aerosole) und
2. aus der Absaugvorrichtung mit Drehschieberpumpe und Glasnutsche (Auffangen der Aerosole)

Das folgende Bild 3 gibt einen Überblick auf die Gesamtapparatur zur Darstellung der Aerosole.

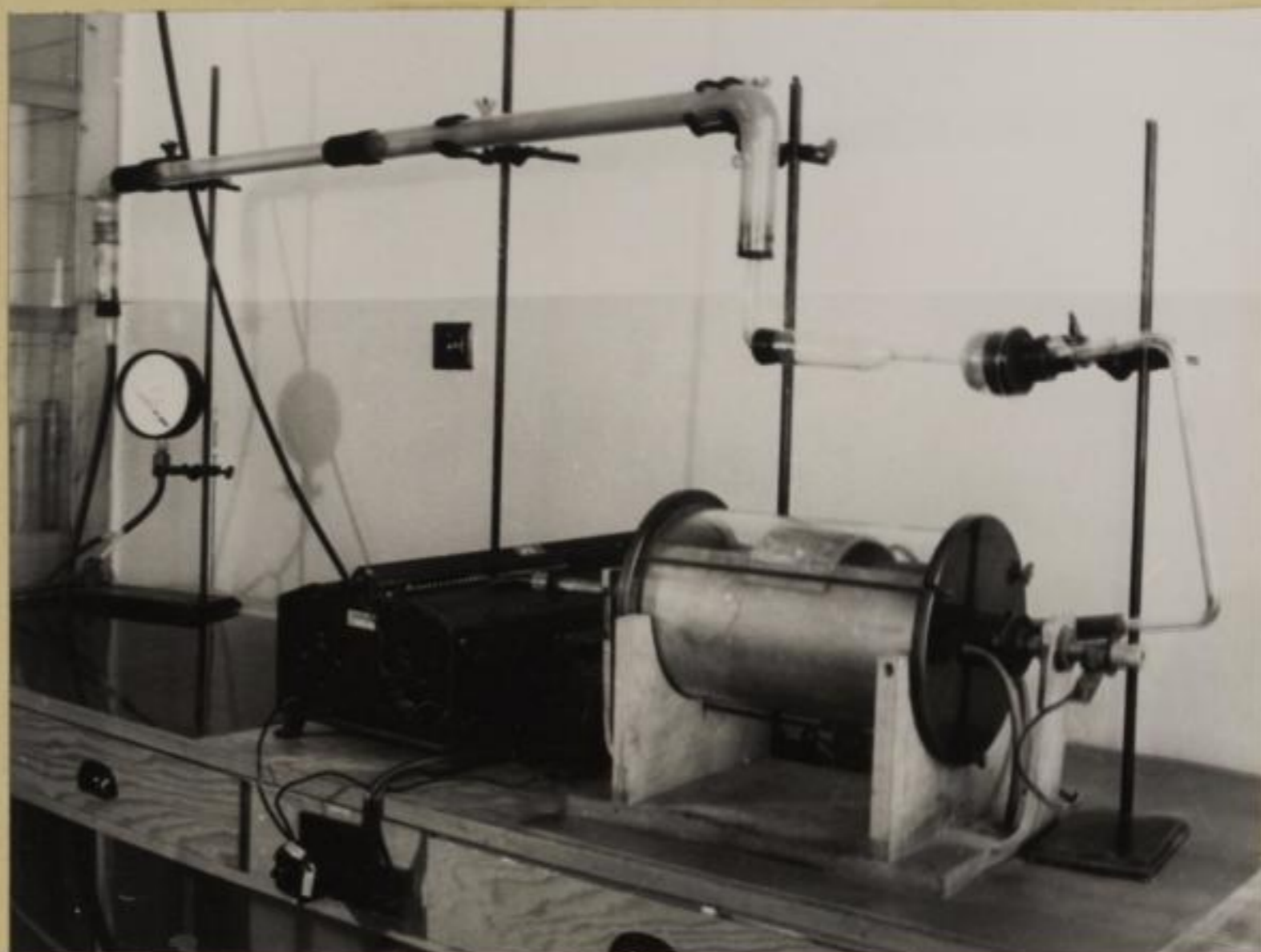


Abb. 3 Gesamtapparatur zur Aerosol-Darstellung

Ein horizontal liegender Glaszylinder von der Dimension 350 x 210 mm mit der Wandstärke 5 mm ruht auf einem Holzgestell. Die beiden offenen Seiten sind durch Deckel aus Hartpreßstoff mit einem Durchmesser von 260 mm und einer Dicke von 15 mm verschlossen. Durch eine Metallhalterung werden die Deckel, die zur Abdichtung mit einer Rille versehen sind, in der sich Asbestpapier befindet, an den Glaszylinder gedrückt. Die Wand des Glaszylinders ist zu $\frac{2}{3}$ mit Asbestpappe ausgekleidet. Abtropfendes Eisen würde sonst den Glaszylinder zerstören. Die Deckel enthalten die entsprechenden Bohrungen für

die Elektro
Sauerstoffe
ung. Bl
erpump
die beste
lungen zu
Anschlags
A. 412 S
Mit einem
wendung für
gewährleist
Eine Ueber
Sauerstoffe
die Elektro
A. 412 Spann
Je nach d
mit Spannun
es. 5 A ge
da man eine
Charakteris
Sicherheit
der vorgege
mit 20 A be
A. 412 Ent
sein Elektro
Lampfen und
durch die h
Methode so
bewirkt ein
stärkte El
trotzen mit
zu starken
die Elektro
die Langsam
in Zunderge

die Elektrodenhalter (320 mm lang, 20 mm Durchmesser) für Sauerstoffzuleitungsrohr und die Durchführung der Absaugleitung. Die Absaugleitung ist mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe verbunden, die eine Saugleistung von $4 \text{ m}^3/\text{h}$ zeigt.

Um Reste des Aerosols abzuscheiden und nicht in die Pumpe gelangen zu lassen, wurden entsprechende Glas- und Wattefilter zwischengeschaltet.

3.411 Das Sauerstoffangebot

Mit einem Feinmeßmanometer, wie es bei Flammenphotometern Verwendung findet, konnte ein immer gleichgroßer Sauerstoffstrom gewährleistet werden.

Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß ungefähr die 100fache Sauerstoffmenge zur Verfügung steht.

Die Einstellung des Feinmeßmanometers betrug immer $0,11 \text{ kp/cm}^2$.

3.412 Spannung und Strom

Je nach der elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden wurde mit Spannungen zwischen 50 und 70 V und einer Stromstärke von ca. 5 A gearbeitet.

Da man einen Gleichstromlichtbogen als Leiter mit fallender Charakteristik (Strom - Spannungskurve) ansehen muß, ist aus Sicherheitsgründen ein Ohm'scher Widerstand vorzuschalten. Der vorgeschaltete Widerstand betrug 10 Ohm und konnte maximal mit 20 A belastet werden.

3.42 Entstehen und Auffangen des Aerosols

Beim Zünden des Lichtbogens werden Eisen und Fremdmetalle verdampfen und der Lichtbogen brennt.

Durch die hohe Stromdichte (kleiner Brennfleck) wird die Kathode so heiß, daß sie als Glühkathode wirkt. Der Sauerstoff bewirkt eine Oxidation des Metaldampfes zum Oxid. Dicht gesinterte Elektroden brennen ruhiger und langsamer ab als Elektroden mit großem Porenvolumen. Bei letzteren kommt es zuweilen zu starkem Spritzen und Tropfen.

Die Elektroden wurden von Hand nachgestellt.

Ein langsames Absaugen (siehe röntgenograph. Teil) entspricht im Endergebnis einer thermischen Behandlung der Proben.

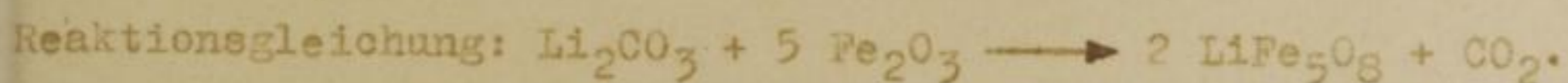
Das Jero...
Laren P...
wege
Belamie...
Stemle...
Hogenrid...
keit bein...
rid van...
einen Ba...
3.5 Dar...
Nach DA...
(III)-Oxid...
homogenis...
Sinterkor...
genetis...
wintert...
Nach den...
Produkt...
den milte...
Reaktion...
3.6 Dar...
Nach POS...
(III)-Oxid...
den vorbe...
wurde...
Gerück...
Reaktion...
3.7 Dar...
Nach GORT...
4.4 g Magn...
(1) I. Dav...
(2) Ponn...
(3) E. I.

Das Aerosol wurde in einer Glasnutsche, die mit einem mittleren Filter bestückt war, aufgefangen. Die Länge des Absaugweges betrug ca. 120 cm. In der Leitung (Durchmesser 15 mm) befanden sich zwei rechte Winkel. Grobe Teilchen gelangten niemals bis zur Nutsche. Größere Schichten als 3 mm Lichtbogenoxid wurden vermieden, weil sie die Absauggeschwindigkeit beeinflussten. Mit einem Haarpinsel wird das Lichtbogenoxid vom Filter entfernt, in ein Wägegläschen gegeben und in einem Exsikkator über Phosphorpentoxid aufbewahrt.

3.5 Darstellung von Lithiumferrit (LiFe_5O_8)

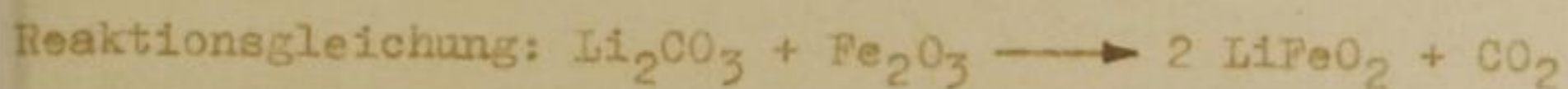
Nach DAVID und WELCH (1) wurde ein Gemisch aus 160 g Eisen-(III)-Oxid und 35,9 g Lithiumkarbonat 120 h in der Kugelmühle homogenisiert. Darauf wurde die Mischung chargenweise in einen Sinterkorundtiegel gegeben, der Tiegel in einen Muffelofen eingesetzt und in Sauerstoffatmosphäre ca. 1 h bei 1000°C gesintert.

Nach dem Abkühlen ungefähr auf 20°C wurde ein dunkelbraunes Produkt erhalten, welches in der Achatschale aufgerieben werden mußte.



3.6 Darstellung von Lithiumferrit (LiFeO_2)

Nach POSNJAK und BARTH (2) wurde ein Gemisch aus 16 g Eisen-(III)-Oxid und 7,4 g Lithiumkarbonat wie bei LiFe_5O_8 beschrieben vorbehandelt und ceteris paribus zur Reaktion gebracht. Es wurde ein rotbraunes Produkt erhalten, welches durch leichtes Zerdrücken in Pulver zerfiel.



3.7 Darstellung von Magnesiumferrit (MgFe_2O_4)

Nach GORTER (3) wurde ein Gemisch aus 16 g Eisen-(III)-Oxid und 8,4 g Magnesiumkarbonat unter den gleichen Bedingungen wie

(1) I. David, A. I. E. Welch, l. c.

(2) Posnjak, Barth, Physic. Rev. (2) 38 (1931) 2234

(3) E. W. Gorter, Philips Res. Rep. 9 (1934) 337

110,0
Korund
74
in
Hart

LiFe_5O_8 homogenisiert. Die Mischung wurde in einen Sinterkorundtiegel gegeben, darauf in einen Muffelofen gestellt und 24 h bei 700°C in Sauerstoffatmosphäre reagieren gelassen. Es entstand ein hellbraunes pulverförmiges Produkt.

Reaktionsgleichung: $\text{Mg CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Mg Fe}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$

4. Anal
Der in
mit
Lamp
werden.
bunt
Eintem
kann de
reistro
in Ve
eine re
Magne
Teil de
die Mi
zentrat
kultend
Die in
entf
Magne
4.1 Ma
berleg
zu er
das Li
wurde,
große
kann
Monna
binien,
ergibt
Magal
lon (3
(1) MI
(2) O.
(3) 2.

4. Analytische Bestimmungen

Der Lithiumgehalt bzw. der Magnesiumgehalt der Lichtbogenoxide konnte aus den vorgegebenen Mischungsverhältnissen der Ausgangssubstanzen nur mit sehr großer Unsicherheit angegeben werden. Das ist umso leichter verständlich, da ja Lithiumkarbonat einen Schmelzpunkt von 732°C aufweist. Bereits beim Sintern der Elektroden, welches bei 1000°C ausgeführt wurde, kann das Lithiumkarbonat teilweise herausmelzen und die Elektroden verkrusten. Auch kann es mit dem Schiffchenmaterial in Wechselwirkung treten.

Eine zweite Quelle, die unkontrollierbare Lithiumverluste bzw. Magnesiumverluste verursachte, war dadurch gegeben, daß ein Teil der Metalle (Lithium, Magnesium) im Lichtbogen verdampfte. Die Differenz zwischen vorgegebener und gemessener Lithiumkonzentration betrug bis zu 30 %. Die Magnesiumverluste waren bedeutend geringer und betrugen maximal 10 %.

Die im Rahmen der Untersuchungen hergestellten Lichtbogenoxide enthielten Lithiumbeimengungen von ca. 0,01 - 4,8 Gew.-%, bzw. Magnesiumbeimengungen von ca. 0,1 - 11,9 Gew.-% Magnesium.

4.1 Die Bestimmung des Lithium

Überlegungen, die Eisen-Lithium-Trennung beispielsweise dadurch zu ermöglichen, daß das Eisen als Hydroxid abgetrennt wurde und das Lithium danach gravimetrisch bzw. titrimetrisch bestimmt wurde, führten zu dem Ergebnis, daß Adsorptionseffekte (1) zu große Fehlerquellen ergeben.

Auch ein Verfahren, wie es SAMUELSON (2) vorschlägt, mittels Ionenaustauscher Eisen-(III)-Ionen komplex als Eisenzitrat zu binden, um damit die Lithium-(I)-Ionen isolieren zu können, ergibt zu große Fehlerquellen. Zudem muß unter Ausschluß des Tageslichtes gearbeitet werden, um eine photochemische Reduktion (3) des Eisen-Zitrat-Komplexes zu verhindern.

(1) Biltz-Fischer, Ausführung quantitativer Analysen (1953) 59

(2) O. Samuelson, Ion exchange in analytical chemistry (1953) 156ff

(3) J. J. Lingane, J. Americ. chem. Soc. 68 (1946) 2448-53

Eine polarographische Bestimmung des Lithium stößt wegen seines hohen negativen Abscheidungspotentials von - 3,29 V auf erhebliche Schwierigkeiten.

4.11 Flammenphotometrische Bestimmung

Erfolgversprechend erschien das flammenphotometrische Bestimmungsverfahren für Lithium, zumal hier die Empfindlichkeit, ausgedrückt durch die untere Grenzkonzentration (für die Wellenlänge von 670 nm liegt sie bei 0,002 mg/l) bei einer optimalen Konzentration von 0,1 - 20 mg/l, dem nur äußerst sparsam möglichen Einsatz der jeweiligen Proben voll Rechnung trägt. Die einfache Handhabung und der geringe Zeitaufwand der Methode bieten eine willkommene Ergänzung zur angeführten Genauigkeit.

4.111 Ermittlung der optimalen Anregungsbedingung

Es wurde ein Flammenphotometer vom VEB Carl Zeiss, Jena, benutzt. Zur Anregung diente ein Gemisch aus Acetylen-Preßluft. Die Lichtzerlegung erfolgte mit einem Lithiuminterferenzfilter. Die Messungen wurden mittels der direkt anzeigenden Ausschlagmethode durchgeführt. Der p_H -Wert der zur Messung kommenden Probelösungen sowie der der Eichlösungen lag bei p_H 2.

Entsprechend der Arbeitsvorschrift wurde zunächst der Umkehrpunkt für einen Preßluftdruck von 0,4 atü festgelegt. Dies ist der Punkt, an dem für die anderen konstanten Parameter (Saughöhe, Luftzusammensetzung etc.) optimale Bedingungen für die analytische Bestimmung vorliegen. An Hand der Kurve ergibt sich ein Acetyldruck von 30 mm Wassersäule.

In der Tabelle 3 sind die Werte zur Ermittlung der optimalen Versuchsbedingung zusammengestellt.

Die Abb. 4 zeigt die graphische Darstellung der in Tabelle 3 zusammengestellten Meßwerte.

Tabelle 3

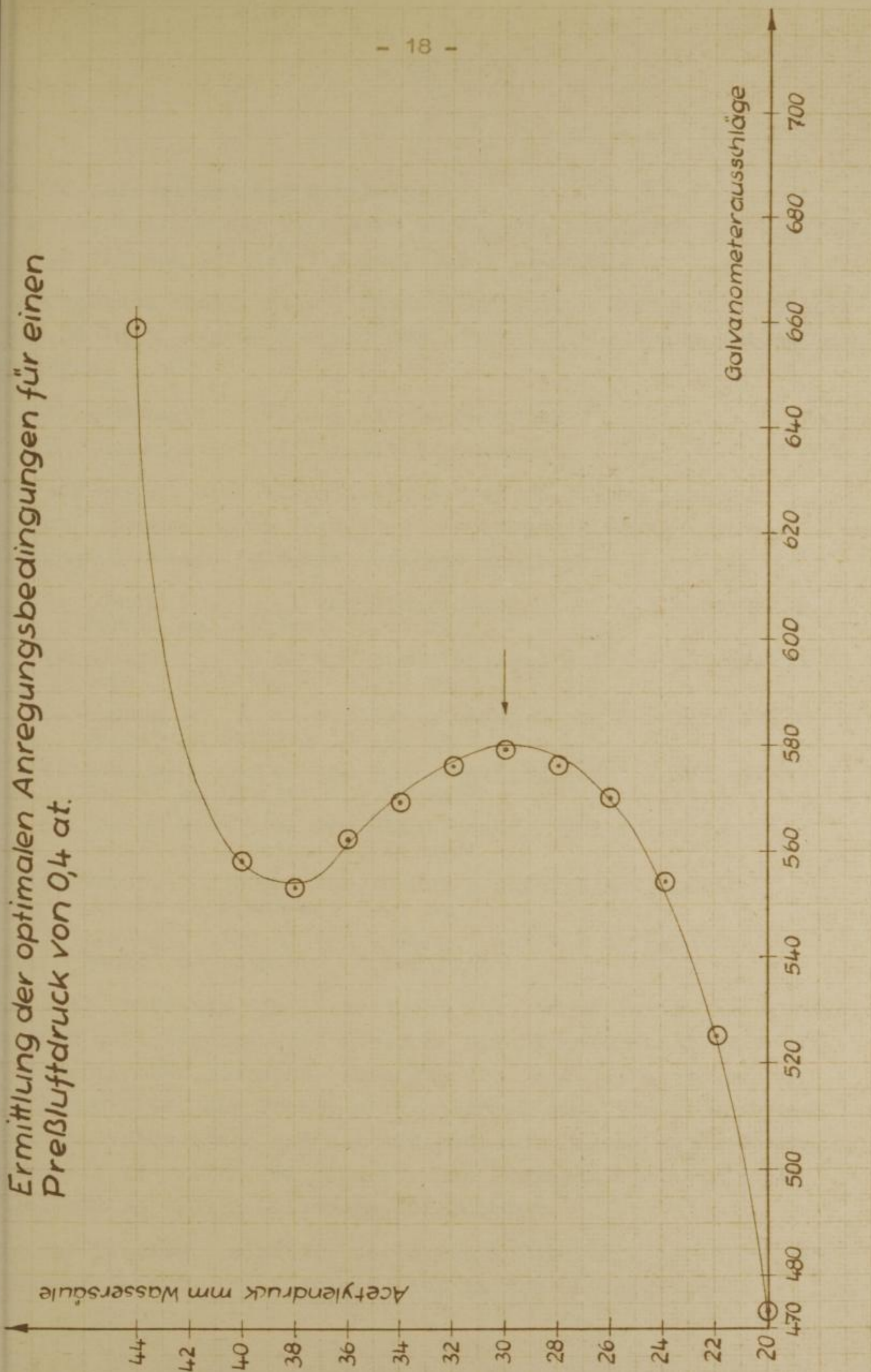
Ermittlung der optimalen Anregungsbedingung

<u>Acetylen</u> <u>mm Wassersäule</u>	<u>Galvanometeraussschläge</u>	<u>Preßluftdruck</u> <u>0,4 at</u>
20	473	
22	526	
24	555	
26	571	
28	577	
30	580	
32	577	
34	570	
36	563	
38	554	
40	559	
42	660	
44	790	

Ermittlung der optimalen Anregungsbedingungen für einen
Preßluftdruck von 0,4 at.

ans
↑

Ermittlung der optimalen Anregungsbedingungen für einen
Preßluftdruck von 0,4 at.



4.112 Aufstellung der Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve wurde eine annähernd $m/2$ Lithiumchloridlösung hergestellt (ca. 3,5 g Lithium/l).

Zur genauen analytischen Lithium-Bestimmung wurden zwei Proben von je 10 ml abgenommen und das Lithium als Lithiumphosphat ausgewogen.

1. Auswaage: 0,1493 g Lithiumphosphat
2. Auswaage: 0,1497 g Lithiumphosphat

Daraus ergibt sich ein Mittelwert von 26,879 mg Lithium in 10 cm^3 Lösung. Durch Verdünnen der Ausgangslösung (Stammlösung C) wurden folgende Lösungen erhalten:

1. Lösung D 10 ml von Stammlösung C auf 1 l aufgefüllt
Gehalt an Lithium 26,88 mg/l
2. Lösung E 20 ml von Stammlösung C auf 1 l aufgefüllt
Gehalt an Lithium 53,76 mg/l
3. Lösung F 30 ml von Stammlösung C auf 1 l aufgefüllt
Gehalt an Lithium 80,64 mg/l
4. Lösung G 40 ml von Stammlösung C auf 1 l aufgefüllt
Gehalt an Lithium 107,52 mg/l
5. Lösung H 5 ml von Stammlösung C auf 1 l aufgefüllt
Gehalt an Lithium 13,44 mg/l
6. Lösung I 100 ml von Lösung D auf 1 l aufgefüllt
Gehalt an Lithium 2,69 mg/l
7. Lösung J 100 ml von Lösung I auf 1 l aufgefüllt
Gehalt an Lithium 0,269 mg/l

Um evtl. störende Einflüsse durch das Eisenchlorid zu erkennen, wurden zwei Lösungen mit gleicher Eisenionenkonzentration wie bei den Proben gemessen, es ergab sich ein Galvanometerauschlag von 40. Als Proben wurden einmal eine Eisenlösung aus der Analysenausgabe und zum anderen eine Lösung eines Gamma Eisen-(III)-Oxid P 262 benutzt. Die Lösungen wurden gleichbleibend in 0,01 n Salzsäure aufgenommen.

In der Tabelle 4 sind die Werte zur Aufstellung der Eichkurve zusammengefaßt. Die Eichkurve ist in Abb. 5 dargestellt.

Tabelle 4
Meßergebnisse der Eichlösungen

	Galvanometerausschlag	mg Li/l
Lösung G :	4077	107,52
Lösung F :	3567	80,54
Lösung E :	2827	53,76
Lösung D :	1737	26,88
Lösung H :	1007	13,44
Lösung I :	216	2,69
Lösung J :	20	0,27

Von den aufgeschriebenen Galvanometerausschlägen wurden die Wasserwerte bereits abgezogen.

Vor jeder Messung wurden mit Eichlösungen Minimum und Maximum überprüft. Die Tab. 5 enthält die Gesamt-Lithiumgehalte der Lichtbogenoxide.

Tabelle 5
Gesamtlithiumgehalt der Lichtbogenoxide

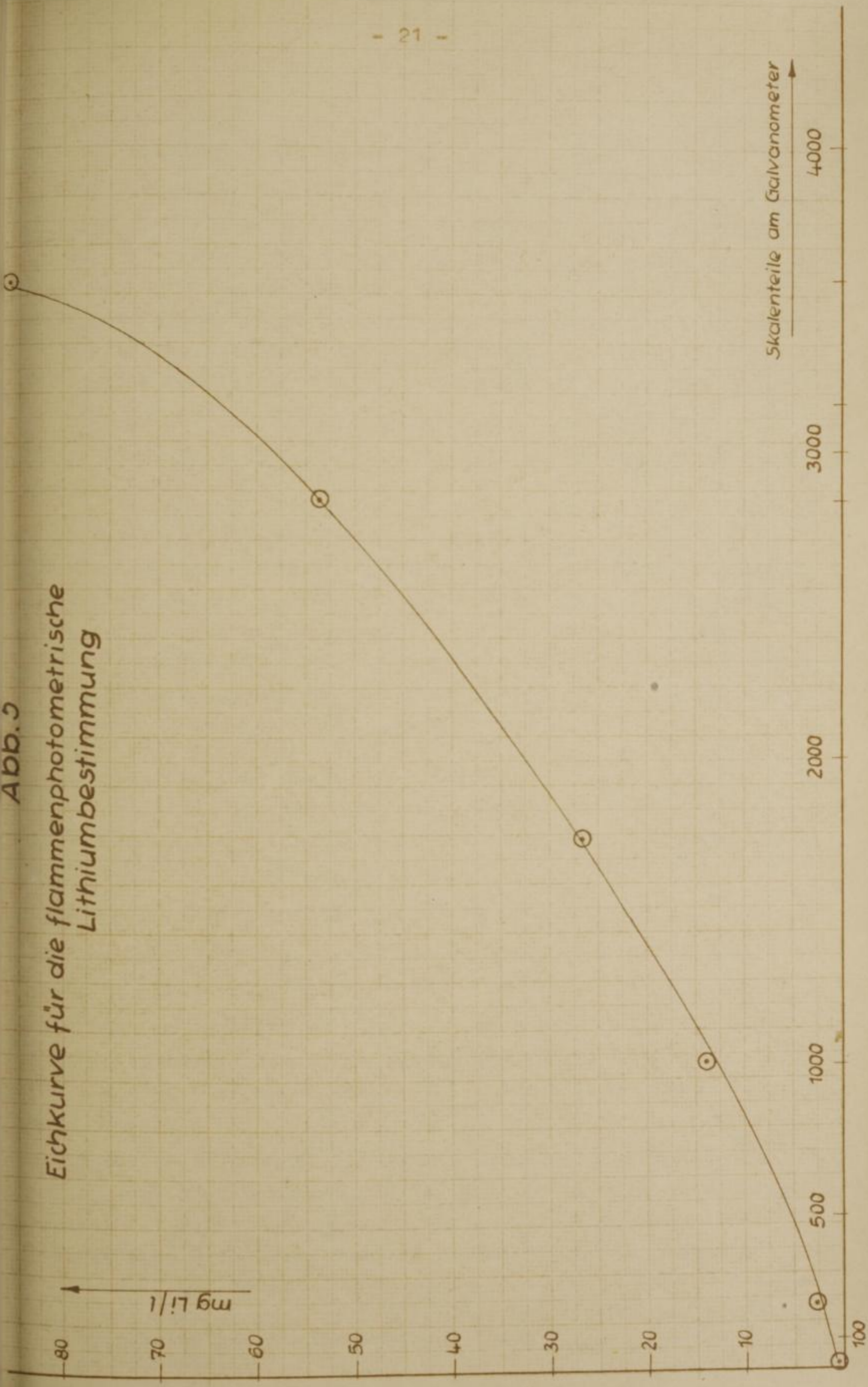
Probe	Li-Geh. (%) +)	Galvanometer- ausschlag	mg Li/l	Einwaage (g)
Li 15	0,015	40	0,3	0,0506
Li 11	0,035	61	0,7	0,0500
Li 12	0,105	154	2,1	0,0497
Li 14	0,118	189	2,4	0,0507
Li 13	0,12	192	2,5	0,0503
Li 16	0,3	472	6,0	0,0501
Li 5	0,31	513	6,2	0,0502
Li 18	0,69	550	7,0	0,0501
Li 4	0,95	1460	21,5	0,0512
Li 7	1,18	1573	23,5	0,0501
Li 8	1,46	1853	29,2	0,0500
Li 9	2,29	2568	46,5	0,0508
Li 2	2,89	3205	58,1	0,0503
Li 1	4,81	2863	49,3	0,0511

+) Meßfehler $\pm 2\%$

Eichkurve für die flammenspektrometrische Lithiumbestimmung

40 ↑

Abb. 5
Eichkurve für die flammenphotometrische
Lithiumbestimmung



Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

4.2 Die Bestimmung des Magnesium

Es wurde zunächst daran gedacht, das Magnesium ebenso wie das Lithium flammenphotometrisch zu bestimmen. Erste orientierende Messungen ergaben, daß mindestens eine Konzentration von 20 mg Magnesium pro 100 ml vorhanden sein muß, um überhaupt merkliche Galvanometerausschläge zu bekommen. Somit konnte mit den hier zur Verfügung stehenden Anregungsbedingungen - Acetylen-Preßluft - die quantitative Magnesiumbestimmung nicht durchgeführt werden.

Ein Flammenspektrophotometer mit Knallgasanregung stand nicht zur Verfügung.

4.21 Komplexometrische Magnesiumbestimmung

Als zweckmäßigste Methode kam demzufolge die komplexometrische Magnesiumbestimmung in Frage. Wenn nämlich mit 0,01 m AeDTE-Lösung gearbeitet wird, entspricht 1 ml genannter Lösung 10^{-5} g-Atom, d. h. 0,2432 mg Magnesium. Unter Verwendung einer Halbmikrobürette, bei der man auf 0,01 ml genau ablesen kann, ergeben sich genügend genaue Resultate.

4.211 Titerstellung der AeDTE-Lösung

Die Einstellung der AeDTE-Lösung erfolgte gegen Zink pa. Es wurden 0,6531 g Zink in 5 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst und die Lösung auf 1 l aufgefüllt.

1 ml dieser Lösung enthält 0,6531 mg Zink.

Die ungefähr 0,01 m AeDTE-Lösung wurde durch Auflösen von 0,3721 g Komplexon III in Wasser hergestellt (1).

Da unter den angewandten Titrationsbedingungen (p_H 10) ein Mol Komplexon III einem Mol Metall äquivalent ist, müßte theoretisch einem Mol einer genau 0,01 m AeDTE-Lösung 0,6538 mg Zink entsprechen.

Es wurden jeweils 20 ml der sauren Zinklösung zunächst mit Natronlauge neutralisiert und auf ca. 100 ml verdünnt. Darauf wurden 2 ml Pufferlösung von p_H 10 und als Indikator eine Spatelspitze Eriochromschwarz T zugesetzt. Bei ungefähr 40° C

(1) Die Substanz wurde 24 Stunden bei 80° C getrocknet und soll demzufolge der Zusammensetzung $(Na_2H_2C_{10}O_8N_2 \cdot 2H_2O)$ entsprechen.

wurde mit der 0,01 m AeDTE-Lösung bis zum Farbumschlag von rot nach blau bzw. grün bei Verwendung eines Mischindikators titriert. In der Tabelle 6 sind die Titrationswerte zusammengestellt.

Tabelle 6

Titrationswerte zur Ermittlung des Faktors

ml vorgelegte Zinklösung	ml Verbrauch an 0,01 m AeDTE-Lösung
20,00	19,35
20,00	19,30
20,00	19,40
20,00	19,37

Daraus ergibt sich ein Mittelwert von 19,36 ml.

Theoretisch entsprechen 20 ml Zinklösung 19,98 ml genau 0,01 m AeDTE-Lösung.

Für die AeDTE-Lösung errechnet sich ein Faktor von 1,032.

4.212 Die Ausführung der Titrationsen (1)

Die eisenfreie Magnesiumlösung wurde zunächst mit Natronlauge neutralisiert. Auf je 100 ml Lösung werden 2 ml einer Pufferlösung von p_H 10 zugesetzt. Als Indikator diente eine Spatelspitze Eriochromschwarz in einer Verreibung mit Natriumchlorid von 1 : 100. Bei ungefähr $40^{\circ} C$ wird dann bis zum Farbumschlag von rot nach blau titriert. Es ist wichtig, darauf zu achten, daß in der Nähe des Endpunktes wegen nicht momentan ablaufender Komplexreaktion langsam titriert wird. In Tabelle 7 sind die Meßwerte zusammengestellt.

4.213 Abtrennung des Eisens

Den quantitativen Magnesiumbestimmungen mußte eine Eisen-Magnesiumabtrennung vorangehen.

Nach USA TENKO und DATSENKO (2) kann man Magnesium vom Eisen in der Weise trennen, daß man das Eisen durch Zugabe von Weinsäure zur Lösung komplex bindet und die Lösung darauf durch

(1) G. Schwarzenbach: Die komplexometrische Titration (1960)

(2) I. Y. Usatenko, O. V. Datsenko, Zavodskaja Lab. 14, 1323 (1948)

eben
laufen
mit
den
verf. d.
Bergw.
Comm.
L. 10
L. 11
L. 12
L. 13
L. 14
L. 15
L. 16
L. 17
L. 18
L. 19
L. 20
L. 21
L. 22
L. 23
L. 24
L. 25
L. 26
L. 27
L. 28
L. 29
L. 30
L. 31
L. 32
L. 33
L. 34
L. 35
L. 36
L. 37
L. 38
L. 39
L. 40
L. 41
L. 42
L. 43
L. 44
L. 45
L. 46
L. 47
L. 48
L. 49
L. 50
L. 51
L. 52
L. 53
L. 54
L. 55
L. 56
L. 57
L. 58
L. 59
L. 60
L. 61
L. 62
L. 63
L. 64
L. 65
L. 66
L. 67
L. 68
L. 69
L. 70
L. 71
L. 72
L. 73
L. 74
L. 75
L. 76
L. 77
L. 78
L. 79
L. 80
L. 81
L. 82
L. 83
L. 84
L. 85
L. 86
L. 87
L. 88
L. 89
L. 90
L. 91
L. 92
L. 93
L. 94
L. 95
L. 96
L. 97
L. 98
L. 99
L. 100

einen Kationenaustauscher, der sich in der H^+ -Form befindet, laufen läßt. Dabei wird das Magnesium quantitativ zurückgehalten, während der Eisen-Weinsäure-Komplex durchläuft. Nach dem Waschen mit Wasser kann das Magnesium mit Salzsäure eluiert werden. Die Tab. 7 enthält die Magnesiumgehalte der Lichtbogenoxide.

Tabelle 7

Zusammenstellung der Analysenwerte für die Magnesiumbestimmung der Lichtbogenoxide

Probe	Einwaage g	AsDTE-Lsg. ml	Magnesium g	Magnesium Gew. % (eingeb.)
I	0,1023	3,816	0,00093	0,91
II	0,1014	3,409	0,00083	0,82
III	0,1134	3,432	0,00085	0,75
IV	0,1127	2,949	0,00072	0,64
V	0,1114	2,507	0,00061	0,55
VI	0,1073	1,925	0,00047	0,44
VII	0,1131	1,719	0,00042	0,37
VIII	0,1084	1,187	0,00029	0,27
IX	0,0994	0,338	0,00008	0,18
X				0,09
XI	0,0987	4,400	0,00107	1,08
XII	0,1016	5,009	0,00122	1,20
XIII	0,1024	5,821	0,00142	1,39
XIV	0,1023	6,671	0,00162	1,58
XV a	0,0956	6,769	0,00165	1,73
XVI a	0,0987	7,910	0,00193	1,95
XVII a	0,1005	10,52	0,00257	2,13
XVIII a	0,1137	10,81	0,00263	2,31
XIX a	0,0984	9,724	0,00237	2,41
XX a	0,0995	11,17	0,00272	2,73
XXI a				8,02 +)
XXII a				11,91 +)

a bedeutet Mischung aus Eisen und Magnesiumoxid

+) Diese Werte wurden durch gravimetrische Bestimmung des Magnesium als Magnesiumpyrophosphat erhalten.

SAMUELSON (1) gibt folgende Arbeitsvorschrift:

Eine Probe von 0,1 g magnesiumhaltigem Eisenoxid (bereits für die vorliegenden Verhältnisse abgewandelt) wird durch Erhitzen in 10 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach dem Eindampfen bis zur sirupösen Konsistenz werden 30 ml heiße Salzsäure (1 : 4) zugegeben und darauf die Lösung filtriert. Das Filtrat

(1) O. Samuelson, l. c. p. 177

wird auf 2 bis 3 obm eingeengt. Die Säurekonzentration muß im Hinblick auf die weiteren Arbeitgänge genau eingehalten werden. Schließlich werden 30 ml Wasser und 20 ml einer 20%igen Weinsäurelösung zugesetzt und die Lösung durch einen Kationenaustauscher in der H^+ -Form (Wofatit P) gegeben.

Die Fließgeschwindigkeit beträgt 5 ml pro Minute.

Sollte sich nach dem Eluieren herausstellen, daß auch kleine Mengen Eisen am Harz festgehalten wurden, so mußte die Operation so oft wiederholt werden, bis das Eluat eisenfrei war. Das Magnesium wird mit 2 n Salzsäure eluiert.

4.22 Photometrische Magnesiumbestimmung (1)

Für die Magnesiumbestimmungen, die sich im Rahmen der Laugeversuche notwendig machten, wurde die Titangelbmethode benutzt. Titangelb bildet mit Magnesiumhydroxid in alkalischer Lösung eine rote Adsorptionsverbindung, die mit Hilfe von Stärke als Schutzkolloid in Lösung gehalten werden kann.

4.221 Herstellung der Eichlösungen

Als Stammlösung wurde eine ca. 0,1 n Magnesiumchloridlösung in 0,01 n Salzsäure hergestellt.

Die quantitative Bestimmung ergab, daß die Stammlösung 2,2134 g Magnesium pro Liter enthält.

Durch entsprechendes Verdünnen wurden die in Tabelle 8 zusammengestellten Magnesiumkonzentrationen erhalten. Abb. 6 enthält die Eichkurve.

Tabelle 8

Meßwerte für die Aufstellung der Eichkurve

mg/100 ml	Extinktionskoeffizient
A 1,107 · 10 ⁻²	0,0281
B 2,213	0,0693
C 4,427	0,1360
D 6,640	0,1958
E 8,854	0,2757
F 11,067	0,3469

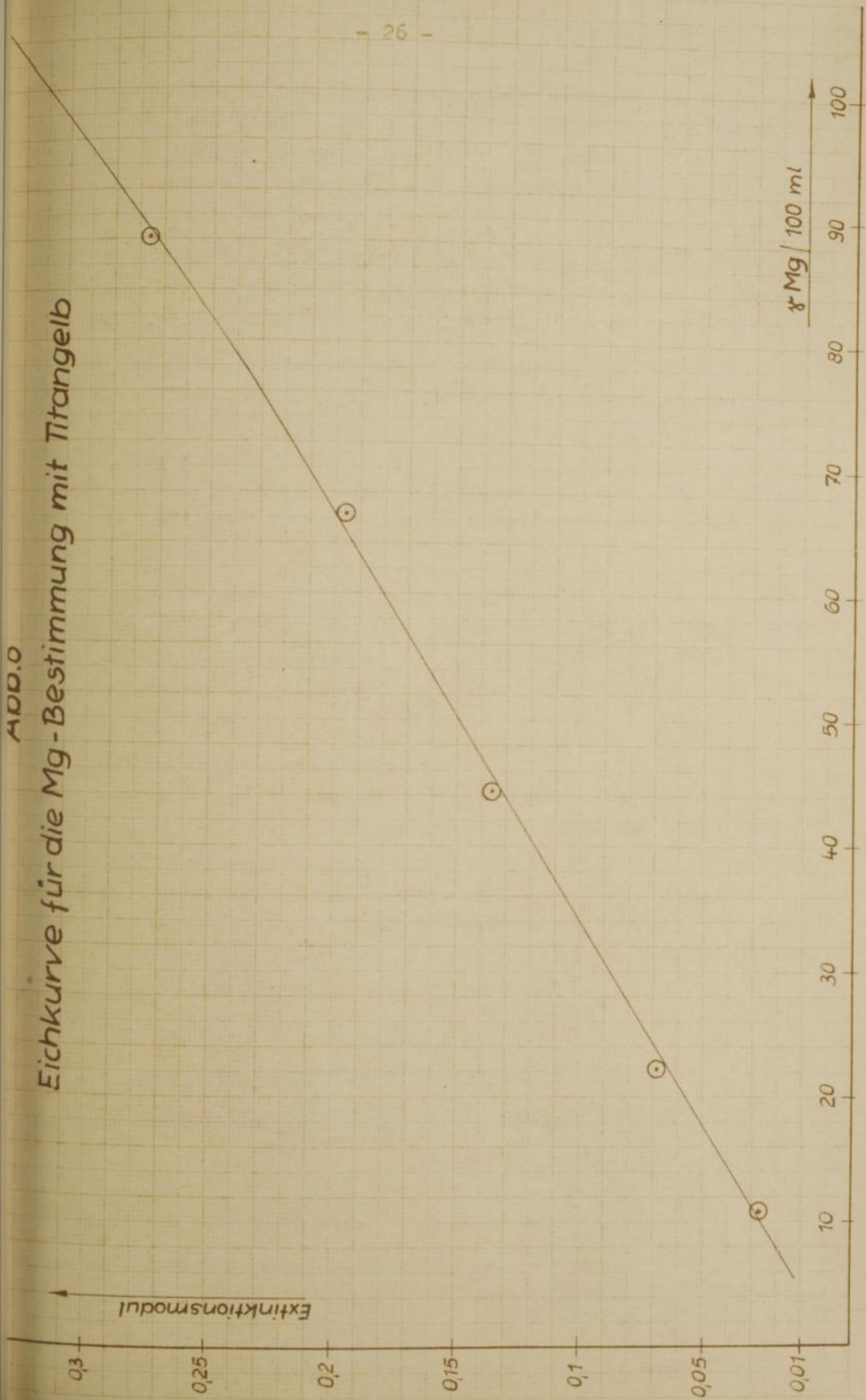
(1) B. Lange, kolorimetrische Analyse (1952)
Koltoff, Biochem. Z. 185 (1927) 344
Fresenius, Handb. analyt. Chem. Teil III

Eichkurve für die My-Bestimmung mit Hrengeib

44

ADD.0

Eichkurve für die Mg - Bestimmung mit Titangelb



Die Eichlösungen, die sich jeweils alle in einem 100 ml Maßkolben befanden, enthielten 10 ml einer 1%igen Stärkelösung, 20 ml einer kaltgesättigten Calciumsulfatlösung, 15 ml einer 0,05%igen Titangelblösung und die entsprechende Menge Natronlauge zum Alkalischemachen.

Es wurde gegen eine unter gleichen Bedingungen hergestellte magnesiumfreie Vergleichslösung unter Verwendung des Filters S 55 photometriert.

4.3 Die analytische Bestimmung der Eisen-(II)-Ionenkonzentration
Für die Bestimmung von Eisen-(II)-Ionen neben großen Mengen Eisen-(III)-Ionen liegen in der Literatur mehrere Arbeiten (1) vor. Durch das Maskieren der Eisen-(III)-Ionen (1) (Verhältnis von Eisen-(II)-Ionen zu Eisen-(III)-Ionen 1 : 10 000) ergeben sich aber Störungen auf die Reproduzierbarkeit der Eisen-(II)-Ionenkonzentration.

4.31 Die Bestimmung mit 2, 2'-Dipyridyl

Die quantitative Bestimmung des roten Farbkomplexes von Eisen-(II)-2, 2'-Dipyridyl erfolgte mit einem Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters S 53 (Absorptionsmaximum bei 533 nm).

4.311 Aufstellung der Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve wurde als Grundlösung mittels Fixanalampulle eine 0,1 m Eisenammoniumsulfatlösung hergestellt. Als Lösungsmittel diente 0,01 n Salzsäure. Pro Liter Flüssigkeit wurden ca. 5 Tropfen einer 10%igen Natriumsulfitlösung zur Entfernung des Sauerstoffes zugegeben. Aus der Stammlösung wurden folgende Verdünnungen hergestellt und in Tab. 9 zusammengefaßt. In der Abb. 7 ist die Eichkurve dargestellt.

Tabelle 9

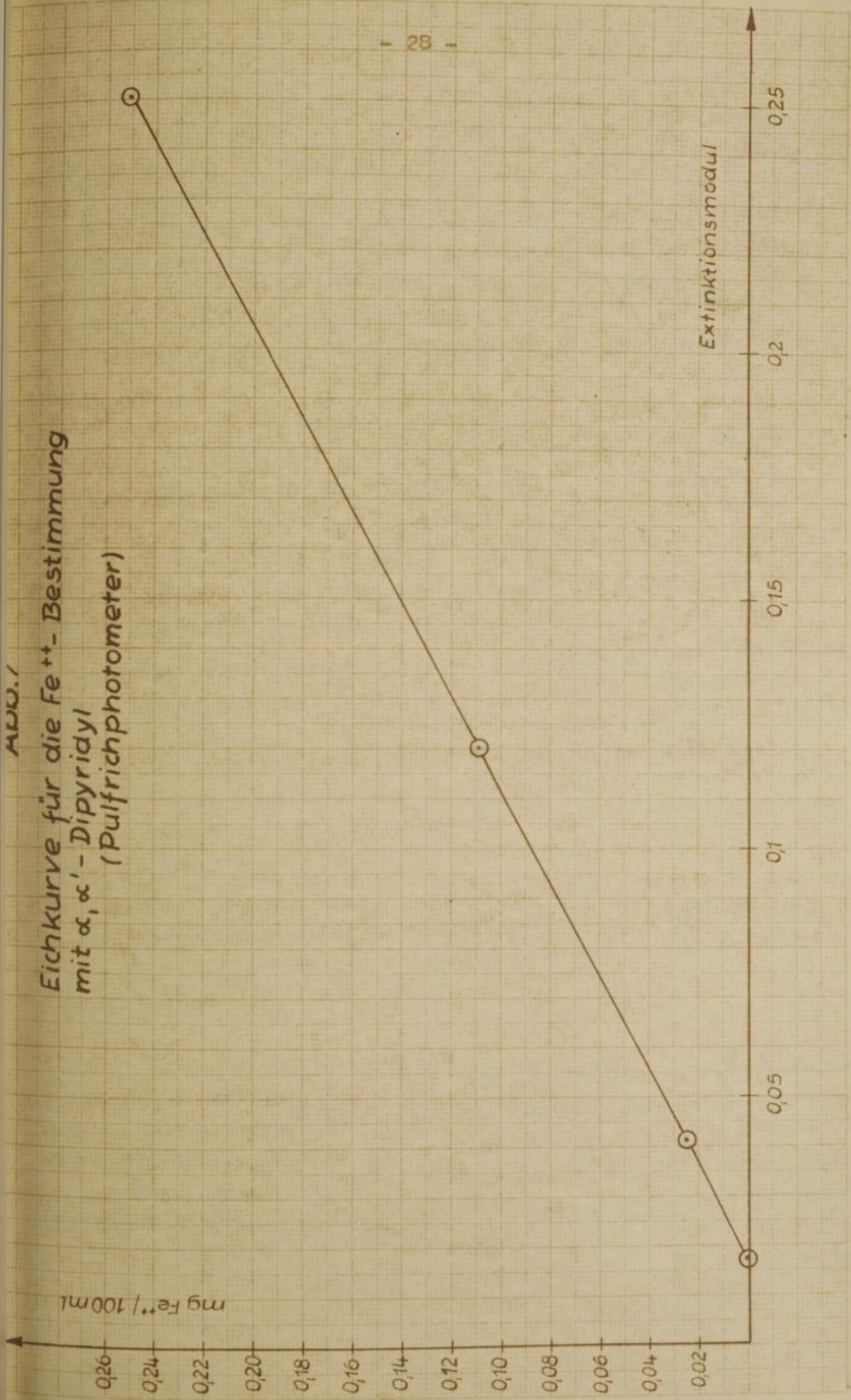
Meßwerte zur Aufstellung der Eichkurve

<u>Eisen-(II)-Ionen mg/100 ml</u>	<u>Extinktionsmodul</u>
0,0017	0,0170
0,01	0,0168
0,025	0,0406
0,11	0,1189
0,25	0,2519

(1) Z. analyt. Chem. 90 (1932) 200, 86 (1931) 7

ADU.1

Eichkurve für die Fe^{++} -Bestimmung
mit α, α' -Dipyridyl
(Pulfrichphotometer)



4.32 Versuche zur Trennung der Eisen-(II)-Ionen von den Eisen-(III)-Ionen

Um eine Eisen-(II)-Ionenlösung zu erhalten, die frei ist von Eisen-(III)-Ionen, wurde versucht, die Eisen-(III)-Ionen durch Komplexbildung an einen mit Zitrat beladenen Austauscher Wofatit L 150 zu binden. Die Proben mußten für diesen Zweck 0,01 n salzsauer sein. Die Trennung wurde auf zwei Arten erprobt:

- a) Vor dem Durchgeben durch den Austauscher wurden zu jeder Probe 10 ml einer salzsauren, wässrigen 2, 2'-Dipyridyl-Lösung hinzugegeben. Die Einwaage betrug im Durchschnitt 50 mg einer Modellsubstanz Eisen-(III)-Oxid. Die Lösungen wurden auf 100 ml in einem Maßkolben aufgefüllt.
- b) Die Zugabe von 2, 2'-Dipyridyl erfolgte nach der Abtrennung der Eisen-(III)-Ionen.

Um zu überprüfen, ob alle Eisen-(II)-Ionen aus der Lösung entfernt waren bzw. ob geringe Mengen Eisen-(II)-Ionen am Austauscher adsorbiert waren, wurden die gebundenen Eisen-(III)-Ionen mit n Salzsäure eluiert, die Lösung wurde eingeeengt und mit 0,01 n Salzsäure aufgenommen. Wurde eine derartige Probe wieder mit Dipyridyl versetzt, so trat eine Mischfarbe aus Eisen-(II)- und Eisen-(III)-Dipyridyl auf.

Diese Lösung wurde erneut durch die Austauschersäule gegeben. Bei jeder Wiederholung dieser Operation wurde eine Zunahme der Eisen-(II)-Ionenkonzentration beobachtet. Die Meßwerte sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

Meßwerte der Modellversuche zur Eisen-(II)/Eisen-(III)-Trennung mittels Ionenaustauscher

Probe: Eisen-(III)-Oxid	Einwaage: 0,0501 g	
Anzahl des Austauscherpässierens	Extinktionsmodul	Volumen (ml)
1	0,1810	200
2	0,2573	250
3	0,3852	250

4.321 Die Trennung der Eisen-(II)-Ionen von den Eisen-(III)-Ionen im Dunkeln

Versuche, eine polarographische Bestimmung der Eisen-(II)-Ionen neben einer extrem großen Eisen-(III)-Ionenkonzentration, führten auf eine Arbeit von LINGANE (1), welche die Vermutungen hinsichtlich der photochemischen Reduktion bestätigten.

Trotz des Ausschaltens der photochemischen Reduktion durch Arbeiten im Dunkeln ergab eine Modells substanz (Eisen-(III)-Oxid) keine reproduzierbaren Werte im Hinblick auf den Eisen-(II)-Gehalt, wie aus der folgenden Tab. 11 zu entnehmen ist.

Tabelle 11

Meßwerte der Modellversuche zur Eisen-(II)/Eisen-(III)-Ionen-Trennung mittels Ionenaustauscher

Einwaage (g)	Extinktionsmodul	Eisen-(II)-Ionen-Konz. pro 100 ml (mg)	Eisen-(II)- Ionen-Geh. %
0,0517	0,0114	0,0049	0,0095
0,0512	0,0067	0,0025	0,0051
0,0504	0,0182	0,028	0,055
0,0505	0,0163	0,023	0,046
0,0509	0,26	0,66	1,29
0,0500	0,14	0,338	0,67
0,0513	0,006	0,008	0,016
0,0502	0,167	0,0404	0,8

Die Frage, wo eine Reduktionsmöglichkeit für die Eisen-(III)-Ionen besteht, ist nicht ohne weiteres zu beantworten. Es kann aber vermutet werden, daß das Austauscherharz selbst als Reduktionsmittel fungiert bzw., daß durch eine Wechselwirkung mit den in der Lösung befindlichen Ionen, Atomen und Radikalen (die Bildung der Radikale ist nach ALLEN und Mitarbeitern (2) durchaus denkbar) eine unterschiedliche Eisen-(II)-Ionenkonzentration erzielt wurde. Im Zusammenhang mit diesen Problemen ist in letzter Zeit auch eine Arbeit von BEDNAR (3) veröffentlicht worden.

(1). J. J. Lingane, l. c.

(2) A. O. Allen, V. D. Hogan, G. W. Rothschild, Radiation Research 7 (1957) 603

W. G. Rothschild, A. O. Allen, Radiation Research 7 (1957) 591,
8 (1958) 8

(3) I. Bednar, Collect. czechoslov. chem. Commun. 1104
Vol. 25 (1960)

Der Eisen-(II)-Ionen-Gehalt der Lichtbogenoxide läßt sich an Hand dieser Methode auf eine Größenordnung von 10^{-2} % abschätzen.

4.4 Bestimmung des Gesamteisengehaltes

Der Gesamteisengehalt wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat bzw. mit Kaliumbichromat bestimmt. Vor der Bestimmung wurden die über Phosphorpentoxid aufbewahrten Proben zwei Stunden im Trockenschrank bei 100° C gehalten.

In der Tab. 12 sind die Gesamteisengehalte aller Lichtbogenoxide zusammengestellt.

Tabelle 12

Gesamteisengehalte der lithium- und magnesiumhaltigen Lichtbogenoxide

Lithiumreihe		Magnesiumreihe	
Lithium-Gehalt Gew.-%	Eisen-Geh. Gew.-%	Magnesium-Geh. Gew.-%	Eisen-Gehalt Gew.-%
0	69,9	0,18	69,73
0,015	69,85	0,27	69,64
0,096	69,8	0,37	69,55
0,23	69,34	0,44	69,46
0,57	68,82	0,55	69,30
0,83	68,53	0,64	69,24
0,95	68,11	0,75	69,12
1,05	67,72	0,82	69,01
1,50	66,50	0,91	68,90
1,77	66,11	1,39	68,43
2,52	63,74	1,73	68,11
		1,95	67,83
		2,41	67,37
		2,73	66,98
		8,02	60,32
		11,91	56,84

4.5 Reinheitsprüfung des Nickels

Als Bezugssubstanz für die magnetischen Messungen wurde Elektrolyt-Nickel verwendet.

Durch die Lösungsaspektralanalyse (1) mittels Kohlerädchenmethode konnten Spuren von Eisen, Mangan und Silizium im Elektrolyt-Nickel nachgewiesen werden. Die Größenordnung der Verunreinigungen betrug 10^{-2} %.

(1) L. Vescernyes, Z. analyt. Chem. 160 (1956) 332

Bergakademie
-Bücherei-
Freiberg i. Sa.

5. Im Gitter eingebautes und freies Li_2O bzw. MgO

Zur Beantwortung der Frage, ob das Lithium bzw. das Magnesium im Gitter eingebaut ist oder ob die Metalle als Oxide in zweiter, selbständiger Phase vorliegen, kann man verschiedene Untersuchungsmethoden heranziehen.

5.1 Untersuchungen mit dem Ascheschmelzpunktbestimmungsapparat

Mit dem Ascheschmelzpunktbestimmungsapparat wurden die Lichtbogenoxide untersucht, die Lithium enthalten.

Für die Proben mit 2,52 Gew.-%, 1,77 Gew.-% Lithium und für LiFe_5O_8 tritt bis 1000°C keine Veränderung auf, wie es die Bilder a - c der Abb. 8 zeigen. Erst bei 1130°C (Bild d) kann eine Veränderung des Schattenrisses festgestellt werden.

5.11 Störungen und Genauigkeitsbetrachtungen

Das Auftreten einer Erweichung bei 1130°C kann in Analogie zu Arbeiten von KRAMERS (1) damit erklärt werden, daß Verunreinigungen in keramischen Massen bei höherer (Sinter) Temperatur nach außen an die Korngrenzen wandern. Auch SCHLEICHER (2) konnte diese Erscheinung bei elektrischen Widerstandsmessungen an Fe_2TiO_3 bestätigen.

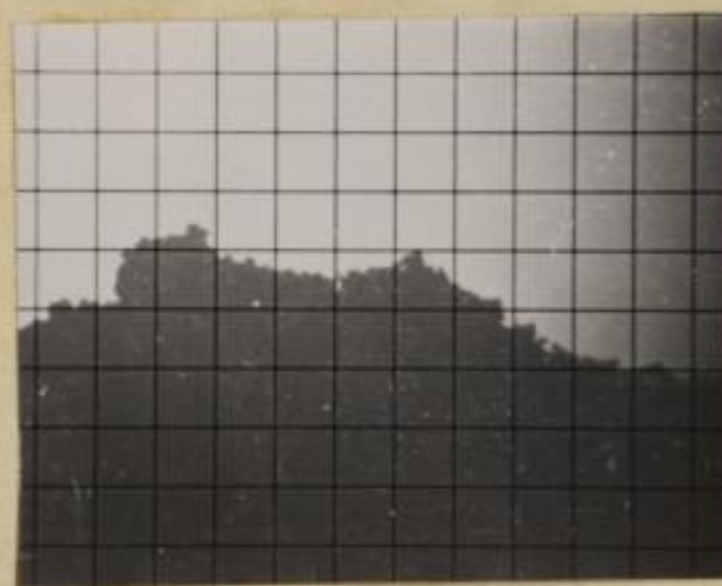
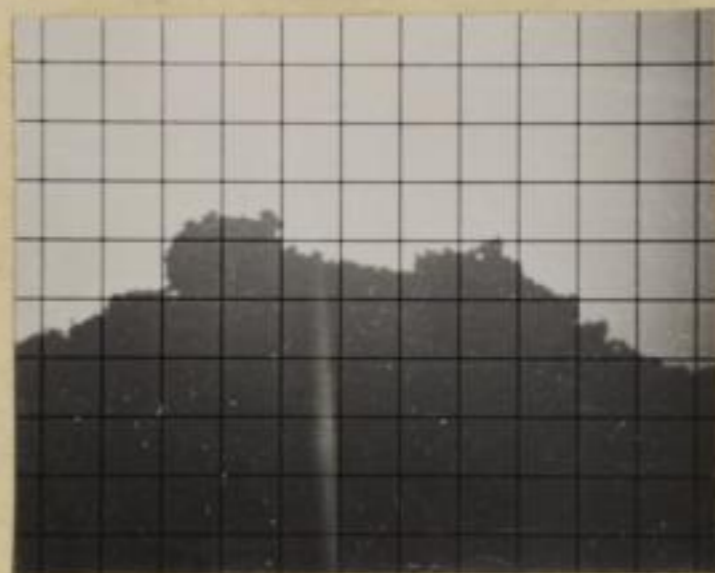
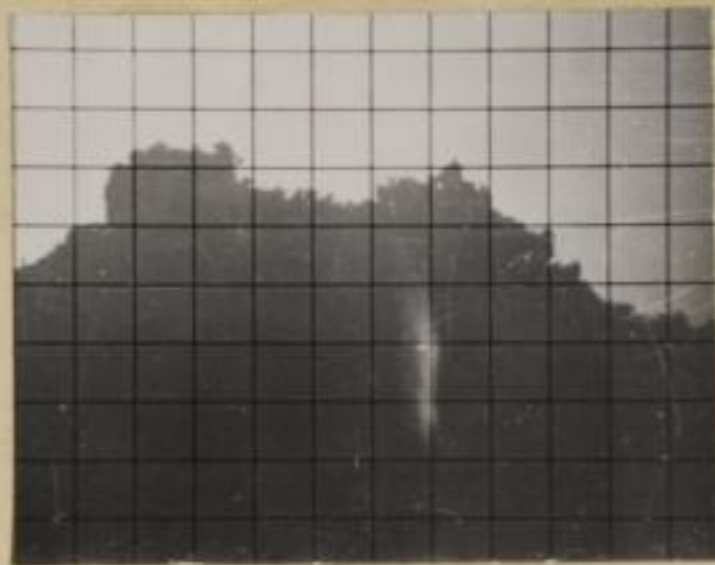


Abb. 8 a - d

(1) W. I. Kramers, Scientific approach to new ceramics, Research (London) (1954) 101-09

(2) E. Schleicher, Hermsdorfer Techn. Mitt. 1 (1960) 16 ff

Neben diesem Diffusionseffekt tritt als weiterer störender Einfluß die Wechselwirkung der Probe mit dem Quarzobjektträger in Erscheinung, wenn ein Hochtemperaturheiztisch verwendet wird.

Im Temperaturgebiet bis 800°C liegen die Schmelzpunkte von LiOH (F : 462°C) und Li_2CO_3 (F : 732°C).

Es kann also mit Sicherheit gesagt werden, daß keine meßbaren Anteile von LiOH und Li_2CO_3 in den untersuchten Proben vorhanden sind.

Der Schmelzpunkt für Fe_2O_3 (Hämatit) liegt über 1500°C und der Schmelzpunkt für Li_2O über 1700°C . Eine Wechselwirkung zwischen beiden ist in diesem Temperaturbereich wohl kaum zu erwarten.

Die zum Einsatz kommende geringe Probemenge (50 mg), die geringen Lithiumkonzentrationen der Lichtbogenoxide und die Tatsache, daß Beimengungen von Magnesiumoxid infolge des geringeren Schmelzpunktes von Fe_2O_3 auf diesem Wege nicht erfaßt werden können, erwiesen die Unbrauchbarkeit dieser Methode.

5.2 Kurzzeitlöseversuche und Laugeversuche

POSNJAK, MERWIN (1) und VESTERBERG (2) geben an, daß aus Natriumferrit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) beim Behandeln mit Wasser Na_2O gegen H_2O ausgetauscht wird.

5.21 Kurzzeitlöseversuche

Von allen lithiumhaltigen Lichtbogenoxiden wurde jeweils eine genau abgewogene Probe in eine Glasfritte (3 G 4) gegeben. Alle Proben wurden mit der gleichen Wassermenge (25 ml) und bei gleicher Absauggeschwindigkeit behandelt.

5.22 Laugeversuche

Ein anderes Extraktionsverfahren wurde so ausgeführt, daß die genau abgewogene Probemenge in einen 25 ml fassenden Maßkolben gegeben, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, eine Stunde geschüttelt und darauf durch eine 3 G 4-Fritte abgesaugt wurde.

(1) E. Posnjak, H. E. Merwin, Amer. J. Sci. 447 (1919) 339

(2) A. Vesterberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 39 (1906) 2247

5.221 Extraktionsgeschwindigkeit von Lithium

Um die Zeitabhängigkeit der Lithiumextraktion zu ermitteln, wurden die in Tabelle 13 zusammengestellten Meßwerte aufgenommen. Die in einem Maßkolben mit Wasser versetzte Probe wurde geschüttelt. Die Meßwerte der Tab. 13 sind in Abb. 9 b graphisch dargestellt.

Tabelle 13

Extraktionsgeschwindigkeit von Lithium

Zeit	Konz. des extrahierb. Lithium mg/l
1 min	22,46
5 "	22,49
10 "	22,47
1 Stunde	22,48
2 " n	22,53
3 "	22,50
4 "	22,49
5 "	22,54
24 "	22,50

Aus den Meßwerten ist zu erkennen, daß bereits nach 1 Minute alles extrahierbare Lithium herausgelöst ist.

5.222 Ergebnisse der Extraktionsversuche

Das durch Sintern hergestellte Lithiumferrit (LiFe_5O_8) verhielt sich sowohl beim Kurzzeitlöseversuch als auch beim Laugeversuch vollkommen resistent gegenüber Wasser.

Es zeigte sich, daß gen. Verbindung ungefähr 10^{-2} % extrahierbares Lithium enthielt.

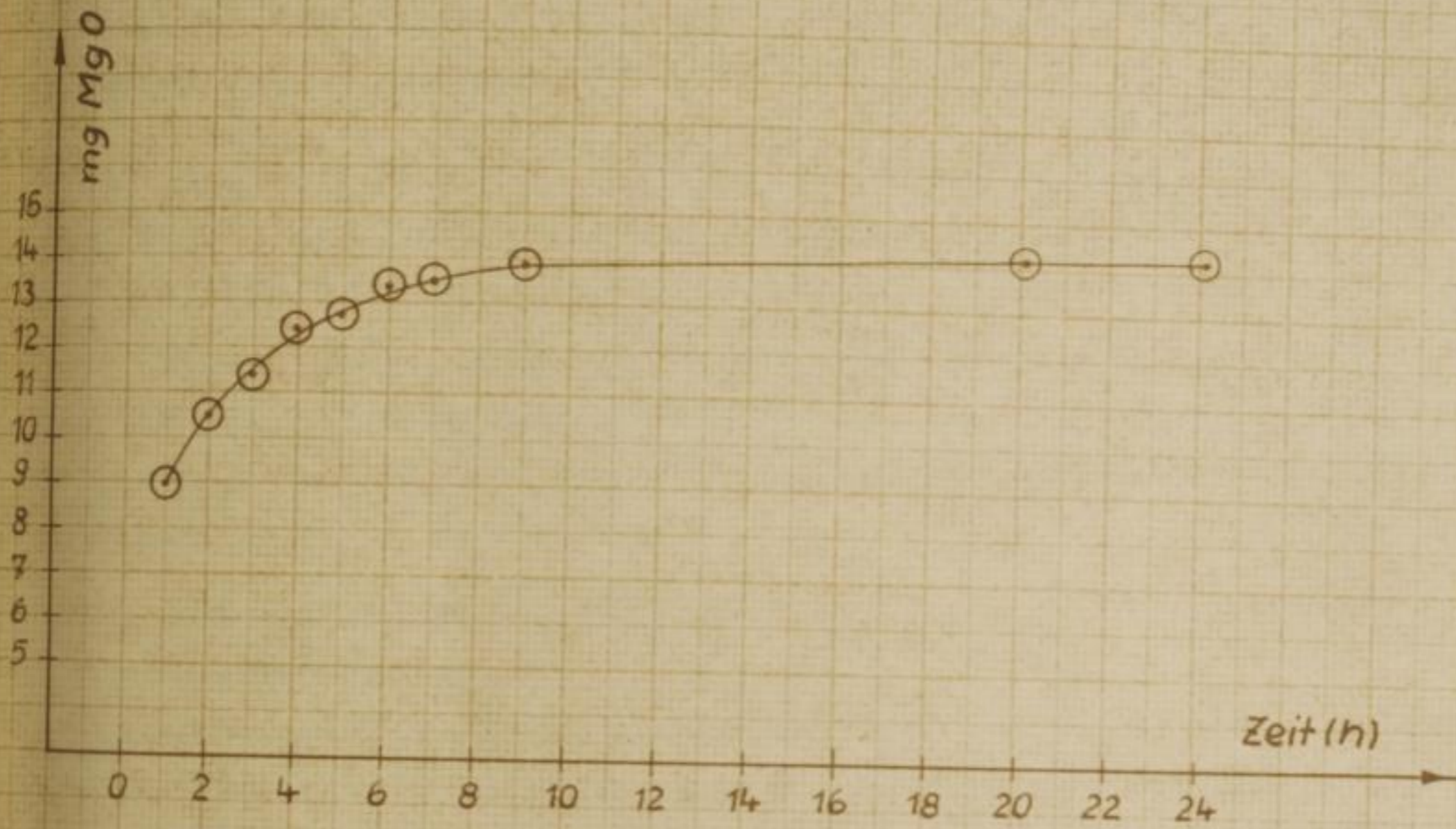
Ein völlig anderes Verhalten ergaben die Lichtbogenoxide. Im Rahmen der zulässigen Fehlergrenze konnten nach den Verfahren (5.21 und 5.22) gleiche Werte ermittelt werden.

Die Tabelle 15 zeigt, daß von den untersuchten Proben merkliche Mengen Lithium in die wässrige Phase gehen.

Bei hohen Gesamtlithiumgehalten sind nahezu 50 % des Lithiums durch Wasser extrahierbar. Die Abb. 10 gibt einen klaren Überblick über den Zusammenhang zwischen Gesamtlithiumgehalt und extrahierbarer Lithiummenge.

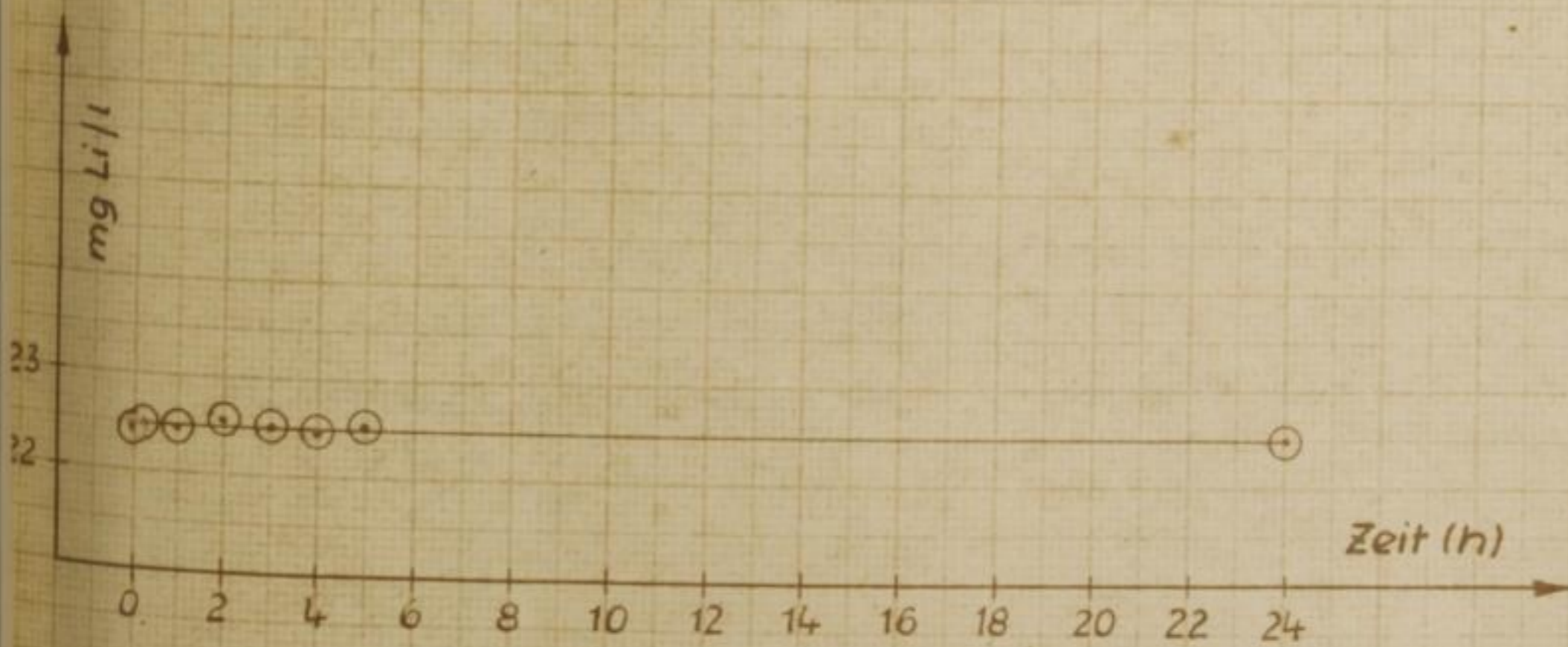
Abb. 9a

Zeitabhängigkeit der Magnesiumoxidauflösung



9b

Zeitabhängigkeit der Lithiumextraktion



1840

Ergebnisse der chemischen Analyse

1840

Ergebnisse der chemischen Analyse

1840

Ergebnisse der chemischen Analyse

1840

Ergebnisse der chemischen Analyse

1840

Ergebnisse der chemischen Analyse

1840

Ergebnisse der chemischen Analyse

1840

Handwritten text from the adjacent page, including words like 'Analyse', 'Ergebnisse', and 'chemische'.

Die analytische Lithiumbestimmung wurde flammenphotometrisch durchgeführt (siehe Abschnitt 4.11).

Ein Vergleich des Verhaltens von Lithiumferrit (LiFe_5O_8) mit dem der Lichtbogenoxide läßt bei den Lichtbogenoxiden auf einen unvollständigen Lithiumeinbau im Gitter schließen. Außerdem wird unter den gegebenen Darstellungsbedingungen immer freies Lithiumoxid mit entstehen.

5.223 Laugeversuche der Magnesium enthaltenden Lichtbogenoxide
Nach SANADA und NISHI (1) ist es möglich, freies Magnesiumoxid in einer 5%igen methyllkoholischen Essigsäure zu lösen.

Unter diesen Bedingungen wird das Lichtbogenoxid nicht angegriffen, so daß durch dieses Lösungsmittel die Möglichkeit gegeben ist, nicht eingebautes von eingebautem Magnesiumoxid zu unterscheiden.

5.224 Lösungsgeschwindigkeit von Magnesiumoxid in methyllkoholischer Essigsäure

Um zunächst ganz allgemein Aussagen über die Löse- bzw. Laugegeschwindigkeit im Hinblick auf Magnesiumoxid machen zu können, wurde Magnesiumband verbrannt, das entstandene Magnesiumoxid auf ca. 1200°C erhitzt und dann rasch abgekühlt. Durch diese Herstellungsweise ist das Magnesiumoxid ungefähr den gleichen Bedingungen unterworfen, die es beim Herstellen der Lichtbogenoxide erfährt. Von dem so behandelten Magnesiumoxid wurden 0,1432 g in einen 100 ml-Maßkolben gegeben, die Aufschlammung geschüttelt und jeweils nach einer Stunde Probe genommen. Es ergab sich folgendes Bild wie Tab. 14 zeigt.

Tabelle 14

Meßwerte zur Ermittlung der Auflösengeschwindigkeit von Magnesiumoxid

Einwaage	Zeit in h	Magnesium (g)
0,1432 g	1	0,0089
	2	0,0104
	3	0,0113
	4	0,0124
	5	0,0127
	6	0,0133
	7	0,0133
	9	0,0139
	20	0,0141
	24	0,0141

(1) Gmelin, Band Magnesium Teil B, 52
Y. Sanada, G. Nishi, J. Soc. chem. Ind. Japan suppl. Binding 40 (1937)
16 B

Man sieht, daß mindestens 20 h erforderlich sind, um die Gesamtmenge an Magnesium in Lösung zu bringen. Grundsätzlich wurde die Laugung deshalb über einen Zeitraum von 24 h durchgeführt.

Die analytische Magnesiumbestimmung erfolgte photometrisch mit Titangelb (siehe Abschnitt 4.22).

Die Laugeversuche wurden wie in Abschnitt 5.32 beschrieben ausgeführt. Die Laugezeit wurde auf 24 h erhöht. Die graphische Darstellung der Meßwerte von Tab. 14 zeigt die Abb. 9 a.

5.225 Ergebnisse der Extraktionsversuche

Im Unterschied zur Lithiumreihe ergibt sich für die Magnesiumreihe ein extrahierbarer Anteil bis zu 11 % der vorgegebenen Menge an Magnesium. In den Tabellen 15 und 16 sind die extrahierbaren Anteile von Lithium bzw. von Magnesium aller Lichtbogenoxide zusammengestellt.

Tabelle 15

Laugeversuche der Lichtbogenoxide (Lithiumreihe)

Probe	Ges.-Li-Geh. Gew.-%	Li-Ionen pro E-Zelle (eingebaut)	Lithium Gew.-% (eingebaut)	extrahierb. Lithium Gew.-%
Li 15	0,015	0,038	0,015	0
11	0,035	0,089	0,035	0
12	0,105	0,23	0,096	0,009
14	0,113	0,27	0,109	0,009
13	0,12	0,27	0,111	0,009
16	0,30	0,56	0,23	0,074
5	0,31	0,58	0,24	0,07
18	0,69	1,37	0,57	0,125
4 +)	0,95	1,98	0,83	0,12
4	0,95	1,77	0,74	0,21
7	1,18	2,28	0,95	0,23
8	1,46	2,52	1,05	0,41
9	2,29	3,80	1,50	0,79
2	2,89	4,21	1,77	1,12
1	4,81	5,92	2,52	2,29
17 ++)	1,58	3,90	1,56	0,02

+) Bei der Herstellung dieser Probe wurde das Aerosol besonders stark abgesaugt.

++) Diese Probe ist Lithiumferrit (LiFe_5O_8) und wurde durch Sintern hergestellt.

Tabelle 16

Laugeversuche der Lichtbogenoxide (Magnesiumreihe)

Probe	Ges.-Mg- Geh. Gew.-%	Mg-Ionen pro E-Zelle (eingebaut)	Magnesium Gew.-% (eingebaut)	extrahierb. Magnesium Gew.-%
Mg. X	0,09	0,05	0,09	0
IX	0,18	0,12	0,18	0
VIII	0,27	0,18	0,27	0
VII	0,37	0,25	0,37	0
VI	0,44	0,29	0,44	0
V	0,55	0,40	0,55	0
IV	0,69	0,42	0,64	0,05
III	0,80	0,50	0,75	0,05
II	0,89	0,55	0,82	0,07
I	0,99	0,61	0,91	0,08
XI	1,18	0,72	1,08	0,10
XII	1,35	0,81	1,20	0,15
XIII	1,75	0,94	1,39	0,36
XIV	1,85	1,03	1,58	0,27
XV a	1,95	1,17	1,73	0,22
XVI a	2,15	1,32	1,95	0,19
XVII a	2,44	1,45	2,13	0,31
XVIII a	2,56	1,51	2,31	0,25
XIX a	2,76	1,64	2,41	0,33
XX a	3,09	1,86	2,73	0,36
XXI a	8,96	5,38	8,02	0,94
XXII a	13,01	7,89	11,91	1,10

Die mit a bezeichneten Proben wurden aus Magnesiumoxid-Eisen-Mischungen hergestellt.

Die folgenden Abbildungen 10 und 11 geben die graphische Darstellung der in den Tabellen 15 und 16 zusammengestellten Meßwerte.

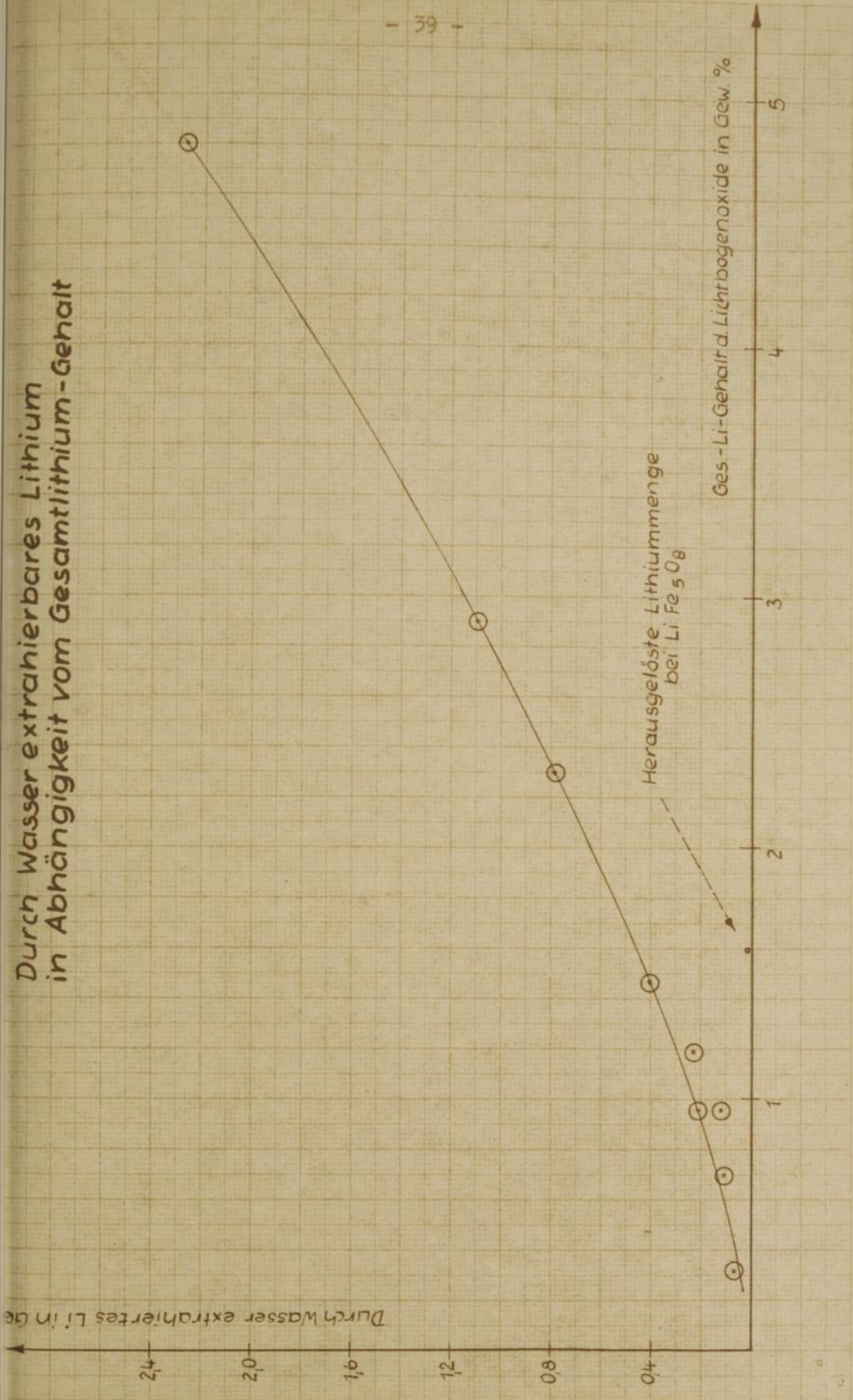
5.23 EMK-Messungen

Die Bestimmung des extrahierbaren Lithium mittels EMK-Messungen ist infolge der geringen Probemenge und der kettenbedingten Meßgenauigkeit von ± 3 mV nicht zweckmäßig.

In Abhängigkeit vom Gesamtlithium-Gehalt

20/17

Durch Wasser extrahierbares Lithium
in Abhängigkeit vom Gesamtlithium-Gehalt



Herausgelöste Lithiummenge
bei $Li Fe_5 O_8$

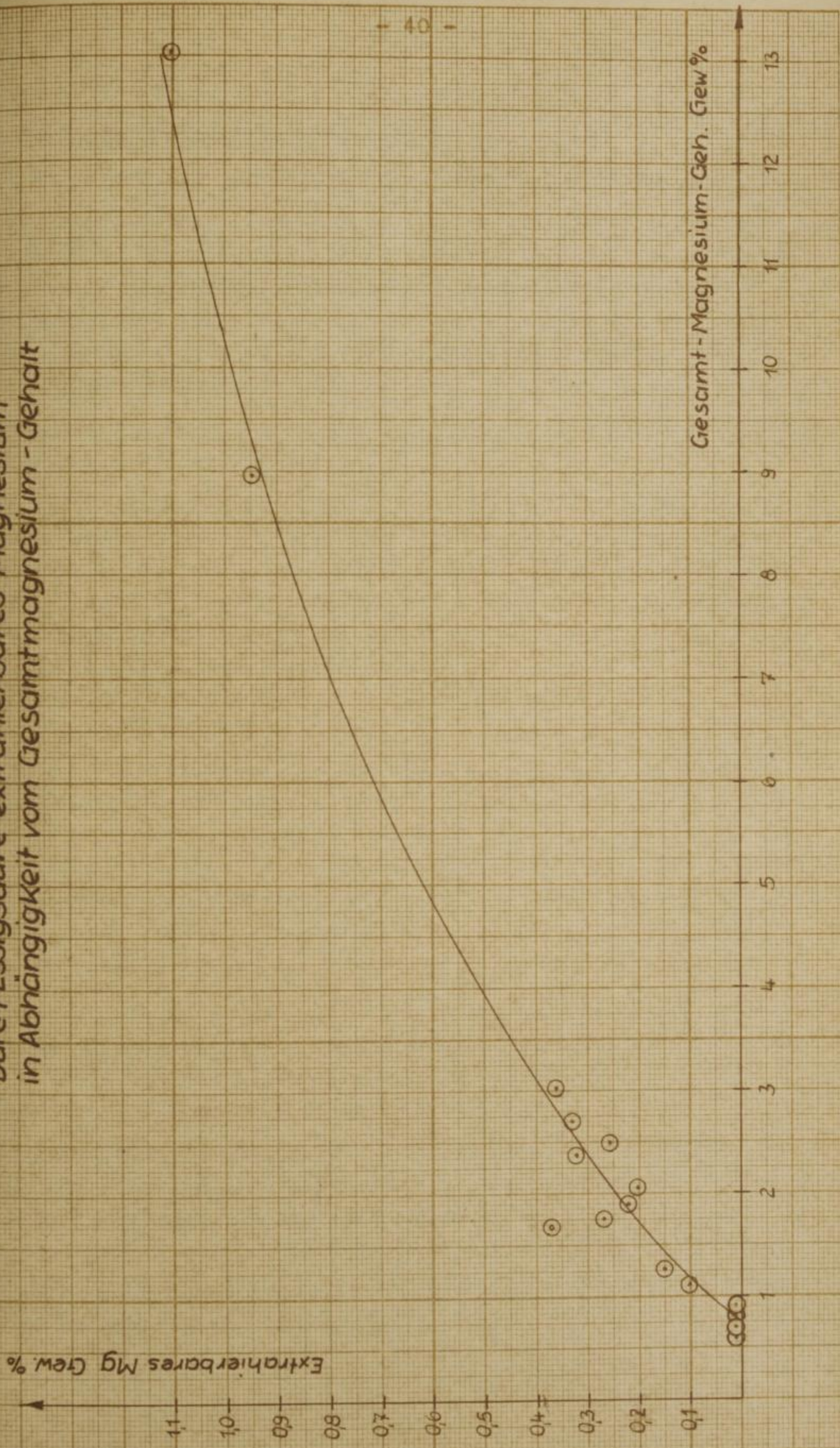
Ges.-Li-Gehalt d. Lichtbogenoxide in Gew. %

IN VERBODIGHEIT VAN OORSCHEIDINGEN - 1801

in afkänghgheit van OORSCHEIDINGEN - 1801

Abb. 17

Durch Essigsäure extrahierbares Magnesium
in Abhängigkeit vom Gesamtmagnesium - Gehalt



6. Röntgenfeinstrukturuntersuchungen

6.1 Orientierende Vorversuche und Auswahl der Strahlung

Erste orientierende Versuche wurden mit dem Gerät Tu R-M 60 ausgeführt. Dabei wurden Kamern mit einem Radius von 57,3 mm und 114,6 mm verwendet. Infolge der langen Belichtungszeit (bei Benutzung der großen Kammer über 20 h) waren die Filme immer verschleiert, so daß eine Auswertung schwacher Interferenzen nahezu unmöglich war.

Aus Genauigkeitsgründen wurde nach dem asymmetrischen Verfahren nach STRAUMANIS gearbeitet.

Von den möglichen Röntgenstrahlen (Ca $k\alpha_1$, 1,54178, Co $k\alpha_1$, 1,79021 und Fe $k\alpha_1$, 1,93728 Å) wurde aus Zweckmäßigkeitsgründen die Kobaltstrahlung ausgewählt. Trotz der Eigenfilterwirkung der Eisenoxidpräparate wurde noch ein Eisenfilter zur Absorption der Kobalt $k\beta$ -Strahlung eingeschaltet. Die Aufnahmen wurden mit 35 kV, 12 mA gefahren.

6.2 Das Diffraktometer

Seit drei Jahren steht uns ein Diffraktometer nach Prof. BERTHOLD zur Verfügung, welches mit der Iso-Debyelex I-Apparatur der Firma H. SEIFERT, Hamburg, gekoppelt ist. Durch das Vorhandensein eines Quarzmonochromators der Firma AEG zwischen Präparat und Zählrohr kann die Streustrahlung infolge Nichterfüllung der Fokussierungsbedingungen fast vollständig unterdrückt werden, d. h. der Untergrund ist stark geglättet.

Jedoch reflektiert der Monochromatorkristall auch die Oberwellen der $k\alpha$ -Strahlung in höherer Ordnung. Die Intensität ist aber um Größenordnungen kleiner. Eine Betrachtung für den Fall halber Wellenlänge wird später durchgeführt.

Diese Anordnung, Monochromatorstellung zwischen Präparat und Zählrohr, hat den Nachteil, daß auf Grund der Geometrie nur ein Winkelbereich bis zu $\vartheta = 60^\circ$ abgefahren werden kann.

Alle Aufnahmen erstrecken sich also nur auf diesen Bereich.

Es wurde eine Co-Strich-Fokusröhre benutzt. Die elektrischen Betriebsdaten waren: 30 kV, 10 mA.

Die Parafokussierungsmethode

Wie aus folgender Abbildung zu ersehen ist, ergibt das konkave Präparat k bei der Anordnung nach der SEEMANN-BOHLIN-Parafokussierungsmethode Reflexionen der entsprechenden Netzebenen d_1, d_2 etc., die in den Punkten P_1, P_2 etc. fokussieren. Der Radius des Fokussierungskreises ist konstant. Die Abstände $k P_1, k P_2$ etc. der verschiedenen Reflexionen sind aber verschieden (photogr. Verfahren). Die folgende Abb. 12 zeigt das Parafokussierungsprinzip nach SEEMANN-BOHLIN. Die Abb. 13 zeigt die Geometrie des Goniometers.

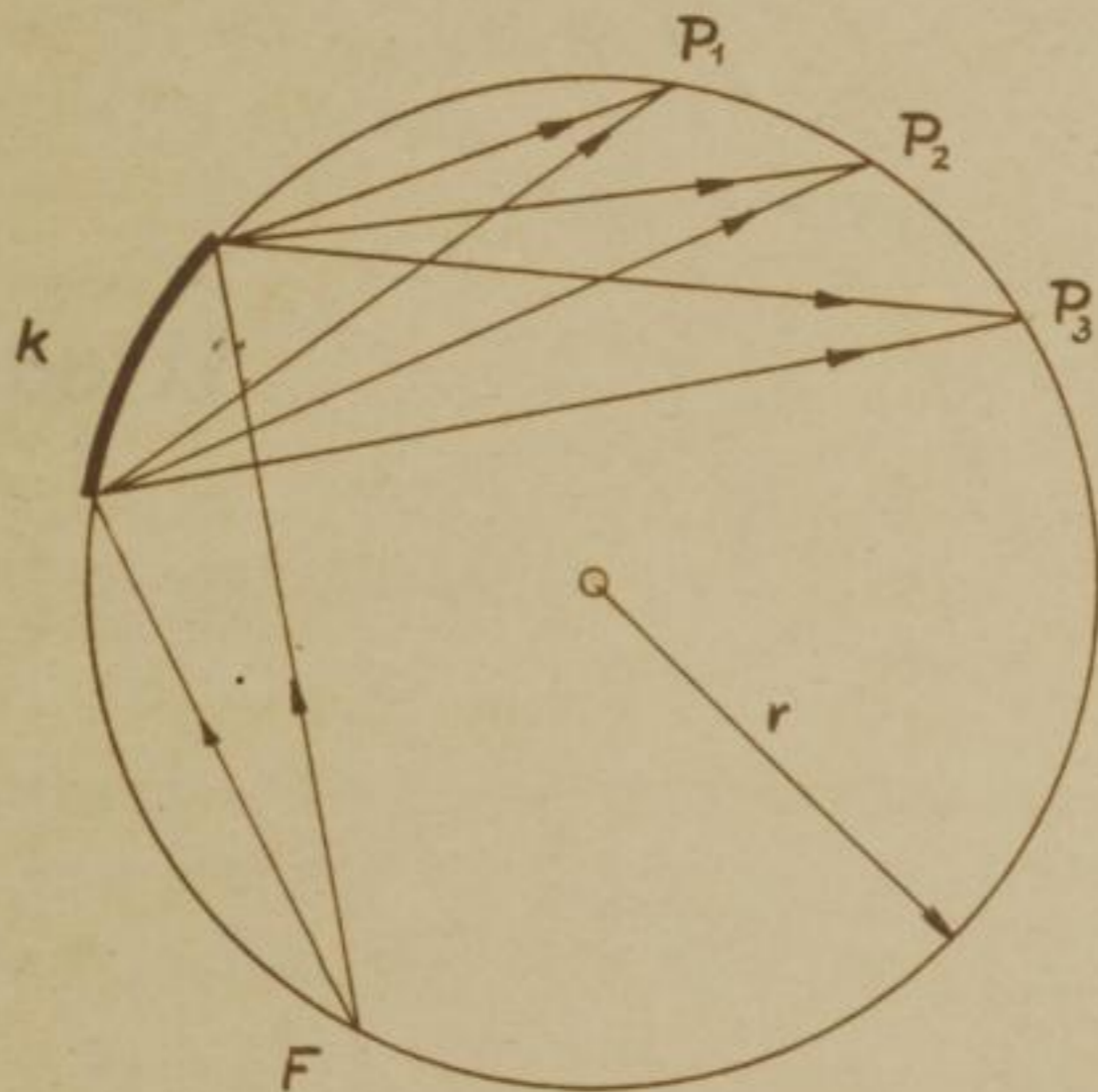


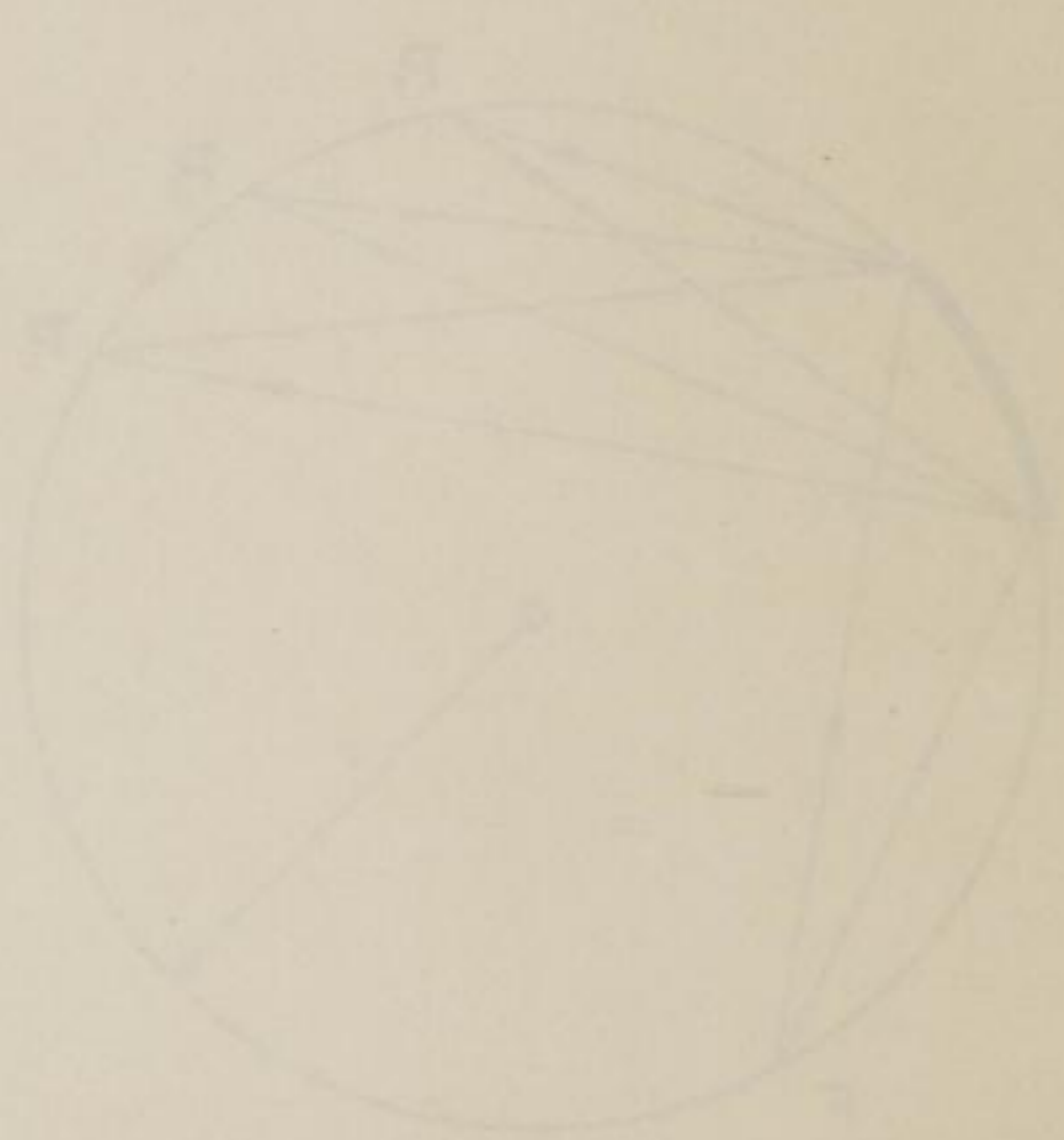
Abb. 12

Das Parafokussierungsprinzip nach SEEMANN-BOHLIN

6.21 Die Geometrie des Goniometers

In Verbindung mit dem Goniometer wird für Intensitätsaufnahmen ein GEIGER-Zähler verwendet. Die geometrische Anordnung von Präparat, k , Zählrohr R und Fokus F erfolgt nach dem BRAGG-BRENTANO-Prinzip und ist auf der nächsten Seite in Abb. 13 schematisch wiedergegeben.

Der Abstand Präparat k - Zählrohr R ist immer konstant. Diese Forderung wird von einem flachen Präparat besser als von einem konkaven erfüllt.



APP. 15

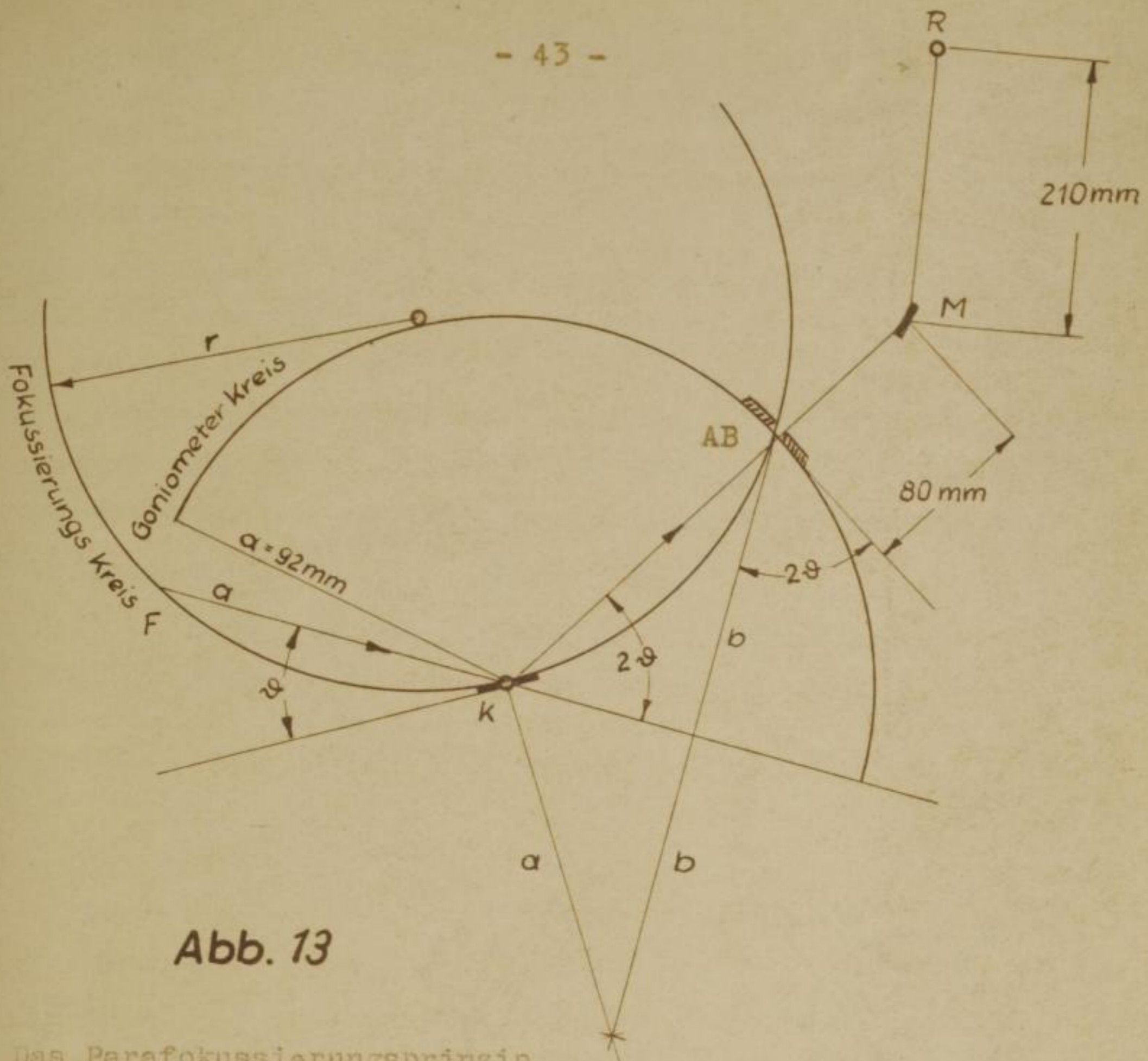


Abb. 13

Das Parafokussierungsprinzip nach BRAGG - BRENTANO

Damit die Präparatoberfläche in allen Stellungen als Tangente an den Fokussierungskreis anliegt, muß das Präparat mit der halben Winkelgeschwindigkeit des Zählrohres gedreht werden.

Obwohl die Fokussierungsbedingung für das Zählrohr R aus mehreren Gründen nicht exakt erfüllt ist (flaches Präparat, endliche Dimension des Präparates, Strahlung, Blende) können die Fehler klein gehalten werden, wenn die Divergenz des Röntgenstrahlenbündels nur wenige Grade umfaßt und die dreidimensionalen Eigenschaften des Systems möglichst unterdrückt werden. Die Abstände Präparat k - Fokus F und Präparat k - Auflösungsblende AB sind gleich und entsprechen dem Radius a des Kreises, auf dem sich die Auflösungsblende AB um das Präparat k dreht.

Die Fokussierungslinien des verwendeten Monochromators M (gebogen, zylindrisch angeschliffen, unsymmetrisch, Quarz 10¹¹)



Abb. 13

haben einen Abstand von 80 und 210 mm vom Mittelpunkt des Monochromators.

Der Abstand Fokus - Präparat und Präparat-Auflösungsblende war beliebig zwischen 80 und 160 mm zu wählen. Durch die Geometrie wurde ein optimaler Abstand von 92 mm vorgeschrieben.

Wird das Zählrohr in verschiedenen Winkelstellungen betrachtet, so erkennt man, daß mit Zunahme des Winkels 2ϑ der Radius des Fokussierungskreises abnimmt, wie es Abb. 14 verdeutlicht.

Die beiden Extremwerte für 2ϑ ergeben:

für 0° einen Radius $r = \infty$ des Fokussierungskreises
und für 180° einen Radius $r = \frac{k \cdot F}{2} = \frac{k \cdot R}{2}$

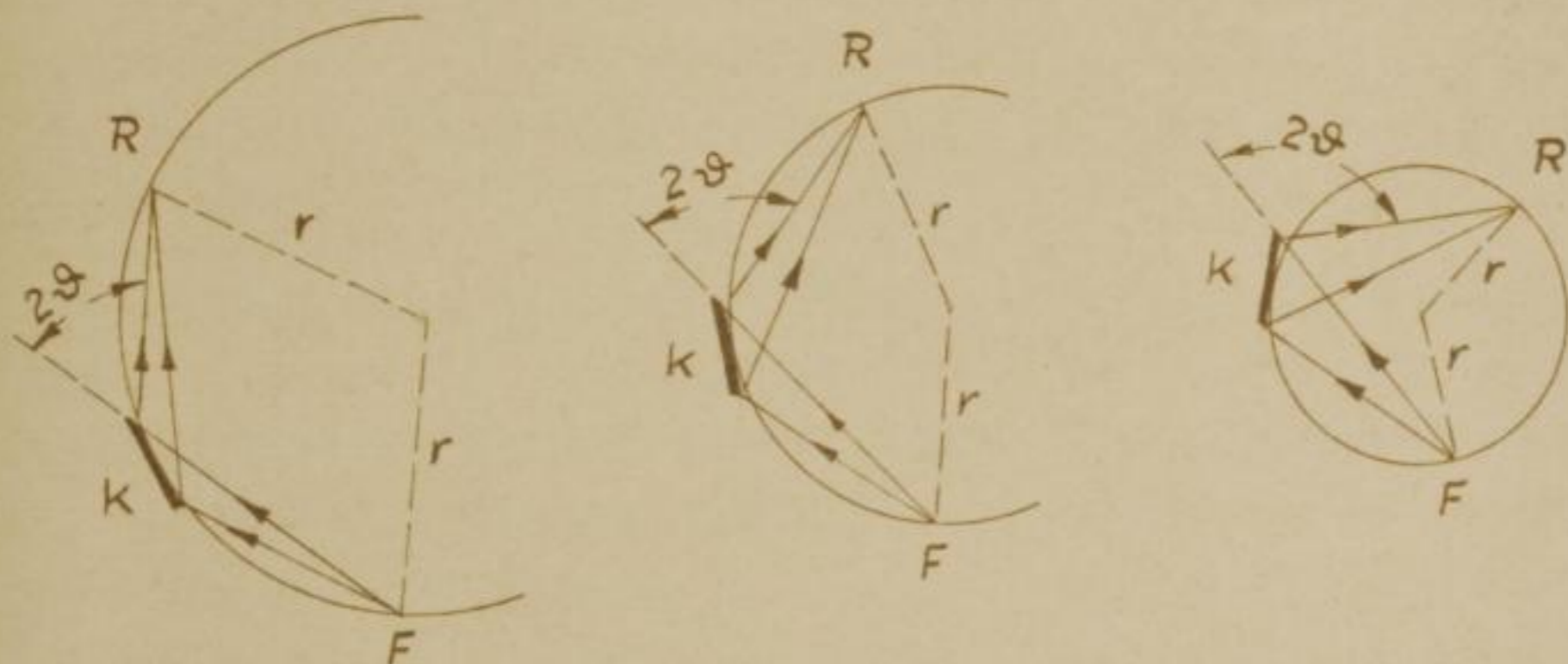


Abb. 14

Das Zählrohr bei verschiedenen Winkelstellungen

6.211 Das Auflösungsvermögen

In dem benutzten Gerät befand sich eine MALLER-Strich-Fokusröhre mit einer Brennfleckdimension von $10 \times 0,1$ mm. Als untere Grenze der Öffnung der Auflösungsblende AB ist ein Spalt mit einer Breite von $0,1$ mm sinnvoll (bedingt durch die Brennfleckdimension). Es ist ohne weiteres plausibel, daß eine weitere Verringerung der Blendenöffnung keine Steigerung der Auflösung mehr bewirkt, sondern nur eine Intensitätschwächung des Röntgenstrahlenbündels nach sich zieht.

Mit zunehmender Entfernung Auflösoblende-Präparat wird das Auflösungsvermögen bei gegebener Blendenöffnung steigen. Aus Intensitätsgründen wurde der geringste Abstand Präparat-Auflösungsblende von 92 mm gewählt.

Das Auflösungsvermögen bei einer Blendenöffnung von 0,1 mm ergibt bei einem Abstand Präparat - Auflösoblende von 92 mm (Umfang = 577,76 mm)

$$\frac{0,1 \text{ mm} \cdot 180^\circ}{577,76 \text{ mm}} = 0,03^\circ$$

Der beste Wert für das Auflösungsvermögen wäre bei der verwendeten Apparatur durch einen Abstand von 160 mm (Präparat - Auflösoblende) zu erreichen und hätte einen Wert von $0,018^\circ$ (1).

6.212 Die Divergenzblende

Die Öffnungs- oder Divergenzblende dient zur Regulierung der horizontalen und vertikalen Divergenz. Man arbeitet gewöhnlich mit einer horizontalen Divergenz von $1,5^\circ$ und einer vertikalen Divergenz von $2 - 3^\circ$.

Neueste Geräte sind an Stelle einer Divergenzblende mit Sollerschlitzen ausgerüstet. Die Sollerschlitze lassen nur eine geringe Höhendivergenz zu. Dadurch kann die auftretende einseitige Linienverbreiterung, nach kleinen Glanzwinkeln zu, weitestgehend beseitigt werden.

Eine Verkleinerung der Divergenzblendenöffnung unter $1,5^\circ$ würde zwar die Schärfe der abgebildeten Linien verbessern, aber gleichzeitig eine starke Intensitätsschwächung nach sich ziehen (2).

6.22 Meßbereich und Trägheit

Die Wahl des Meßbereiches (Imp/s ...) ist eine Funktion der zu messenden Strahlungsintensität.

(1) H. S. Peiser, M. P. Rooksby, A. I. C. Ilson, x-Ray-Diffraktion in poly-crystallin material, London, 1955, p. 227

(2) A. Bouwers, P. Diepenhorst, Fortschr. Gebiete, Röntgenstrahlen 38, 894 (1928)

Sollen starke Interferenzen vollständig im Diagramm erscheinen, so muß mit dem Meßbereich 300 Imp/s gearbeitet werden. Im allgemeinen wurden jedoch die Diagramme mit dem Meßbereich 100 Imp/s aufgenommen. Ein empfindlicher Meßbereich verlangt die Wahl einer entsprechenden Trägheit, damit eine möglichst gute Glättung des Untergrundes erhalten wird. Die verschiedenen Trägheitsstufen und die damit in Zusammenhang stehenden Zeitkonstanten erlauben also, über die statistischen Schwankungen der Stoßzahl mitteln zu können.

Als optimale Bedingungen für Empfindlichkeit und Trägheit wurden benutzt:

<u>Meßbereich</u> Imp/s	<u>Trägheit</u>
300	3
100	4

6.23 Winkelgeschwindigkeit des Zählrohres

Empfindlichkeit und Trägheit ergeben nun bei einer entsprechenden Winkelgeschwindigkeit optimale Zählrohrdiagramme. Hält man diese Forderung nicht ein, so können die Paks verzerrt und schlecht getrennt wiedergegeben werden.

Folgende Maßbedingungen wurden gewählt:

<u>Meßbereich</u> (Imp/s)	<u>Trägheit</u>	<u>Winkelgeschw.</u> (Min/ ⁰)	<u>Papiervorsch.</u>
100	4	5 10	300 mm/h
300	3	5 10	300 mm/h

Nähere Einzelheiten über die Zusammenhänge zwischen Trägheit und Geschwindigkeit zur Aufzeichnung von Zählrohrdiagrammen siehe bei ARNDT (1).

6.24 Die Dimensionen des Präparates

Das BRAGG-BRENTANO-Fokussierungsprinzip verlangt bei kleinen Winkeln ein breites, rechtwinkliges Präparat, wenn maximale Intensitäten erhalten werden sollen. Man kann durch eine Beziehung berechnen, bei welchem Minimalwinkel ϑ_{\min} erstmals der Röntgenstrahl vollständig aufgenommen wird. Diese Be-

(1) H. S. Peiser, l. c. p. 654

Bergakademie
- Bucherei -
Freiberg i. Sa.

sziehung enthält den Abstand Fokus - Präparat, die horizontale Divergenz und die Breite des Präparates (1).

Bei Übersichtsaufnahmen konnten Intensitäten getrennt werden, die sich ungefähr um 3 Zehnerpotenzen unterschieden.

6.3 Das Ausmessen der Diagramme

6.31 Die Lage der Pike

Wie bereits oben daraufhingewiesen, ergibt sich für die verwendete Geometrie der Meßanordnung ein Auflösungsvermögen von ca. $0,03^\circ$. Dieser Wert ist somit charakteristisch für die im vorliegenden Fall theoretisch erreichbare getrennte Erkennbarkeit. Das Ausmessen der Linienmaxima mit größerer Genauigkeit ist nicht erforderlich.

Das zur Verfügung stehende Eichgold (VEB Halsbrücke) ergab nach dem Rekristallisieren scharfe Interferenzen.

In der Abb. 15 sind die Rückstrahl-aufnahmen vor und nach der Rekristallisation gegenübergestellt.

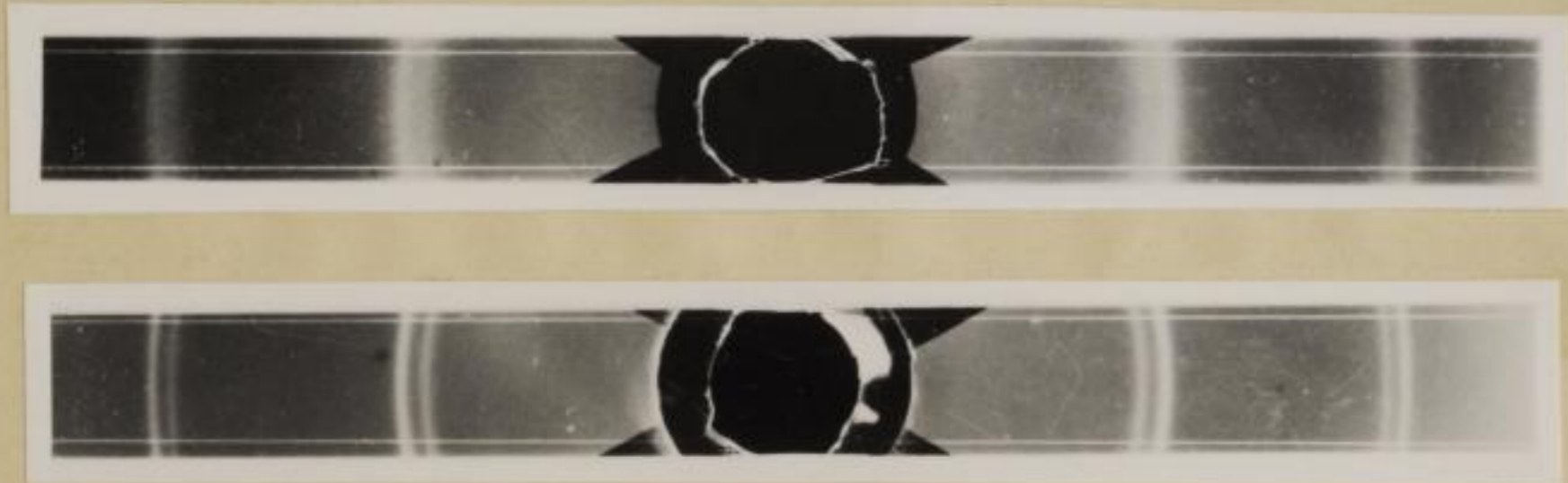


Abb. 15

(1) H. P. Klug, L. E. Alexander, x-Ray Diffraction Procedures, New York (1954) p. 299

Als Haupteinflüsse für Fehler beim Auswerten der Diagramme erscheinen:

- a) Unterschiede in den Glanzwinkelmarkierungen bis zu $0,04^\circ$
- b) Ungleichmäßige Papierperforierung
- c) Breite und dadurch unscharfe Piks

Wurden mehrere Proben ca. 10mal unter gleichen Bedingungen aufgenommen und vermessen, so ergaben sich Abweichungen bis zu $0,05^\circ$ ($d\vartheta$).

Man kann also für die Genauigkeit der Ausmessung der Piks einen Fehler von $\pm 0,05^\circ$ angeben.

6.32 Die relative Intensität der Piks

Die Intensität der Piks ist zum Beispiel von der Teilchengröße des Präparates, der Dimension des Präparates, von geometrischen Faktoren, von der Konstanz der Röntgenstrahlemission, von der Linearität der Schreiberanzeige im Zusammenhang mit der Röntgenstrahlemission etc. abhängig. Unter gleichen Versuchsbedingungen wurden 3 Proben je 5mal aufgenommen und die unter den Piks vorhandenen Flächen planimetriert. Im Rahmen der Intensitätsbetrachtungen interessierten nur mittelstarke, starke und sehr starke Interferenzen. Es ergaben sich Abweichungen von durchschnittlich 5 %.

6.4 Herstellen Proben

Wie schon erwähnt, wurden Proben mit einer Dimension von $17 \times 17 \times 0,1$ mm verwendet. Zur Herstellung reproduzierbarer Verhältnisse wurde eine Schablone mit den erwähnten Abmessungen benutzt. Ein gewöhnlicher Objektträger wurde vor dem Auftragen des Pulvers mit Vaseline benetzt. Dann wurde die Schablone aufgelegt, das Pulver eingeschüttet, glatt gestrichen, die Schablone entfernt und das Pulver mit leichtem Druck mittels eines zweiten Objektträgers festgedrückt. Ergab sich die Notwendigkeit, mit Eichgold zu arbeiten, so wurde folgendermaßen verfahren:

Auf die fertig präparierte Probe wurde mittels eines Pinsels eine eben sichtbare Schicht Eichgoldstaub aufgetragen und wieder mittels eines Objektträgers festgedrückt. Die Interferenzen der Eichsubstanz sollen mit der gleichen Intensität erscheinen wie die der Probesubstanz.

6.5 Die Untersuchung der Proben mit dem Diffraktometer

Alle Proben wurden wie im Abschnitt 6.4 beschrieben präpariert und hinsichtlich Glanzwinkellage und Intensität vermessen.

6.51 Der Lithiumferrit (LiFeO_2) - die kubisch-flächenzentrierte Modifikation

Als Vergleichssubstanz mit höchstem Lithiumgehalt (LiFeO_2) (theoretisch 7,32 Gew.-%) diente in jedem Fall der Lithiumferrit. Wie bereits beschrieben erhält man diese Verbindung nach POSNJAK und BARTH (1) im kubisch flächenzentrierten Gitter durch rasches Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Zimmertemperatur.

Von genannten Autoren wird für Lithiumferrit eine Gitterkonstante von $4,14_1 \pm 0,005$ AE angegeben. Mit diesem Gitterparameter 4,14 AE und den im Laufe dieser Arbeit immer benutzten Wellenlängen für Co-Strahlung $k\alpha_1$ 1,78892 und $k\alpha_2$ 1,79273 AE wurden die Glanzwinkel der jeweiligen Interferenzen berechnet und in Tab. 17 zusammengestellt.

Vor der Aufnahme des Zählrohrdiagrammes wurde der Lithiumferritpräparat mit Eichgold bestäubt.

Bei allen Glanzwinkeln über 40° erscheint das $k\alpha$ -Dublett getrennt.

Bei der Auswertung dieser Tab. 17 ergibt sich, daß die Differenzen $d\vartheta = \vartheta_{\text{gem.}} - \vartheta_{\text{ber.}}$ durchweg negativ sind und mit zunehmendem Glanzwinkel gegen die berechneten Werte abnehmen.

Außer einem geringen Nullpunktsfehler $d\vartheta_0$ wird demzufolge auch eine Abweichung $d a$ der Gitterkonstante von dem vorliegenden Wert 4,14 AE in Erscheinung treten. Es erscheint zweckmäßig, durch eine Ausgleichung einen besser approximierten Wert für die Gitterkonstante zu berechnen und die Nullpunktsabweichung zu ermitteln.

(1) Posnjak und Barth l. c.

Tabelle 17
Die Glanzwinkel des Lithiumferrit (LiFeO_2)

Interferenz	λ	Glanzwinkel ϑ		$d\vartheta$ in 10^{-2} Grad	
		berechn.	gemessen	vor	nach Ausgleich
1 1 1	α_1	21,98	21,98	0	2
	α_2	22,03			
2 0 0	α_1	25,60	25,57	-3	2
	α_2	25,66			
2 2 0	α_1	37,67	37,58	-9	3
	α_2	37,76			
3 1 1	α_1	45,78	45,61	-17	4
	α_2	45,90	45,71	-19	4
2 2 2	α_1	48,45	48,28	-17	4
	α_2	48,59	48,39	-20	5
4 0 0	α_1	59,79	59,45	-34	7
	α_2	60,01	59,63	-38	7

6.511 Der relative Fehler bei der Glanzwinkelbestimmung
Die BRAGG'sche Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen
Wellenlänge, Netzebenenabstand und Glanzwinkel. Substituiert
man in der Gleichung $\lambda = 2d \cdot \sin \vartheta$ den Netzebenenabstand d
entsprechend der Beziehung $d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, so kann man
bei bekannter Indizierung die Gitterkonstante berechnen.
Für Genauigkeitsbetrachtungen der aus den gemessenen Glanz-
winkeln ϑ berechneten Netzebenenabstände und Gitterkonstanten
interessiert der relative Fehler.

Durch logarithmisches Differenzieren der Gleichung

$$2 d \cdot \sin \vartheta = \lambda$$

$\lg 2 + \lg d + \lg \sin \vartheta = \lg \lambda$ erhält man:

$$\frac{dd}{d} + \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} d\vartheta = \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (1)$$

Die Größe $d\lambda/\lambda$ kann vernachlässigt werden. Wird die Gleichung (1) nach dd/d , so erhält man:

$$\frac{dd}{d} = -\operatorname{ctg} \vartheta \cdot d\vartheta \quad (2)$$

In Gleichung (2) drückt $d\vartheta$ die Ausmeßgenauigkeit der Glanzwinkel aus. Die Ausmeßgenauigkeit beträgt wie bereits erwähnt $\pm 0,05^\circ$.

6.512 Ausgleichung der Glanzwinkelabweichungen (fehlerbehaftete Meßwerte: 1. Der Nullpunkt, 2. Die Glanzwinkel)

Geht man von der BRAGG'schen Gleichung aus und ersetzt die Größe d durch den Ausdruck $a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, so erhält man die Gleichung zur Berechnung der Gitterkonstante a :

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \vartheta} \quad (3)$$

Durch logarithmisches Differenzieren von Gleichung (3) ergibt sich:

$$\frac{-da}{a} = \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} d\vartheta + \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (4)$$

Unter Vernachlässigung von $d\lambda/\lambda$ und bei Berücksichtigung eines Nullpunktfehlers $d\vartheta_0$ erhält man:

$$d\vartheta_0 - \frac{da}{a} \operatorname{tg} \vartheta = d\vartheta \quad (5)$$

Es ist ohne weiteres plausibel, daß der in Gleichung (5) berücksichtigte Nullpunktfehler als additive Größe auftritt. Die Gleichung (5) ist ihrem Wesen nach eine Gerade, die in einfacher allgemeiner Form nach (6) geschrieben werden kann:

$$y = ax + b \quad (6)$$

Durch Umformung der Gleichung (5) erhält man:

$$d\vartheta = -\frac{da}{a} \operatorname{tg} \vartheta + d\vartheta_0 \quad (7)$$

Eine Ausgleichung der in Tab. 17 aufgeschriebenen $d\vartheta$ -Werte mit Hilfe der Gleichung (7) ergeben eine optimale Anpassung, wenn die einzelnen Fehler, d. h. die Differenzen zwischen den berechneten Werten und den Messwerten so verteilt sind, daß die Summe ihrer Quadrate ein Minimum wird.

Für die gemessenen Werte steht y_r , für die gesuchten Näherungswerte steht \bar{y}_r .

Da eine lineare Funktion vorliegt, ist der Fehler der einzelnen Messungen:

$$\Delta_r = y_r - \bar{y}_r = y_r - ax_r - b \quad (8)$$

In dem Ausdruck (8)

$$Q = \left[(y_r - ax_r - b)^2 \right] \quad (9)$$

in welchem die Summe über die sämtlichen N gemessenen Werte zu nehmen ist, müssen also die Parameter a und b so gewählt werden, daß dieser Ausdruck ein Minimum wird.

Es müssen also die folgenden Ausdrücke (10) und (11) gleich Null werden.

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial a} \left[(y_r - ax_r - b)^2 \right] = - \left[(y_r - ax_r - b) x_r \right] = 0 \quad (10)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial b} \left[(y_r - ax_r - b)^2 \right] = - \left[(y_r - ax_r - b) \right] = 0 \quad (11)$$

Die entsprechenden Normalgleichungen (12) und (13) lauten somit, wenn N die Zahl der Messungen ist:

$$\left[y_r x_r \right] - a \left[x_r^2 \right] - b \left[x_r \right] = 0 \quad (12)$$

$$\left[y_r \right] - a \left[x_r \right] - b N = 0 \quad (13)$$

Aus (12) und (13) folgt:

$$b = \frac{[y_r] [x_r^2] - [x_r y_r] [x_r]}{N [x_r^2] - [x_r]^2} \quad (14)^+)$$

$$a = \frac{N [x_r y_r] - [x_r] [y_r]}{N [x_r^2] - [x_r]^2} \quad (15)^+)$$

Bei der Durchrechnung traten folgende Zahlenwerte auf:

Anzahl der Messungen $N = 9$

$$[x_r] \hat{=} [d \vartheta] = -157 \cdot 10^{-2}$$

$$[y_r] \hat{=} [\operatorname{tg} \vartheta] = 9,35$$

$$[x_r y_r] \hat{=} [d \vartheta] [\operatorname{tg} \vartheta] = -1467,3 \cdot 10^{-2}$$

$$[x_r^2] \hat{=} [(d \vartheta)^2] = 4029 \cdot 10^{-4}$$

$$N [x_r^2] \hat{=} N [(d \vartheta)^2] = 36261 \cdot 10^{-4}$$

$$[x_r]^2 \hat{=} [d \vartheta]^2 = 24549 \cdot 10^{-4}$$

$$[x_r y_r] \hat{=} [d \vartheta \operatorname{tg} \vartheta] = -209,23 \cdot 10^{-2}$$

$$N [x_r y_r] \hat{=} N [d \vartheta \operatorname{tg} \vartheta] = -1883,0 \cdot 10^{-2}$$

$$[x_r y_r] [x_r] \hat{=} [d \vartheta \operatorname{tg} \vartheta] [d \vartheta] = 32848,5 \cdot 10^{-4}$$

+) F. A. Willers, Methoden der praktischen Analysis, 3. Auflage Seite 139

Die Ausdrücke für b und a ergeben nach (14) und (15) im vorliegenden Fall folgende Gleichungen:

$$b = \frac{[\operatorname{tg} \vartheta] [(d \vartheta)^2] - [d \vartheta \cdot \operatorname{tg} \vartheta][d \vartheta]}{N [(d \vartheta)^2] - [d \vartheta]^2} \quad (16)$$

$$a = \frac{N [d \vartheta \cdot \operatorname{tg} \vartheta] - [d \vartheta][\operatorname{tg} \vartheta]}{N [(d \vartheta)^2] - [d \vartheta]^2} \quad (17)$$

Ausgerechnet ergibt sich für b ein Wert von $4 \cdot 10^{-3}$ Grad und für a ein Wert von $-4 \cdot 10^{-2}$ Grad.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine Ausgleichung der vorliegenden $d \vartheta$ -Werte mit der Beziehung (7) auf die Gerade führt:

$$d \vartheta = 4 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-2} \cdot \operatorname{tg} \vartheta \quad (7 \text{ a})$$

Der Nullpunktsfehler $d \vartheta_0$ beträgt $4 \cdot 10^{-3}$ Grad.

Der Richtungsfaktor der Geradengleichung (7 a) hat einen Wert von $4 \cdot 10^{-2}$ Grad.

Aus dem Zusammenhang zwischen der angenommenen Gitterkonstante $a_0 = 4,14$ Å und dem errechneten Richtungsfaktor da/a ergibt sich der Wert für die Korrektur, welche an der angenommenen Gitterkonstante vorzunehmen ist.

Der Korrekturwert da beträgt:

$$da = 0,003 \text{ Å.}$$

Die besser approximierete Gitterkonstante hat folglich einen Wert von

$$a_0 = 4,143 \text{ Å.}$$

Nach der Ausgleichung liegen alle verbleibenden Fehler unter $0,07^\circ$.

[Faint, illegible handwriting]

[Faint, illegible handwriting]



6.52 Der Magnesiumferrit

Für die Magnesiumreihe eignete sich als Vergleichssubstanz der Magnesiumferrit ($MgFe_2O_4$) mit einem Magnesiumgehalt von 12,13 Gew.-%.

In der Tab. 18 wird eine Zusammenstellung der in der Literatur angegebenen d-Werte und der Gitterkonstanten gegeben. In der letzten Kolonne sind die eigenen Meßwerte aufgeführt.

Aus diesen Meßwerten resultiert für den Magnesiumferrit eine Gitterkonstante $a_0 = 8,43$ ÅE (relativer Wert).

Tabelle 18

Zusammenstellung der d-Werte und der Intensitäten von Magnesiumferrit (Literaturwerte und eigene Meßwerte)

hkl	d (ÅE)	I (1)	d (ÅE)	I/I ₁ (2)	d (ÅE)	I/I ₁ (3)	d gem.
111	4,82	0,5					4,87
220	2,96	5	2,95	27	2,96	50	2,96
311	2,52	10	2,51	100	2,52	100	2,53
?	2,17	6					
400	2,09	7	2,08	13	2,09	50	2,10
422	1,71	4	1,70	12	1,71	30	1,71
511/333	1,609	8	1,60	27	1,61	70	1,62
440	1,479	10	1,48	40	1,48	90	1,49
531	1,410	4					
620	1,321	3	1,32	3	1,32	10	1,33
533	1,273	4	1,27	7	1,28	20	1,28
622	1,258	4					
444	1,204	6					1,21
711/551	1,169	4					
642	1,117	4	1,11	3	1,12	20	1,12
731/553	1,088	6	1,09	7	1,09	40	1,09
800	1,045	4	1,04	1	1,04	20	1,06
			0,96	3	0,98	10	
					0,96	3	
					0,89	5	
					0,88	20	
					0,85	40	
					0,82	10	
					0,81	10	
					0,76	5	
					0,75	5	

(1) W. I. Mischeew, Röntgenometrische Bestimmungen der Minerale, Moskau (1957) S. 428 (russisch)

(2) ASTM

(3) ASTM siehe auch G. L. Clark, A. Ally, A. E. Badger Amer. J. Sci. 22 (1931) 539

Die Gitterkonstanten für Magnesiumferrit sind sehr stark von der Vorgeschichte der Verbindung abhängig. Für reine synthetische Kristalle geben CLARK und Mitarbeiter einen Wert von $a_0 = 8,383$ AE an. MICHEW nennt für die Gitterkonstante einen Wert von $8,36$ AE. Aus der ASTM-Zarteil ergeben sich Werte für $a_0 = 8,366$ AE (Fußnote (1) der vorhergehenden Seite) und $a_0 = 8,36$ AE (Fußnote (3) der vorhergehenden Seite). Aus eigenen Messungen ergab sich ein unkorrigierter Wert von $a_0 = 8,43$ AE.

6.53 Vergleichende Betrachtungen aller Lichtbogenoxide (Lithiumreihe)

Von sämtlichen Lichtbogenoxiden der Lithiumreihe sind in der Tab. 19 die Interferenzen 400 und 440 (Spinellindizierung), nach steigendem Lithiumgehalt geordnet, aufgeschrieben.

Diese hkl der Spinellindizierung entsprechen den hkl 200 und 220 der Indizierung kubisch-flächenszentriert.

Diese Interferenzen 200 und 220 vom Lithiumferrit (LiFeO_2) treten am stärksten im Röntgenintensitätsdiagramm hervor. Sie wurden deshalb als Vergleichsbasis herangezogen.

Als untere Grenze wurde sowohl ein völlig lithiumfreies Lichtbogenoxid als auch ein völlig lithiumfreies Fällungsoxid nach HILPERT und BEYER (1) gewählt.

Die obere Grenze bildet das Lithiumferrit (LiFeO_2). Die ausgewählte Strukturvariante dieser Verbindung war kubisch-flächenszentriert.

6.531 Die Änderung des Gitterparameters innerhalb der Lithiumreihe

Werden die Gitterparameter der einzelnen Lichtbogenoxide ausgehend vom lithiumfreien Lichtbogenoxid betrachtet (die 4. und 7. Vertikalreihe der Tab. 19), so erkennt man, daß mit Zunahme des Lithiumgehaltes eine Abnahme der Gitterkonstante konform geht. Eine Gegenüberstellung der beiden Grenzverbindungen (reines Lichtbogenoxid) und Lichtbogenoxid mit 2,52 Gew.-% Lithium zeigt Tab. 20.

(1) S. Hilpert, J. Beyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 44 (1911)
1608-19

Tabella 19

Zusammenhängende Betrachtungen der Lichtbogenoxide (Lithiumreihe)

Li-Gehalt Gew.-%	400 α	400 d	400 a_0	440 α	440 d	440 a_0	I_{440}/I_{400}
0 (Fällung)	25,34	2,09	8,37	37,26	1,48	8,36	1,7
0 (Lichtbogen)	25,29	2,09	8,37	37,21	1,48	8,37	1,7
0,015	25,27	2,09	8,37	37,21	1,48	8,37	1,9
0,096	25,27	2,09	8,37	37,22	1,48	8,37	1,9
0,109	25,36	2,09	8,34	37,27	1,48	8,35	2,1
0,111	25,33	2,09	8,37	37,29	1,48	8,35	2,2
0,23	25,35	2,09	8,34	37,28	1,48	8,35	1,8
0,57	25,38	2,08	8,34	37,35	1,47	8,33	2,2
0,83	25,41	2,08	8,34	37,38	1,47	8,33	1,5
0,95	25,41	2,08	8,34	37,35	1,47	8,33	1,6
1,05	25,40	2,08	8,34	37,35	1,47	8,33	1,5
1,50	25,42	2,08	8,34	37,37	1,47	8,33	1,3
1,77	25,41	2,08	8,34	37,41	1,47	8,33	1,0
2,52	25,42	2,08	8,34	37,38	1,47	8,33	0,9
7,32 (Li ₂ PeO ₂)	25,56	2,07	8,28	37,55	1,46	8,29	0,5

Zur Berechnung der d-Werte wurden die gemessenen Glanzwinkel auf- bzw. abgerundet.

Tabella 20

Gitterkonstantenvergleich der beiden Grenzverbindungen an den ausgewählten hkl 400 und 440

Gew.-% Li	a_{400} (Å)	a_{440} (Å)
0	8,37	8,36
2,52	8,34	8,33

Die in der Tab. 20 angegebenen Gitterkonstanten der beiden Lichtbogenoxide sind unkorrigierte Werte.

6.532 Das Ausmessen der Intensitäten

Liegen nicht allzu große Intensitäten vor, so kann mit guter Approximation die Fläche unter der registrierten Linie des Zählrohrdiagrammes proportional der Intensität gesetzt werden.

Bei gut ausgebildeten, schmalen Piks kann sogar die Höhe des entsprechenden Pik als Intensitätsmaß gesetzt werden (1). Es wäre interessant, den sukzessiven Übergang des Spinelltyps in den Kochsalztyp intensitätsmäßig genau verfolgen zu können. Eine lineare Superponierung der jeweiligen hkl vom Spinell- und vom Kochsalzgitter würde ein additives Zerlegen der jeweiligen registrierten Intensität in die beiden Teilflächen (Spinell- und Kochsalztyp) gestatten.

Wie jedoch KLUG und ALEXANDER (2) gezeigt haben, ist für eine Phasenanalyse der Zusammenhang für das Mengenverhältnis zweier Kristallarten A und B durch die Beziehung gegeben:

$$\frac{x_a}{x_b} = \frac{I_{b1} \cdot I_{ax}}{I_{a1} \cdot I_{bx}} \cdot \frac{\mu_b}{\mu_a}$$

- x_a = Gewichtsteile von A in der Mischung
- x_b = Gewichtsteile von B in der Mischung
- I_{a1} = gem. Intensität einer best. Linie der reinen Subst. A
- I_{b1} = " " " " " " " " B
- I_{ax} = gem. Intensität einer best. Linie von A im Gemisch
- I_{bx} = " " " " " " " " B " "
- μ_a, μ_b = Massenschwächungskoeffizient von a bzw. b

Diese Beziehung darf nur benutzt werden, wenn die Linienintensität I_{a1} bzw. I_{a2} für die entsprechenden Stoffe immer konstant ist. Nach Angaben verschiedener Autoren (l. c.) ist diese Konstanz durchaus nicht immer gegeben.

Eine absolute Phasenanalyse und eine daraus resultierende Aussage über die Anteile Spinelltyp und Kochsalztyp ist deshalb nicht möglich.

Für qualitative Aussagen wurde die integrale Intensität unter den entsprechenden Linien mit einem Planimeter, Fabrikat REISS, vermessen.

(1) W. v. Engelhardt, H. Fürchtbauer, H. Goldschmidt, Naturwissenschaften Heft 4, Jg. 39 (1952) 82

(2) Analytic. Chem. 20 (1948) 886

Als relatives Intensitätsmaß wurde der Quotient I_{440}/I_{400} benutzt, wie aus der Tab. 19 zu entnehmen ist.

6.533 Die Gitterkonstante von Gamma Eisen-(III)-oxid
Analog der Gitterkonstantenbestimmung des Lithiumferrit (6.51) wurden auch für Gamma Eisen-(III)-oxid die Abweichungen von den berechneten Glanzwinkeln durch Ausgleichung auf ein Minimum gebracht.

Alle hkl mit den zugehörigen Glanzwinkeln, welche zur Gitterkonstantenbestimmung herangezogen wurden und die jeweiligen Abweichungen $d\alpha$ vor und nach dem Ausgleich sind in der Tab. 21 zusammengestellt.

Tabelle 21
Die Glanzwinkel des Gamma Eisen-(III)-oxid

Interferenz	Glanzwinkel α		$d\alpha$ in 10^{-2} Grad	
	λ berechn.	gemessen	vor	nach Ausgleich
1 1 1	α_1 10,73	10,66	- 7	0,7
2 1 1	15,26	15,14	- 12	0,8
2 2 0	17,71	17,60	- 11	0,9
3 1 0	19,88	19,80	- 8	1
3 1 1	20,89	20,71	- 18	1,1
2 2 2	21,86 (?)	21,78	- 8	1,1
4 0 0	25,47	25,32	- 15	1,2
4 2 2	31,78	31,60	- 18	1,5
5 1 1 / 3 3 3	33,96	33,76	- 20	1,7
4 4 0	37,46	37,23	- 23	1,8
6 2 0	42,84	42,68	- 16	2,1
5 3 3	44,83	44,55	- 28	2,3
7 3 1 / 5 5 3	55,67	55,28	- 39	3,1
8 0 0	59,33	58,88	- 45	3,7

Die Nullpunktverschiebung b ergibt sich aus der Gleichung (14), und die Gitterkonstantenverschiebung a ist der Gleichung (15) zu entnehmen.

Setzt man die in der Tab. 21 zusammengestellten Werte in die Gleichungen (14) und (15) ein, so kommt man zu folgenden Ausdrücken:

Anzahl der Messungen $N = 9$

$$[x_r] \hat{=} [a \vartheta] = 268 \cdot 10^{-2}$$

$$[y_r] \hat{=} [\text{tg } \vartheta] = 9,44$$

$$[x_r][y_r] \hat{=} [a \vartheta] [\text{tg } \vartheta] = 2529 \cdot 10^{-2}$$

$$[x_r^2] \hat{=} [a \vartheta^2] = 6830 \cdot 10^{-4}$$

$$N [x_r^2] \hat{=} N [a \vartheta^2] = 95620 \cdot 10^{-4}$$

$$[x_r]^2 \hat{=} [a \vartheta]^2 = 71324 \cdot 10^{-4}$$

$$[x_r y_r] \hat{=} [a \vartheta \text{ tg } \vartheta] = 218 \cdot 10^{-2}$$

$$N [x_r y_r] \hat{=} N [a \vartheta \text{ tg } \vartheta] = 3053 \cdot 10^{-2}$$

$$[x_r y_r] [x_r] \hat{=} [a \vartheta \text{ tg } \vartheta] [a \vartheta] = 58453 \cdot 10^{-4}$$

Für b erhält man:

$$b = 0,3 \cdot 10^{-2}$$

Für a erhält man:

$$- 2 \cdot 10^{-2}$$

Die Ausgleichung der vorliegenden d -Werte führt auf die Gleichung:

$$d \vartheta = 3 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10^{-2} \text{ tg } \vartheta \quad (7 \text{ b})$$

Der Nullpunktsfehler beträgt in guter Übereinstimmung mit (6.512) $3 \cdot 10^{-3}$ Grad.

Die Abweichung der Gitterkonstante ergab einen Wert von $3 \cdot 10^{-3}$ Grad. Ein gut approximierter Wert für die Gitterkonstante von Gamma Eisen-(III)-oxid ist demzufolge

$$a_0 = 8,323 \text{ AE.}$$

Nach der Ausgleichung liegen alle Werte $d \vartheta$ unter $4 \cdot 10^{-2}$ Grad.

6.54 Vergleichende Betrachtung der Lichtbogenoxide
(Magnesiumreihe)

Unter den gleichen Gesichtspunkten wie die Lithiumreihe wurden auch die magnesiumhaltigen Lichtbogenoxide betrachtet. Von ausgewählten Lichtbogenoxiden dieser Reihe wurden die Interferenzen 400 und 440 in Abhängigkeit vom Magnesiumgehalt aufgenommen und in der folgenden Tabelle 22 zusammengestellt.

Tabelle 22

Zusammenhängende Betrachtung ausgewählter Lichtbogenoxide der
Magnesiumreihe

Mg-Gehalt Gew.-%	400 λ	400 d	400 a_0	440 λ	440 d	440 a_0	I_{440}/I_{400}
0,09	25,36	2,09	8,36	37,30	1,48	8,38	2
0,37	25,34	2,09	8,36	37,26	1,48	8,38	1,6
0,75	25,35	2,09	8,36	37,25	1,48	8,38	1,7
0,91	25,32	2,09	8,36	37,24	1,48	8,38	1,6
1,08	25,38	2,09	8,36	37,29	1,48	8,38	1,6
1,73	25,39	2,09	8,36	37,33	1,48	8,38	1,7
1,95	25,33	2,09	8,36	37,25	1,48	8,38	2
2,31	25,35	2,09	8,36	37,26	1,48	8,38	1,7
2,73	25,35	2,09	8,36	37,25	1,48	8,38	1,5
8,02	25,30	2,09	8,36	37,18	1,48	8,38	1,7
11,91	25,27	2,09	8,36	37,18	1,48	8,38	1,7
12,13	25,23	2,10	8,40	37,04	1,49	8,43	1,7

Zur Berechnung der d-Werte wurden die gemessenen Glanzwinkel auf- bzw. abgerundet.

Als obere Grenze wurde Magnesiumferrit ($MgFe_2O_4$) mit einem Magnesiumgehalt von 12,13 Gew.-% verwendet. Diese Verbindung zeigte reines Spinellgitter, wie bereits in der Tabelle 18 gezeigt wurde.

6.541 Die Änderung des Gitterparameters innerhalb der Magnesiumreihe

Die relativ schlechte Ausmeßgenauigkeit ($\pm 0,05^\circ$) läßt die Glanzwinkelverschiebung nach niederen Werten nur schwer erkennen. Jedoch konnte an Hand von Präzisionsaufnahmen (30 Imp/s, Trägheit 5, 10 Min/ $^\circ$) der Unterschied in den Glanzwinkellagen zwischen reinem Lichtbogenoxid und Lichtbogenoxid mit 11,91 Gew.-% Magnesium noch deutlicher sichtbar gemacht werden.

Wie aus der Tab. 23 entnommen werden kann, ergibt eine Zunahme des Magnesiumgehaltes eine Vergrößerung der Gitterkonstante.

Tabelle 23

Gitterkonstantenvergleich der beiden Grenzverbindungen an den ausgewählten hkl 400 und 440

Gew.-% Mg	a_{400} (AE)	a_{440} (AE)
0	8,37	8,36
11,91	8,40	8,43

Die in der Tab. 23 angegebenen Gitterkonstanten der beiden Lichtbogenoxide sind unkorrigierte Werte.

5 Der relative Fehler bei der Bestimmung der Netzebenenabstände bzw. der Gitterkonstanten

Wie bereits im Kapitel 6.511 beschrieben, ergibt sich der relative Fehler der Netzebenenabstände bzw. der Gitterkonstanten aus den Beziehungen (2) und (4).

$$\frac{dd}{d} = - \operatorname{ctg} \vartheta \cdot d \vartheta$$

6.551 Allgemeine Betrachtungen

In der folgenden Tab. 24 sind zunächst allgemein für den in Frage kommenden Glanzwinkelbereich von $\vartheta = 20 - 50^\circ$ die relativen Fehler dd/d für den Fall berechnet, daß die Ausmeßgenauigkeit der Glanzwinkel $d = \pm 0,05^\circ$ beträgt. Für die $\text{Co}_{K\alpha_1}$ -Strahlung wurde wiederum der Wert 1,76892 AE zu Grunde gelegt.

Aus dieser Tab. 24 folgt, daß man die Netzebenenabstände in dem angeführten Winkelbereich mit einer Genauigkeit bestimmen kann, die zwischen 63 und $5,2 \cdot 10^{-4}$ AE liegt.

Für den speziellen Fall gemäß den Tabellen 19 und 22 beträgt der relative Fehler da/a für die hkl 400 : 0,19 % (0,02 AE) und für die hkl 440 : 0,12 % (0,01 AE).

Tabelle 24

Übersicht über die relativen Fehler der Netzebenenabstände

Glanzwinkel ϑ	Netzebenen- abstände d AE	d d in 10^{-4} (AE)	$\frac{d}{d}$ 10^{-4}	$\frac{d}{d}$ bzw. $\frac{da}{a}$ (%)
20	2,62	± 63	± 24,1	0,24
25	2,12	± 58	± 17,9	0,18
35	1,56	± 19	± 12,2	0,12
45	1,27	± 11	± 8,7	0,09
55	1,09	± 6,7	± 6,1	0,06
60	1,03	± 5,2	± 5,1	0,05

6.552 Betrachtungen für die Lichtbogenoxide

An Hand dieser Genauigkeitsbetrachtungen kann man eindeutig aussagen, daß

- a) eine Abnahme der Gitterkonstante um 0,02 AE vom lithiumfreien Lichtbogenoxid zum Lichtbogenoxid mit 2,52 Lithium zu beobachten ist.
- b) Intensitätsverschiebungen auftreten. Der Quotient I_{440}/I_{400} nimmt mit zunehmendem Lithiumgehalt ab und erreicht beim Lithiumferrit (LiFeO_2) den Wert 0,5. +)

6.56 Deutung der Versuchsergebnisse

Das Wandern der Peaks der ausgewählten hkl 400 von dem Glanzwinkel $\vartheta = 25,29^\circ$ des lithiumfreien Lichtbogenoxids nach dem Glanzwinkel $\vartheta = 25,42^\circ$ des Lichtbogenoxids mit 2,52 Gew.-% Lithium (bzw. nach $\vartheta = 25,56^\circ$ - dem oberen Grenzwert, Lithiumferrit, LiFeO_2 , welches durch Sintern hergestellt worden war) bestätigt, daß kein Kristallgemisch vorliegt. Die Glanzwinkelveränderung der Peaks läßt sich durch den Einbau von Lithiumionen in das Gitter des Spinelltyps erklären. Bei einem Lithiumgehalt, der größer ist als 1,5 Gew.-% - dieser Lithiumgehalt entspricht 4 Lithiumionen, die $2 \frac{2}{3}$ Leerstellen der Elementarzelle des Spinelltyps sind aufgefüllt - sind im Röntgenintensitätsdiagramm nur noch Spinell-Linien nachzuweisen.

+) Für alle Proben mit einem höheren Lithiumgehalt als 0,57 Gew.-%.

Nimmt die Lithiumkonzentration weiter zu, so geht das Spinellgitter allmählich in das kubisch-flächenszentrierte Gitter (Kochsalztyp) des Lithiumferrit (LiFeO_2) über. Beider Gitter werden zusammen ein lückenloses System von Substitutionsmischkristallen bilden (Verschiebung der Glanzwinkel).

Alle diese möglichen Mischkristalle sind diskrete Verbindungen, welche als nichtstöchiometrische Ferrite bezeichnet werden können.

Die folgend aufgeführten Lichtbogenoxide wurden hinsichtlich der Intensitätsveränderung bei zunehmendem Lithiumgehalt mit dem durch Sintern hergestellten Lithiumferrit (LiFeO_2) verglichen:

- a) reines Lichtbogenoxid
- b) Lichtbogenoxid mit 0,95 Gew.-% Lithium
- c) Lichtbogenoxid mit 1,50 " % "
- d) Lichtbogenoxid mit 2,52 " % "

Die 5 Zählrohrdiagramme sind in der Abb. 16 gezeigt. Der Intensitätsgang der hkl 222, 400, 440, 622, 444 und 800 ist in der Tab. 25 in relativen Einheiten zusammengestellt.

Tabelle 25

Der Intensitätsgang ausgewählter Interferenzen im Vergleich zu Lithiumferrit

h k l	Gew.-% Lithium				I	I		
	0	0,95	1,50	2,52			7,32	
1 1 1					21,98	7,5		
2 2 2		21,82	0,4	21,88	0,8	21,91	1,7	
2 0 0					25,57	37,0		
4 0 0	25,33	13,3	25,42	18,3	25,48	20,5	25,48	25,7
2 2 0					37,58	22,0		
4 4 0	37,25	22,4	37,38	27,4	37,43	27,0	37,45	23,5
3 1 1					45,61	3,9		
6 2 2	45,17	0,5	45,43	0,8	45,50	1,1	45,51	1,5
2 2 2					48,28	10,6		
4 4 4	47,82	0,7	48,04	2,2	48,12	3,5	48,18	4,5
4 0 0					59,45	5,5		
8 0 0	58,89	4,0	59,15	5,3	59,19	6,8	59,25	5,5

Die obere hkl entspricht dem Kochsalztyp, die untere dem Spinelltyp.



Abb. 16 a-f

Legende zur Abbildung 16

Die in den Abbildungen 16 a - e gezeigten Zählrohrdiagramme wurden mit folgenden Bedingungen aufgenommen:

300 Imp./s, Trägheit 3, 3 min/° , Papiervorschub 600 mm/h.

Die Winkelmarkierung, welche durch einen durchgehenden Strich angegeben ist, liegt bei einem Glanzwinkel von 25°.

- a.) reines Lichtbogenoxid
- b.) Lichtbogenoxid mit 0,95 Gew.-% eingebautem Lithium
- c.) Lichtbogenoxid mit 1,50 Gew.-% eingebautem Lithium
- d.) Lichtbogenoxid mit 2,52 Gew.-% eingebautem Lithium
- e.) Lithiumferrit(LiFeO₂) durch Sintern hergestellt enthält 7,32 Gew.-% Lithium

f.) Intensitätsvergleich der hkl 222 ausgewählter Lichtbogenoxide mit der Hkl 222 vom Lithiumferrit(LiFeO₂)

Aufnahmebedingungen: 30 Imp./s , Trägheit 5 ,

10 min/° , Papiervorschub 300 mm/h

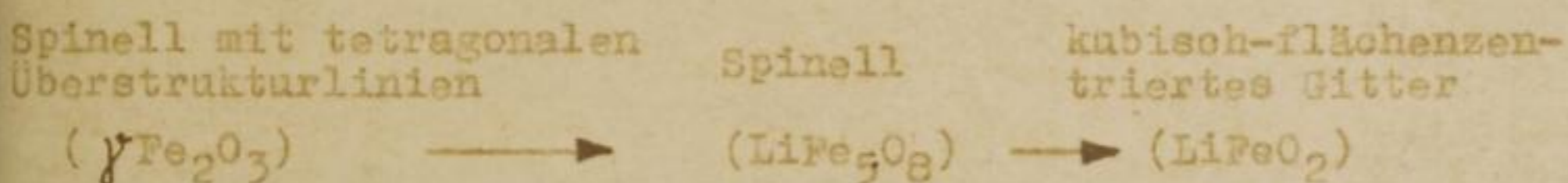
Die Winkelmarkierung gibt den Glanzwinkel bei 21° an.

- 1.) reines Lichtbogenoxid
- 2.) Lichtbogenoxid mit 0,95 Gew.-% Lithium
- 3.) Lichtbogenoxid mit 1,50 Gew.-% Lithium
- 4.) Lichtbogenoxid mit 2,52 Gew.-% Lithium
- 5.) Lithiumferrit(LiFeO₂) durch Sintern hergestellt.

Die Zählrohrdiagramme sind mit der Empfindlichkeit (300 Imp/s, Trägheit 3, 5 Min/°) aufgenommen, um auch die Ausschläge der stärksten Interferenzen voll auf dem Streifen registrieren zu können. Die sehr schwache Intensität der hkl 222 ist bei dieser Meßbedingung nur angedeutet. Auf dem letzten Streifen der gleichen Abb. 16 wurde deshalb von allen 5 Proben die hkl 222 mit der größten Empfindlichkeit (30 Imp/s, Trägheit 5, 10 Min/°) gesondert aufgenommen. Durch den Intensitätsgang der hkl 222, 400, 440, 622, 444 und 800 (hervorgehoben an der ausgewählten hkl 222) ist der Einbau von Lithium in das Spinellgitter bewiesen.

Bei den Lichtbogenoxiden kann also in Abhängigkeit vom Lithiumgehalt folgendes festgestellt werden:

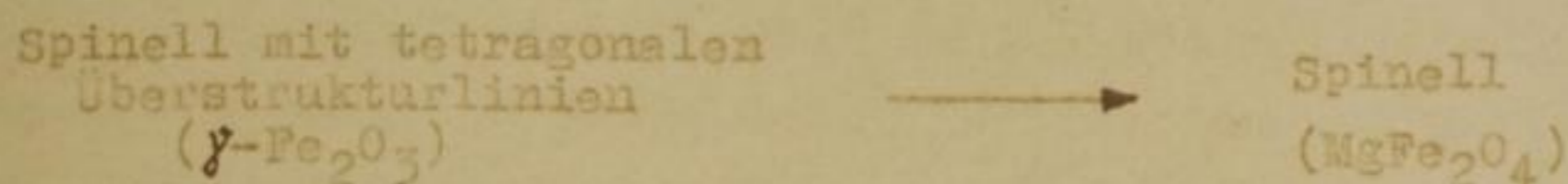
- a) Intensitätsänderungen der gesamten hkl der Überstruktur des Spinells bis zum vollständigen Übergang zum kubisch-flächenzentrierten Gitter.
- b) Glanzwinkelverschiebungen nach höheren Werten. Der allmähliche Übergang des Spinelltyps mit tetragonalen Überstrukturlinien über das reine Spinellgitter in das kubisch-flächenzentrierte Gitter ist damit experimentell bewiesen.



Bei den magnesiumhaltigen Lichtbogenoxiden ergibt sich in Abhängigkeit vom Magnesiumgehalt folgendes Bild:

- a) Intensitätsänderung der Überstrukturlinien des Spinelltyps bis zum vollständigen Ausbleiben dieser Linien. Damit ist der Übergang zum reinen Spinellgitter erfolgt.
- b) Glanzwinkelverschiebungen der ausgewählten hkl 400 von $\varrho = 25,32^\circ$ nach $\varrho = 25,24^\circ$. Der Spinelltyp mit tetragonalen Überstrukturlinien geht allmählich in das reine Spinellgitter des Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) über.

Der kontinuierliche Übergang konnte auch in der Magnesiumreihe experimentell bewiesen werden.



6.561 Der Zusammenhang zwischen FeO , Fe_3O_4 und $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1)
Die nachfolgende Betrachtung über den genetischen Zusammenhang zwischen FeO , Fe_3O_4 und $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ läßt besonders an den drei Strukturmodellen die Möglichkeit des sukzessiven Lithiumeinbaues erkennen. Beim Magnesiumeinbau wird als Grenzstruktur nur der Spinelltyp erreicht.

Durch Ausbildung einer Subtraktionsphase (von HÄGG l. c. am Magnetkies erklärt) geht das thermodynamisch instabile FeO -Gitter unter Ausscheidung von Eisen in eine Wüstit genannte Phase über, die formelmäßig als $\text{Fe}_{<1}\text{O}$ dargestellt werden kann.

Der Wüstit bildet ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit Leerstellen auf Oktaederplätzen.

Man kann sich vorstellen, daß weitere Eisen-Ionen von den Oktaederplätzen entfernt werden können. Daraus resultiert eine Lockerung des Gittergefüges, die wiederum eine Diffusion der Eisenatome im Gitter begünstigt. Wandert nun von den verbliebenen Eisenatomen ein Teil von den Oktaederplätzen auf Tetraederplätze, so entsteht die Struktur des Magnetits.

Diese Spinellstruktur ist vollständig ausgebildet, wenn nach Herausnahme von $1/4$ aller Eisenionen des FeO als Eisenmetall ein Auswandern von $1/3$ der verbliebenen Eisen-Ionen von den Oktaederplätzen auf Tetraederplätze erfolgt ist.

Ein Auswandern weiterer Eisen-Ionen von den Oktaederplätzen ergibt schließlich die Spinellstruktur mit $2\ 2/3$ Leerstellen ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Das Sauerstoffgitter, welches in kubisch-dichtester Packung vorliegt, bleibt dabei erhalten.

(1) P. Machatschki, Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh. Abt. A (1932) 271

G. Hägg, G. Söderholm, Z. physik. Chem. Abt. B, 29 (1935) 88

G. Hägg, Z. physik. Chem. Abt. B, 29 (1935) 95

E. Kordes, Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr., Abt. A 91 (1935) 199, 212

E. J. W. Verwey dieselbe Zeitschrift 91 (1935) 317

6.57 Die Auswertung der Übersichtszählrohrdiagramme (1)

Nimmt man von einem Lichtbogenoxid, welches durch Abbrennen zweier Karbonyleisenelektroden im Lichtbogen in Sauerstoffatmosphäre erhalten wurde, ein Zählrohrdiagramm auf, so erhält man im Glanzwinkelbereich zwischen $\vartheta = 6 - 60^\circ$ ca. 36 Interferenzen, die der tetragonalen Überstruktur des Spinells zugeordnet werden können. Weiterhin treten Interferenzen auf (ca. 8), die dem α Fe_2O_3 angehören. Die außerdem noch vorhandenen schwachen Interferenzen, die weder der tetragonalen Überstruktur noch dem α Fe_2O_3 zukommen, stammen nach SCHRADER und BÜTTNER (1) vom ε Fe_2O_3 .

Mit zunehmendem Lithiumgehalt erkennt man in den Röntgenintensitätsdiagrammen deutliche, kontinuierliche gehende Veränderungen, die aus den Abbildungen 17 und 18 zu entnehmen sind.

In der Abb. 17 wird als oberstes Diagramm das Lithiumferrit (LiFe_5O_8) gezeigt. Die folgende Abb. 18 enthält als letztes Diagramm das Lithiumferrit (LiFeO_2).

Die in der Tab. 26 gegebene Übersicht der hkl des Lithiumferrit (LiFe_5O_8) bei verschiedener Darstellungsweise zeigt im wesentlichen Übereinstimmung der Aussagen von DAVID und WELCH (2) mit eigenen Messungen. Es konnten zusätzlich noch 10 sehr schwache Interferenzen beobachtet und als kubische Überstrukturlinien des Spinells indiziert werden. Diese sehr schwachen Interferenzen können beim photographischen Verfahren, welches DAVID und WELCH zur Röntgenfeinstrukturanalyse benutzten, nicht erkannt werden.

Die 3 nebeneinandervorliegenden Phasen γ Fe_2O_3 , α Fe_2O_3 und ε Fe_2O_3 werden der Übersichtlichkeit halber separat betrachtet.

(1) V. Cagliotti, O. D. Agostino, Gazz. chim. ital. 66 (1936) 543 - 48

R. Haul, Th. Schoon, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939) 633

R. Schrader, G. Büttner, l. c.

(2) I. David, A. I. E. Welch, l. c.

Bergakademie
-Bücherei-
Freiberg i. Sa.

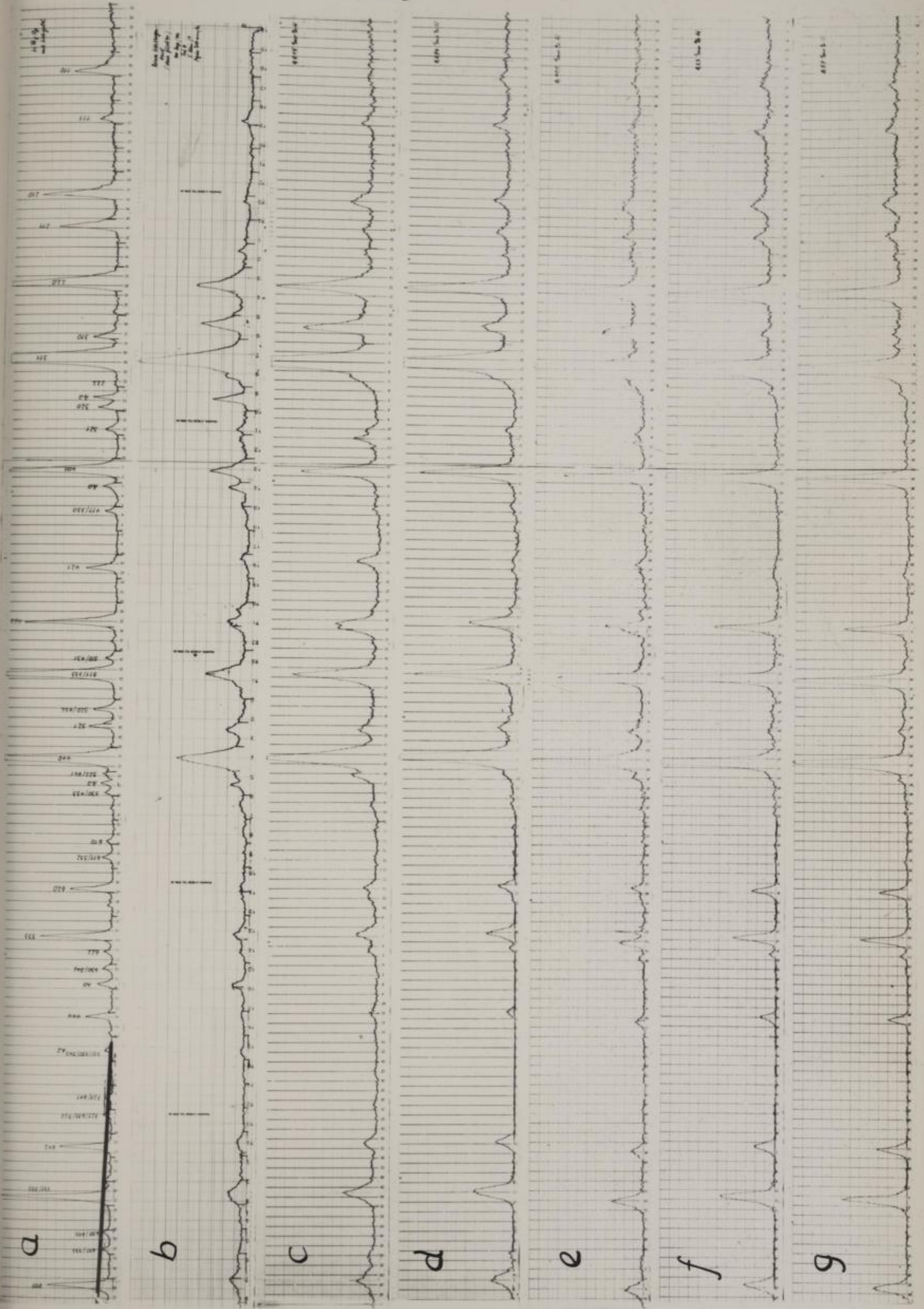


Abb. 17a-g

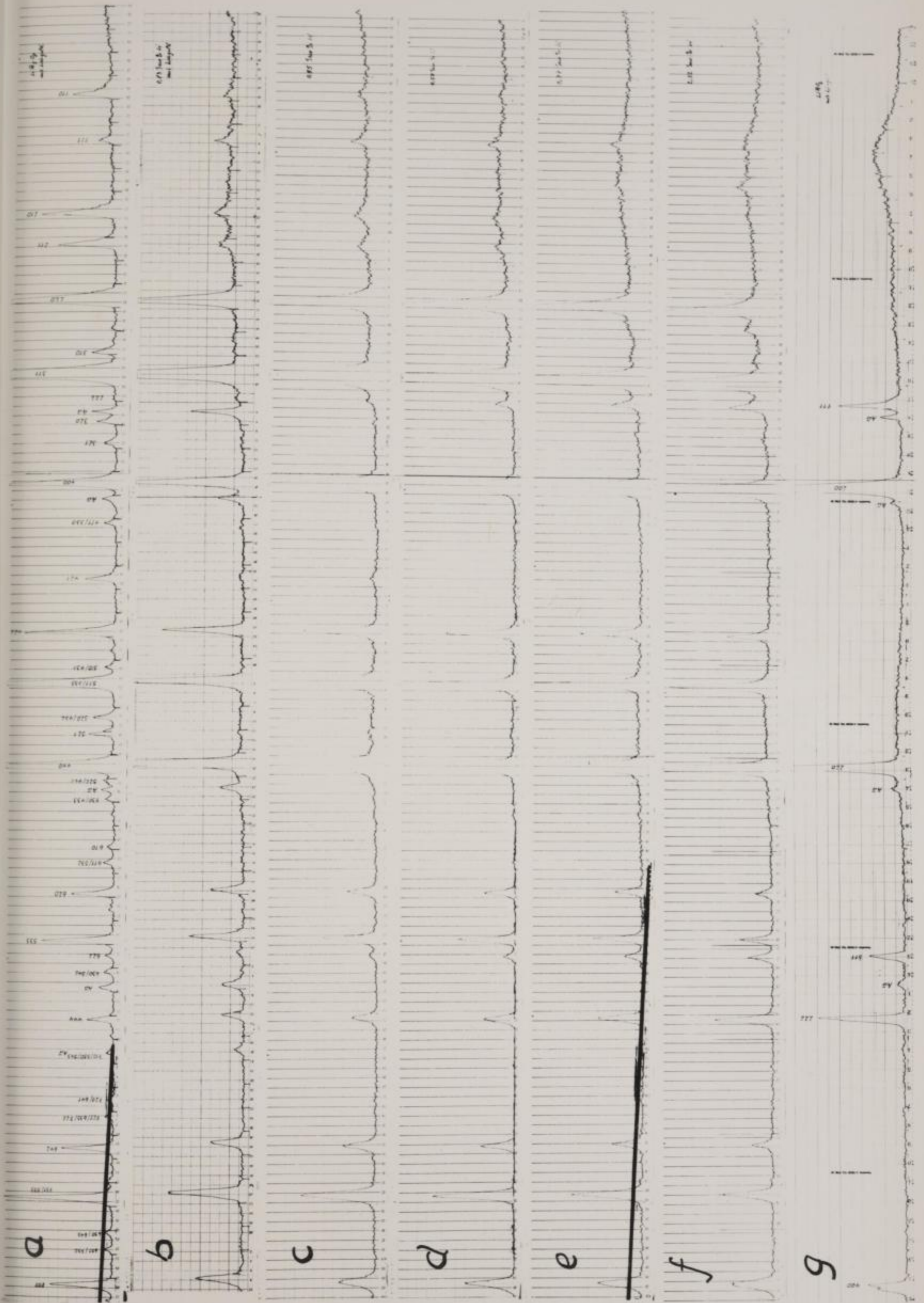


Abb. 18 a-g

Legende zur Abbildung 17

Alle Übersichtszählrohrdiagramme der Abbildung 17 a - g wurden mit folgenden Bedingungen aufgenommen:

100 Imp/s , Trägheit 4 , 5 min/⁰ , Papiervorschub 300 mm/h .

- a.) Lithiumferrit(LiFe_5O_8) durch Sintern hergestellt und langsam abgekühlt. Das Diagramm zeigt die Spinellstruktur mit kubischen Überstrukturlinien. Zur genauen Winkelmarkierung diente Eichgold, als-Au- bezeichnet. Dieses Zählrohrdiagramm wird als Vergleich benutzt. Der durchgehend Strich zeigt den Glanzwinkel von 25° .
- b.) reines Lichtbogenoxid, Dreiphasengemisch
- c.) Lichtbogenoxid mit 0,015 Gew.-% eingebautem Lithium
- d.) Lichtbogenoxid mit 0,096 Gew.-% eingebautem Lithium
- e.) Lichtbogenoxid mit 0,11 Gew.-% eingebautem Lithium
- f.) Lichtbogenoxid mit 0,23 Gew.-% eingebautem Lithium
- g.) Lichtbogenoxid mit 0,57 Gew.-% eingebautem Lithium

Legende zur Abbildung 18

Die Übersichtszählrohrdiagramme der Abbildung 18 wurden mit den gleichen Bedingungen aufgenommen wie die der Abbildung 17. Die Abbildungen 18 a - g zeigen folgende Proben:

- a.) Als Vergleichssubstanz wie in Abb. 17 a Lithiumferrit(LiFe_5O_8)
- b.) Lichtbogenoxid mit 0,83 Gew.-% eingebautem Lithium
- c.) Lichtbogenoxid mit 0,95 Gew.-% eingebautem Lithium
- d.) Lichtbogenoxid mit 1,50 Gew.-% eingebautem Lithium
- e.) Lichtbogenoxid mit 1,77 Gew.-% eingebautem Lithium
- f.) Lichtbogenoxid mit 2,52 Gew.-% eingebautem Lithium
- g.) Lithiumferrit(LiFeO_2) mit 7,32 Gew.-% Lithium durch Sintern hergestellt.

Der durchgehende Strich gibt die Glanzwinkelmarkierung für 25° an.

Lehrbuch zur Abhandlung IV

Alle beschriebenen Verbindungen der Abhandlung IV sind
 werden die folgenden Bestimmungen anzuwenden:
 100 Teile, Weichteil 4, 2 Teile, Weichteil 100 Teile
 a) Weichteil (100 Teile) durch 100 Teile Weichteil
 von abgemessenen Weichteil mit der Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil

- 1) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 2) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 3) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 4) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 5) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 6) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 7) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 8) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 9) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 10) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil

Lehrbuch zur Abhandlung IV

Die beschriebenen Verbindungen der Abhandlung IV sind
 mit den folgenden Bestimmungen anzuwenden, wie die der Abhandlung
 100 Teile, Weichteil 4, 2 Teile, Weichteil 100 Teile
 a) Weichteil (100 Teile) durch 100 Teile Weichteil
 von abgemessenen Weichteil mit der Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
 Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil

- 1) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 2) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 3) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 4) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 5) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 6) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 7) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 8) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 9) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil
- 10) Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil Weichteil

Tabelle 26

Die Glanzwinkel, hkl und d-Werte des Spinell-Lithiumferrit
 LiFe_5O_8

hkl	eigene Messungen			David und Welch	
	Probe langs.abgek. Glanzwinkel	d(Å) Intensität		lange.abgek. Intensität	abgeschr. Intensität
100				0,9	
110	8,58	5,91	s		
111	10,59	4,81	ss	0,1	0,3
210	13,86	3,72	m	1,5	
211	15,22	3,41	s-m	1,4	
220	17,56	2,94	st	4,1	4,4
300/221	18,70	2,79	sss	0,3	
310	19,84	2,64	ss	0,4	
311	20,80	2,52	s st	10,0	10,0
222					
320	22,77	2,31	ss	0,4	
321	23,58	2,22	ss	0,3	
400	25,42	2,08	st	2,9	3,7
411/330	27,08	1,96	ss	v.f.	
421	29,50	1,82	s	0,8	
422	31,74	1,70	m - st	1,9	1,8
510/431	33,17	1,63	sss		
511/333	33,93	1,60	st	4,0	4,4
520/432	35,32	1,55	ss	0,3	
521	36,02	1,52	ss	0,5	
440	37,39	1,47	st	6,1	6,1
522/441	38,08	1,45	sss		
530/433	38,75	1,43	sss		
610	40,80	1,37	sss		
611/532	41,46	1,35	sss	v.f.	
620	42,76	1,32	s	0,5	0,6
533	44,79	1,27	s - m	1,4	1,3
622	45,39	1,26	ss	v.f.	
630/542	46,09	1,24	sse	v.f.	
444	48,06	1,20	ss	0,3	0,6
710/550/543	49,40	1,18	sss		
720/641	51,41	1,14	sss		
721/633/552	52,13	1,13	sss		
642	53,49	1,11	ss	0,9	0,9
730	54,84	1,09	sss		
731/553	55,54	1,08	m	2,5	2,3
650/643	57,00	1,07	sss		
651/732	57,72	1,06	sss		
800	59,15	1,04	s - m	1,2	1,2
822/660	nicht gem.			0,8	0,5
840	nicht gem.			1,4	0,8

Zur Berechnung der d-Werte wurden die Glanzwinkel auf- bzw. abgerundet.

6.571 Das Gamma-Eisen-(III)-oxid

Eine Übersicht des Zählrohrdiagrammes dieser Teilgruppe mit dem reinen Lichtbogenoxid (1) als Vergleichsbasis bei völliger Nichtbeachtung der gleichzeitig vorhandenen beiden anderen Phasen α -Fe₂O₃ und ϵ -Fe₂O₃ ergibt Interferenzen, die

1. einem reinen Spinell zugeordnet werden können (Auswahlregel, gemischte Indizes sind verboten),
2. als kubische Überstrukturlinien
3. als tetragonale Überstrukturlinien (eine Linie)
4. sowohl als kubische wie auch als tetragonale Überstrukturlinien

indiziert werden können (2).

Alle Linien, welche spinellmäßig indiziert werden können, unterliegen einer Glanzwinkelverschiebung mit steigendem Lithiumgehalt, wie bereits in (6.56) beschrieben. Die in den beiden Abbildungen 17 und 18 gegebene Übersicht der Zählrohrdiagramme der Lichtbogenoxide (Lithiumreihe) ist zahlenmäßig in Tab. 27 zusammengefaßt.

Die Interferenz 222 ist zwar schon beim reinen Lichtbogenoxid angedeutet, sie tritt jedoch deutlich erstmalig bei dem Lichtbogenoxid mit 0,11 Gew.-% Lithium in Erscheinung, wie aus Abb. 17 ersichtlich ist.

Von den kubisch indizierbaren Überstrukturlinien bleiben die Interferenzen 210 und 211 bis zu einem Lithiumgehalt von ca. 1,5 Gew.-% erkennbar. Alle anderen kubisch indizierbaren Interferenzen, die bei einem höheren Glanzwinkel liegen ($\vartheta > 18^\circ$) sind schon bei einem Lithiumgehalt um 1 Gew.-% nicht mehr erkennbar.

(1) Als Lichtbogenoxid wird im Laufe dieser Arbeit das Dreiphasengemisch Gamma-Alpha-Epsilon-Eisen-(III)-oxid bezeichnet, welches durch Abbrennen von Feinsteisenelektroden unter den genannten Versuchsbedingungen erhalten wird.

(2) R. Collongues, Thesis Paris (1954)
H. P. Rooksby, G. W. Brindley, Mineralog. Mag. J. mineralog. Soc. 1951

K. P. Sinha, A. P. B. Sinha, Z. anorg. Chem. 293 (1957) 229

P. B. Braun, Nature (London) 170 (1952) 1123

G. W. v. Osterhoot, C. I. R. Rooijmans, Nature (London) 181 (1958) 44

I. Behar, R. Collongues, l. c.

I. P. Bernal, B. R. Dasgupta, A. L. Mackay, l. c.

Die nur tetragonal indizierbare Überstrukturlinie bei $\lambda = 16,16^\circ$ (wenn man nicht eine Verdreifachung der Gitterkonstante annimmt) ist bei Lithiumgehalten $> 0,83$ Gew.-% nicht mehr zu erkennen.

Tabelle 27

Übersicht über die Glanzwinkerverschiebung in Abhängigkeit vom Lithiumgehalt am Beispiel ausgewählter Proben

0	Gew.-% Lithium							
	0,035	0,23	0,57	0,95	1,05	1,50	1,77	2,52
		8,67	8,70	8,73	8,79			
10,66	10,68	10,57	10,63	10,70	10,76	10,72	10,75	
							12,40	12,40
13,85	13,93	13,73	13,82	13,83	13,93			
15,14	15,19	15,15	15,11	15,18	15,21			
17,60	17,59	17,60	17,60	17,65	17,68	17,65	17,66	17,72
19,80			19,77					19,85
20,71	20,73	20,70	20,73	20,81	20,84	20,80	20,83	20,85
21,78		21,74	21,76	21,82	21,84	21,86	21,85	21,85
25,32	25,33	25,35	25,38	25,41	25,41	25,42	25,42	25,45
				29,41				
31,60	31,62	31,63	31,65	31,68	31,67	31,70	31,72	31,78
33,76	33,80	33,81	33,82	33,87	33,90	33,93	33,92	33,93
					36,01			
37,23	37,28	37,30	37,33	37,36	37,37	37,38	37,42	37,44
42,68	42,63	42,66	42,73	42,77	42,77	42,82	42,79	42,81
44,55	44,59	44,62	44,65	44,72	44,77	44,77	44,75	44,74
		45,34	45,35	45,39	45,45	45,53	45,53	45,52
	47,92	47,99	48,01	48,03	48,08	48,13	48,14	48,17
53,19	53,27	53,35	53,39	53,41	53,47	53,51	53,49	53,47
55,28		55,41	55,47	55,48	55,45	55,59	55,60	55,56
58,88	58,92	59,04	59,12	59,19	59,20	59,27	59,24	59,28

Die Intensitätsveränderungen sind in Tab. 19 als Funktion des Lithiumgehaltes durch den Quotienten I 440/I 400 aufgeschrieben. Die Abb. 17 und 18 geben ein klares Bild von diesen Intensitätsänderungen.

6.5711 Das Alpha Eisen-(III)-oxid

Greift man nun die zweite Teilgruppe mit α -Fe₂O₃ (hexagonal bzw. rhomboedrisch indiziert) heraus, so erscheint es zweckmäßig, die stärkste Interferenz ($\vartheta = 19,3^\circ$) zum Vergleich auszuwählen. Diese Linie wird wieder in Abhängigkeit vom Lithiumgehalt betrachtet. Es ergibt sich folgendes Bild:

Die genannte Interferenz α 104 (hexagon.) bzw. α 211 (rhomb.) tritt beim reinen Lichtbogenoxid mit mittlerer Intensität auf. Mit zunehmendem Lithiumgehalt nimmt die Intensität dieser hkl rasch ab, um dann bei Lithiumgehalten $> 0,83$ Gew.-% nicht mehr erkennbar zu sein. Die Veränderung der Interferenz ($\vartheta = 19,3^\circ$) ist als Funktion des Lithiumgehaltes in Abb. 19a,b dargestellt.

6.5712 Das Epsilon Eisen-(III)-oxid

Es gibt nur wenige Interferenzen der zum System des ϵ -Fe₂O₃ gehörenden Linien, die nicht mit Linien vom γ -Fe₂O₃ interferieren bzw. koinzidieren. Man kann deshalb in den meisten Fällen nur dann Aussagen über Linien des ϵ -Fe₂O₃ machen, wenn man gegebene Glanzwinkel vorliegen hat. Die in Frage stehenden Linien heben sich aus dem Untergrund nur wenig hervor, wenn sie nicht, wie oben erwähnt, mit anderen Interferenzen in Wechselwirkung treten.

Eine Untersuchung dieser Gruppe (ϵ -Linien) als Funktion des Lithiumgehaltes ergab ein völliges Verschwinden dieser Linien bei Lichtbogenoxiden mit einem Lithiumgehalt $> 0,83$ Gew.-%.

6.572 Resümee der röntgenographischen Ergebnisse der Lithiumreihe

Im reinen Lichtbogenoxid liegen 3 Phasen nebeneinander vor. Der Hauptbestandteil dieses Dreiphasengemisches ist γ -Fe₂O₃, die beiden anderen Phasen rekrutieren sich aus α -Fe₂O₃ und ϵ -Fe₂O₃. Das γ -Fe₂O₃ wird einem Spinell mit Überstruktur zugeordnet.

Werden unter gleichen Bedingungen lithiumhaltige Lichtbogenoxide hergestellt, so ergibt sich für das Konzentrationsgebiet von 0,015 bis 2,52 Gew.-% Lithium folgendes Bild:

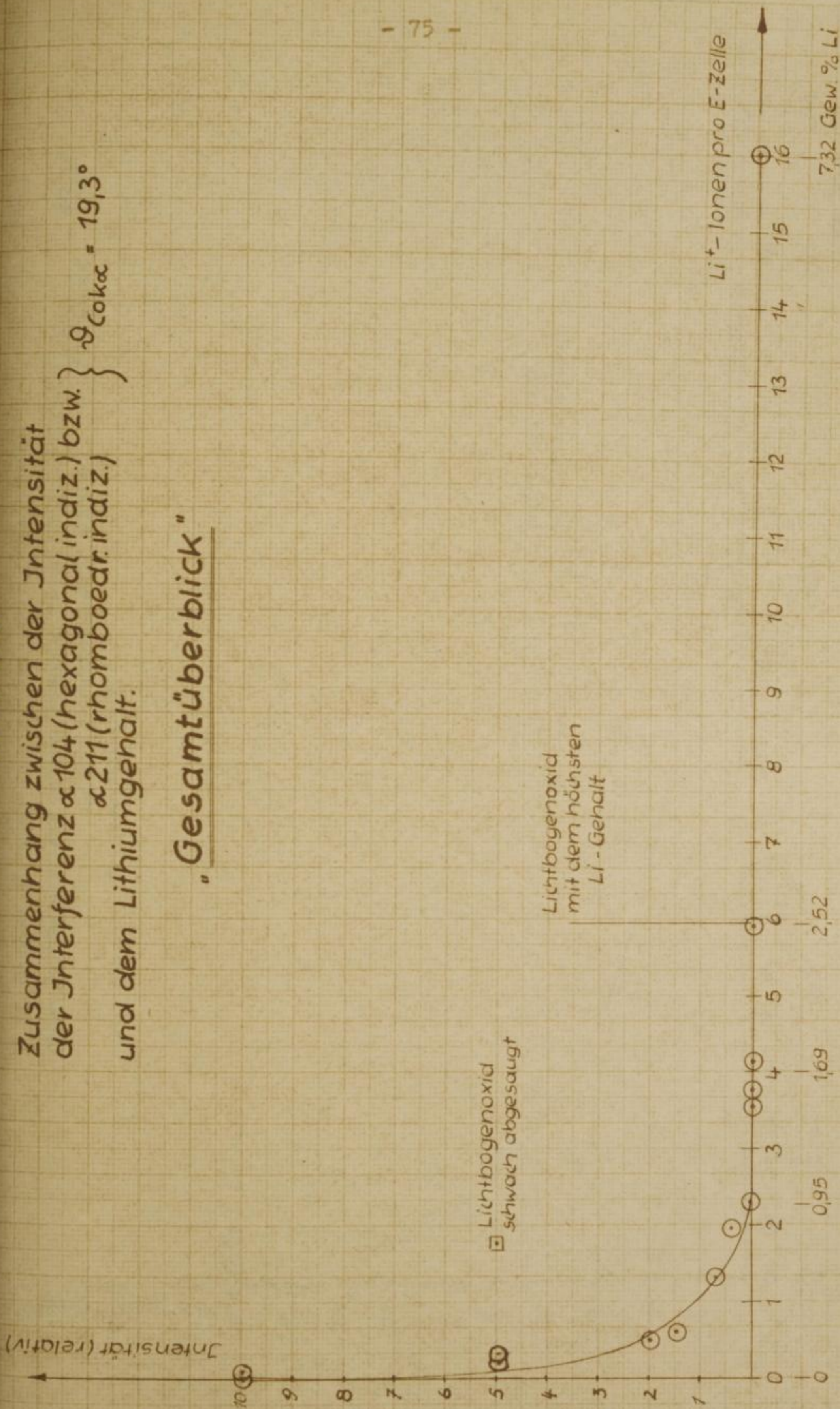
Es existiert eine lückenlose Reihe von nichtstöchiometrischen Lithiumferriten.

Zusammenhang zwischen der Inhomogenität
der Interferenz $\alpha 104$ (hexagonal indiz.) bzw. $\alpha 211$ (trigonal indiz.)
a. 3.

Abb. 19a

Zusammenhang zwischen der Intensität
 der Interferenz $\alpha 104$ (hexagonal indiz.) bzw. } $\vartheta_{\text{Cok}\alpha} = 19,3^\circ$
 $\alpha 211$ (rhomboedr. indiz.) }
 und dem Lithiumgehalt.

"Gesamtüberblick"

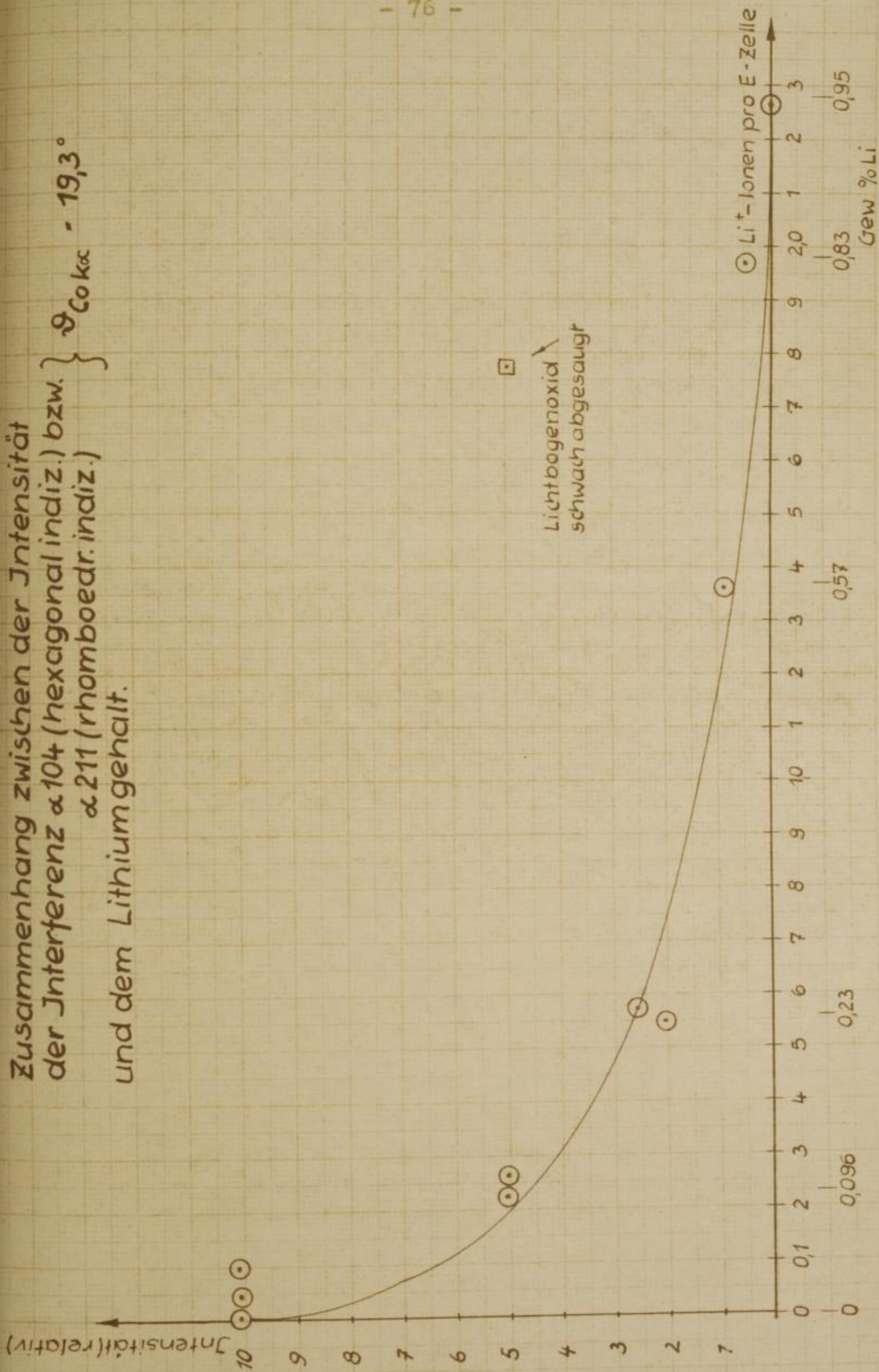


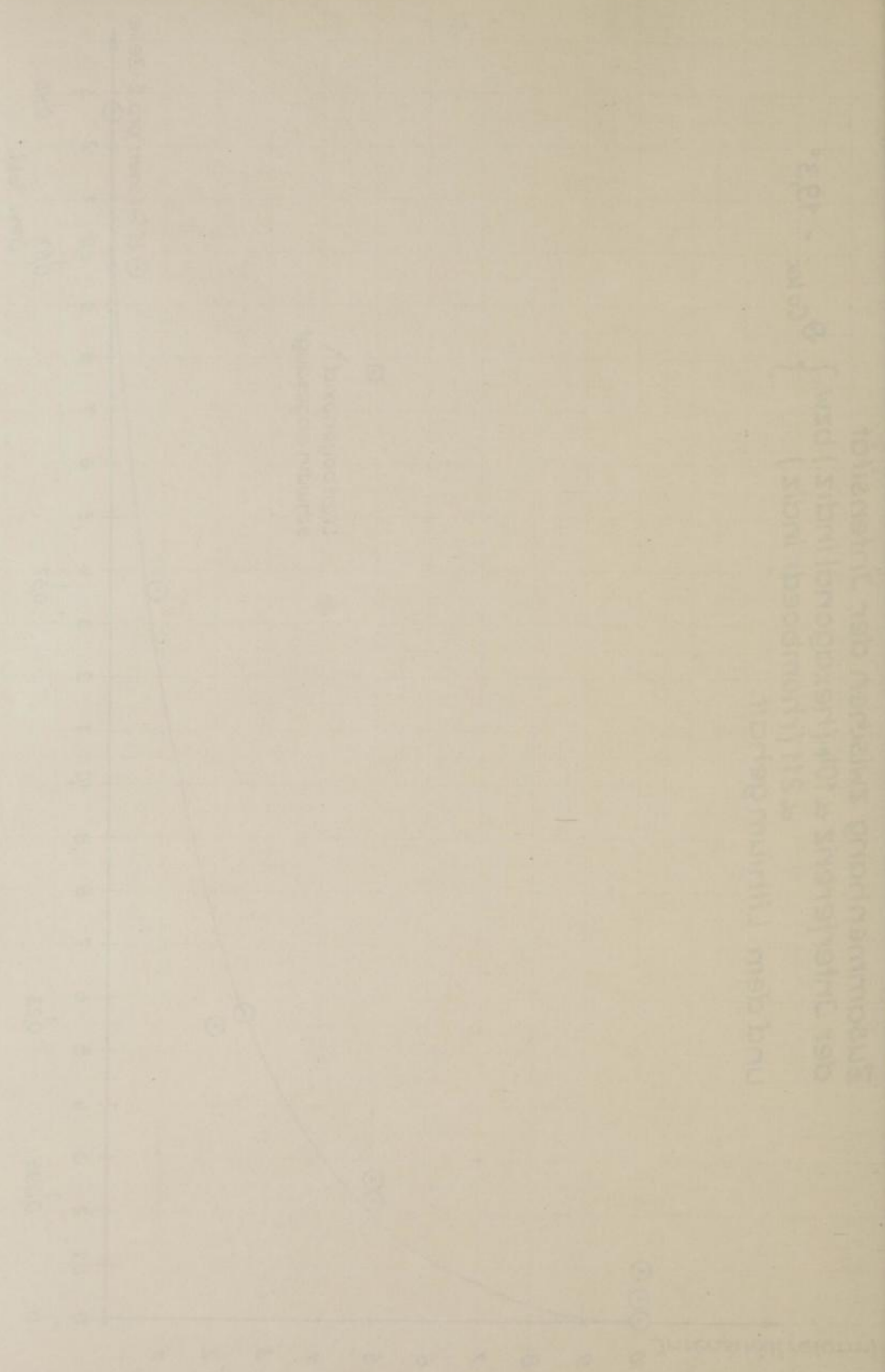
[Faint, illegible handwriting on a grid background, possibly bleed-through from the reverse side of the page.]

der Interferenz a 104 (Hexagonal Indiz) bzw. 1 900

Abb. 79 D

Zusammenhang zwischen der Intensität
 der Interferenz $\alpha 104$ (hexagonal indiz.) bzw. } $\vartheta_{CoK\alpha}$
 $\alpha 211$ (rhomboedr. indiz.) }
 und dem Lithiumgehalt.





Handwritten text, possibly a title or label, oriented upside down.

Handwritten text, possibly a legend or description, oriented upside down.

Mit zunehmendem Lithiumgehalt nehmen die Phasenanteile an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ab und sind bei 0,83 Gew.-% Lithium im Röntgendiagramm nicht mehr zu erkennen. Die Interferenzen des Gitters des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zeigen gegenüber denen der Gitter vom $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gegenläufiges Verhalten. Bis zu einem Lithiumgehalt von 0,83 Gew.-% ist die schwächste Überstrukturlinie ($\vartheta = 16,16^\circ$) im Röntgendiagramm zu erkennen.

Im Gebiet von 0,83 bis 1,50 Gew.-% Lithium sind noch die kubisch indizierbaren Überstrukturlinien im Diagramm zu erkennen. Bei weiterer Zunahme des Lithiumgehaltes erhält man dann den reinen Spinell vom Typ LiFe_5O_8 . Bei dem Lichtbogenoxid mit dem höchsten Lithiumgehalt (2,52 Gew.-%) erscheinen die Spinell-Linien im Röntgenintensitätsdiagramm größenmäßig und lagemäßig schon in Richtung kubisch-flächenzentriertes Gitter (Kochsalztyp) verschoben. Ein durch Sintern hergestellter Lithiumferrit (LiFeO_2) wurde als Kochsalztyp erhalten.

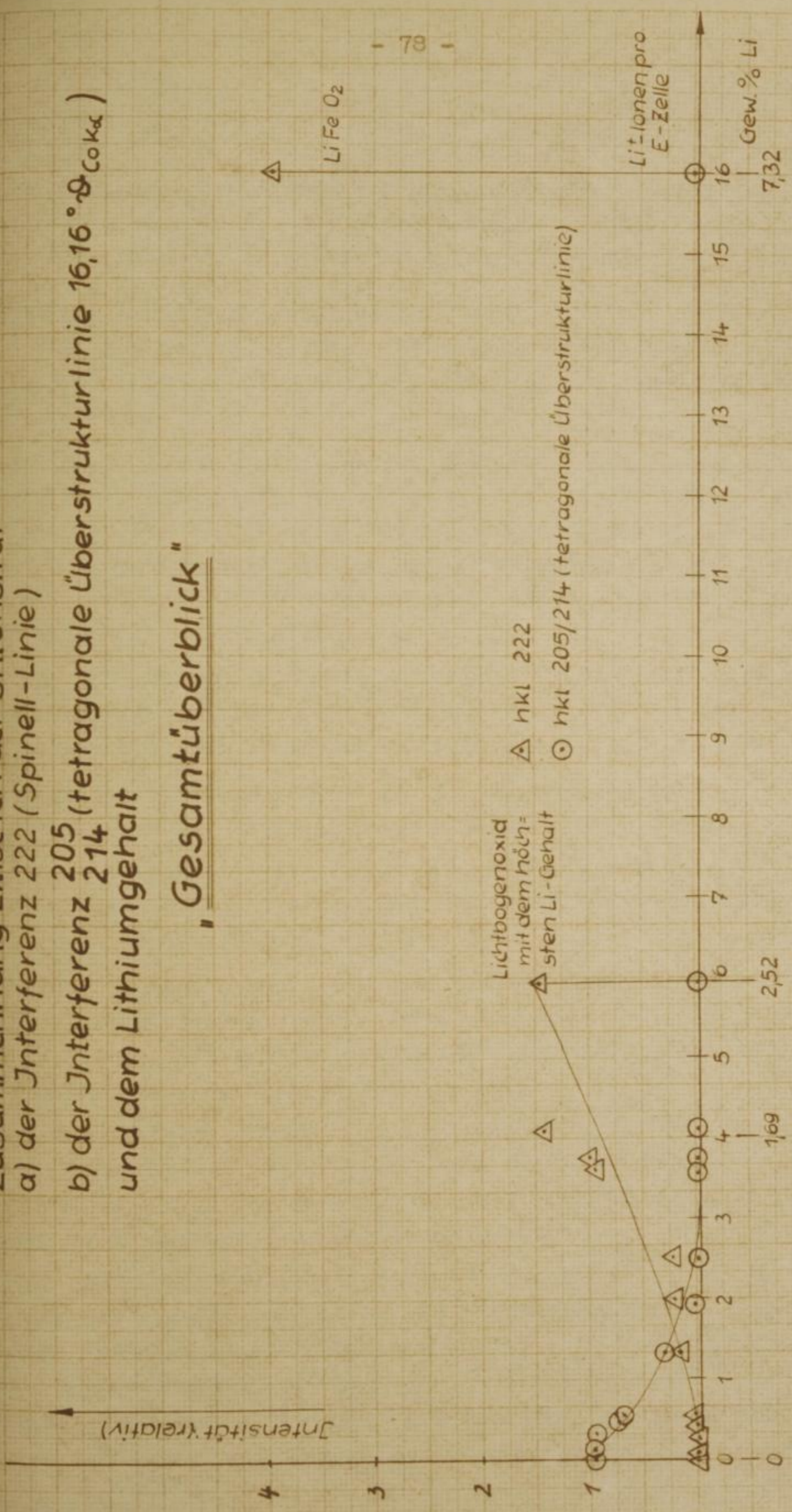
Den allen Verbindungen ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, LiFe_5O_8 und LiFeO_2) zu Grunde liegende kubisch dicht gepackte Sauerstoffgitter unterliegt einer Veränderung in der Gitterkonstante von $a_0 = 8,323$ AE nach 8,286 AE. Diese Erscheinung kann man durch die kontinuierlich erfolgende Wanderung der Glanzwinkel mit zunehmendem Lithiumgehalt nach höheren Werten verfolgen. Die ausgewählten Intensitäten der hkl 222, 400, 440, 622, 444 und 800 zeigen Änderungen in Richtung kubisch-flächenzentriertes Gitter. Das Intensitätsverhältnis I_{440}/I_{400} wird mit zunehmendem Lithiumgehalt kleiner. Auch dieses Ergebnis ist ein Kriterium für den Übergang Spinelltyp \rightarrow Kochsalztyp.

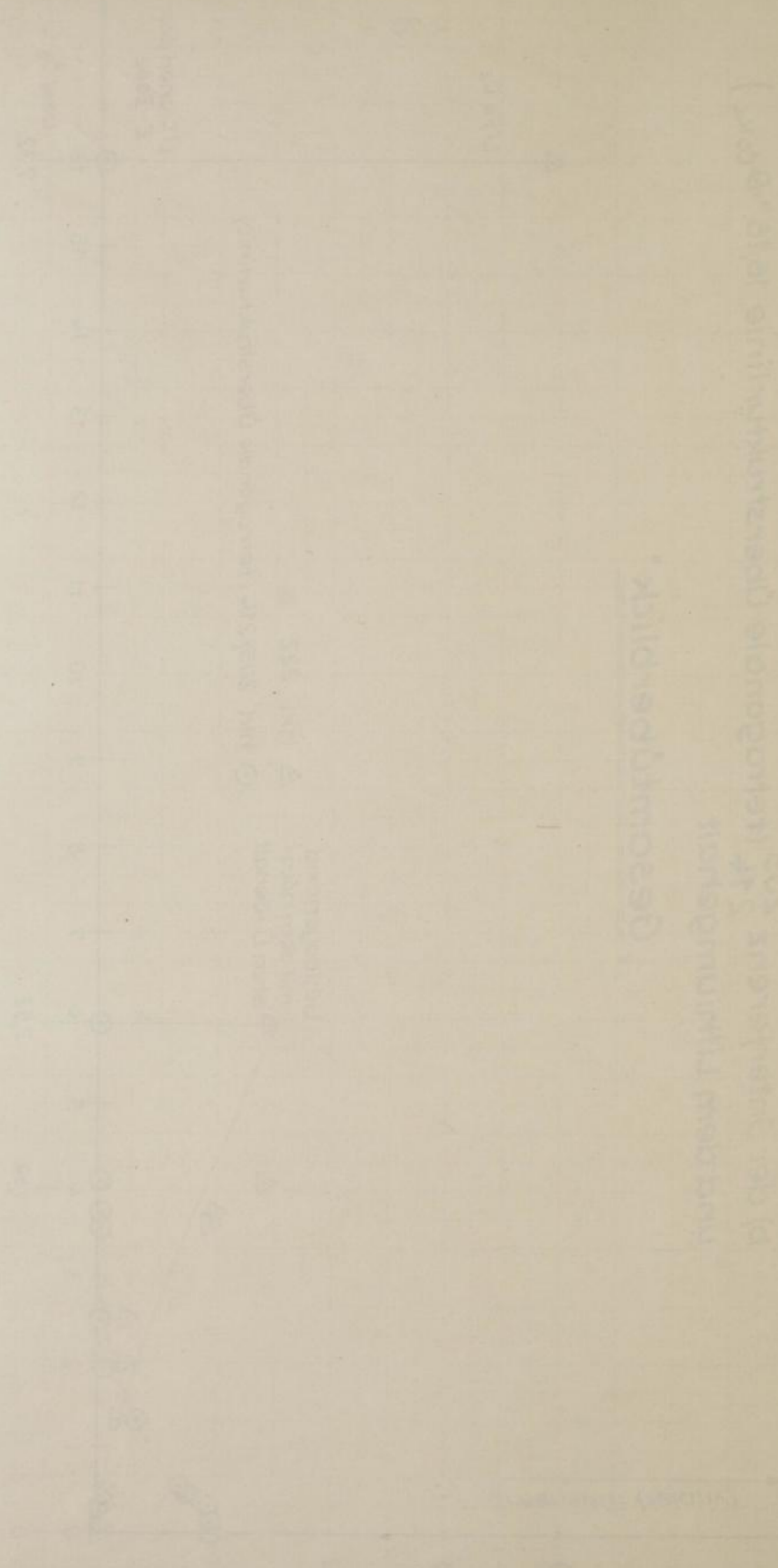
Die Gesamtzahl der Interferenzen im Gebiet von $\vartheta = 10 - 60^\circ$ beträgt für die Überstruktur des Spinells bis zu 0,83 Gew.-% Lithium 35. Im Gebiet von 0,83 bis 1,50 Gew.-% Lithium (Ausbleiben der schwächsten Überstrukturlinie bei $\vartheta = 16,16^\circ$) sind noch 34 Interferenzen im Diagramm zu sehen. Ab 1,6 Gew.-% Lithium treten keine Überstrukturlinien mehr auf, und es resultieren noch 16 Linien. Das Lithiumferrit (LiFeO_2) in der Strukturvariante kubisch-flächenzentriert läßt noch 6 Linien erkennen. Die Intensitätsänderung der hkl 222 als Funktion des Lithiumgehaltes ist in der Abb. 20 graphisch dargestellt.

a) der Unterferne 223 (Spindel-Linie)

Zusammenhang zwischen der Intensität
 a) der Interferenz 222 (Spinell-Linie)
 b) der Interferenz 205 (tetragonale Überstrukturlinie 16,16° & CoK α)
 und dem Lithiumgehalt

"Gesamtüberblick"





Geometrische Optik

- a) Ein Gegenstand der Höhe 5 cm wird in einem Abstand von 10 cm vor einer Sammellinse mit der Brennweite 15 cm aufgestellt. Bestimmen Sie die Lage, die Größe und die Art des Bildes.
- b) Ein Gegenstand der Höhe 5 cm wird in einem Abstand von 10 cm vor einer Sammellinse mit der Brennweite 15 cm aufgestellt. Bestimmen Sie die Lage, die Größe und die Art des Bildes.

6.573 Zuordnung der Reflexe der Magnesiumreihe

Werden auch hier wieder die 3 nebeneinander vorliegenden Phasen separat betrachtet, so ergibt sich folgendes Bild:

6.5731 Das Gamma Eisen-(III)-oxid

Auch hier können, wie bei der Lithiumreihe (6.571) die in den Zählrohrdiagrammen auftretenden Reflexe diesen Strukturen zugeordnet werden.

Alle Linien, welche spinellmäßig indiziert werden können, unterliegen einer Glanzwinkelverschiebung. Die ausgewählte hkl 400 wandert von $\vartheta = 25,32^\circ$ beim reinen Lichtbogenoxid nach $\vartheta = 25,24^\circ$ bei dem Lichtbogenoxid mit dem höchsten Magnesiumgehalt (11,91 Gew.-%) bzw. nach $25,14^\circ$ bei dem durch Sintern hergestellten Magnesiumferrit (MgFe_2O_4).

Aus der Tab. 28 sind die Glanzwinkelverschiebungen als Funktion des Magnesiumgehaltes zu entnehmen. Die relativ geringen Änderungen sind bei hohen Glanzwinkeln besser zu erkennen.

Die Abbildungen 21 und 22 zeigen die Zählrohrdiagramme der Magnesiumreihe mit Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) als Vergleich.

Die nur tetragonal indizierbare Interferenz bei $\vartheta = 15,16^\circ$ ist ab einem Magnesiumgehalt von 1,58 Gew.-% im Zählrohrdiagramm nicht mehr nachzuweisen.

Bei einem Magnesiumgehalt von 8,02 Gew.-% treten die als kubische Überstrukturlinien indizierbaren Reflexe 110, 210, 211 und 421 nicht mehr auf. Diese Reflexe sind gemäß der Auswahlregel für einen reinen Spinell verboten.

Das Intensitätsverhältnis I_{440}/I_{400} ist ab 0,18 Gew.-% Magnesium konstant und beträgt 1,7. In der Tab. 22 ist der Quotient I_{440}/I_{400} für ausgewählte Lichtbogenoxide der Magnesiumreihe in der letzten Spalte angegeben.

6.5732 Das Alpha Eisen-(III)-oxid

Die als Maß für den Anteil von Alpha Eisen-(III)-oxid am Phasengemisch herangezogene Linie bei $\vartheta = 19,3^\circ$ tritt erstmalig bei einem Magnesiumgehalt von 1,73 Gew.-% nicht mehr auf.

Die α -Interferenz bei $\vartheta = 19,3^\circ$ als Funktion des Magnesiumgehaltes ist in der Abb. 23 graphisch dargestellt.

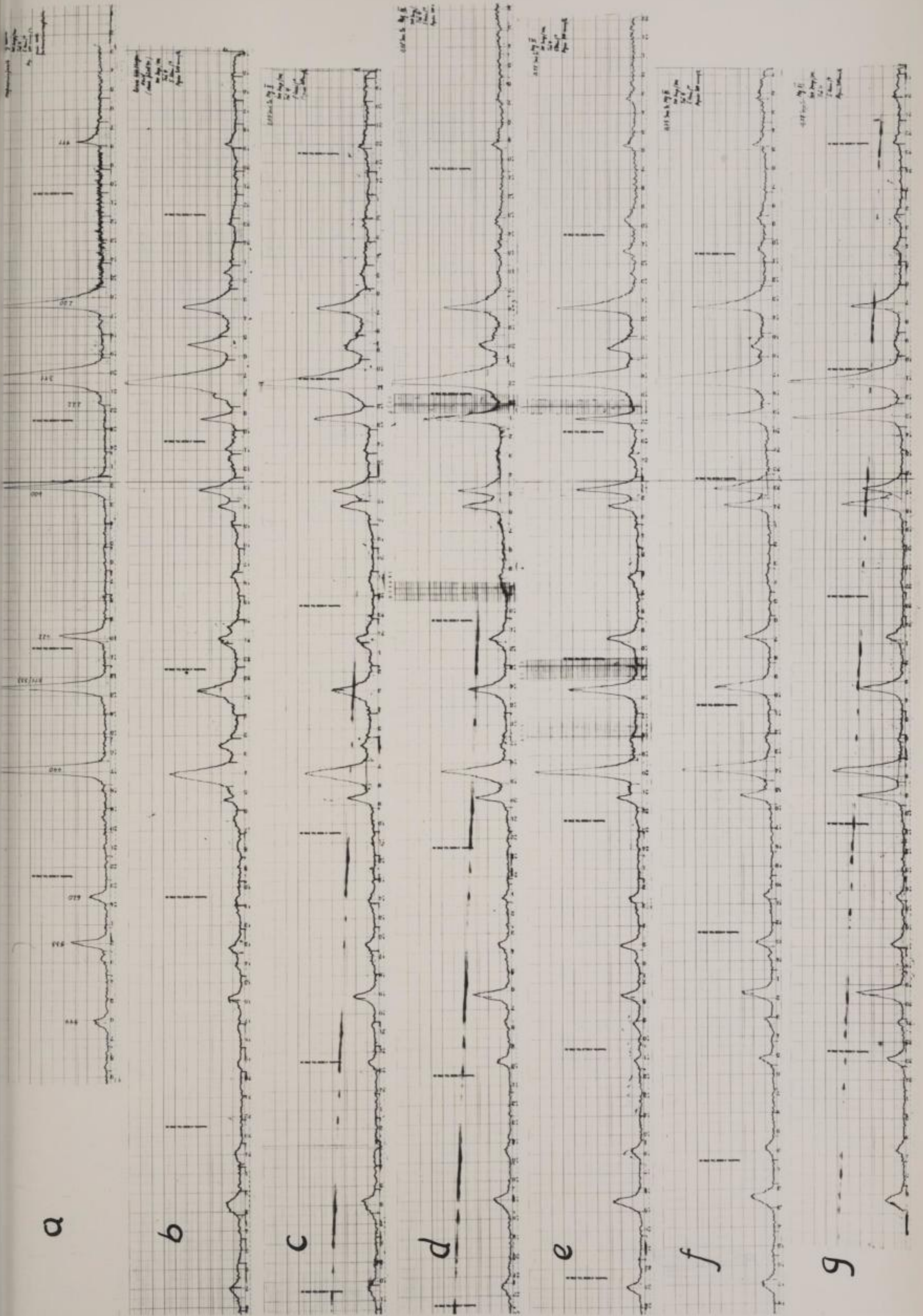
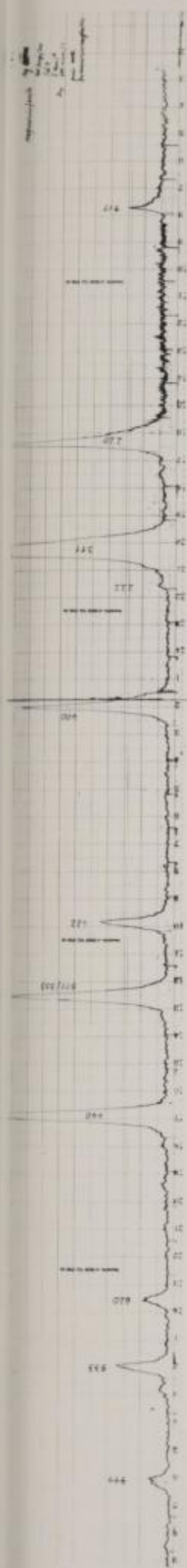


Abb. 21a-g



a



b



c



d



e



f



g

Abb. 22 a-g

Legende zur Abbildung 21

Alle Übersichtszählrohrdiagramme der Abbildung 21 wurden mit folgenden Bedingungen aufgenommen:

100 Imp/s , Trägheit 4 , 5 min/⁰ , Papiervorschub 300 mm/h.

Die Abbildungen 21 a - g zeigen folgende Proben:

a.) Magnesiumferrit ($MgFe_2O_4$) durch Sintern hergestellt mit 12,12 Gew.-% Magnesium diente als Vergleichssubstanz (abgeschreckte Probe).

b.) reines Lichtbogenoxid, Dreiphasengemisch

c.) Lichtbogenoxid mit 0,09 Gew.-% Magnesium

d.) Lichtbogenoxid mit 0,18 Gew.-% Magnesium

e.) Lichtbogenoxid mit 0,55 Gew.-% Magnesium

f.) Lichtbogenoxid mit 0,75 Gew.-% Magnesium

g.) Lichtbogenoxid mit 1,08 Gew.-% Magnesium

Der durchgehende Strich gibt die Glanzwinkelmarkierung für 25⁰ an.

Legende zur Abbildung 22

Die Übersichtszählrohrdiagramme der Abbildung 22 wurden mit den gleichen Bedingungen aufgenommen wie die der Abbildung 21.

Die Abbildungen 22 a - g zeigen folgende Proben:

a.) als Vergleichssubstanz Magnesiumferrit ($MgFe_2O_4$) durch Sintern hergestellt.

b.) Lichtbogenoxid mit 1,73 Gew.-% Magnesium

c.) Lichtbogenoxid mit 1,95 Gew.-% Magnesium

d.) Lichtbogenoxid mit 2,31 Gew.-% Magnesium

e.) Lichtbogenoxid mit 2,73 Gew.-% Magnesium

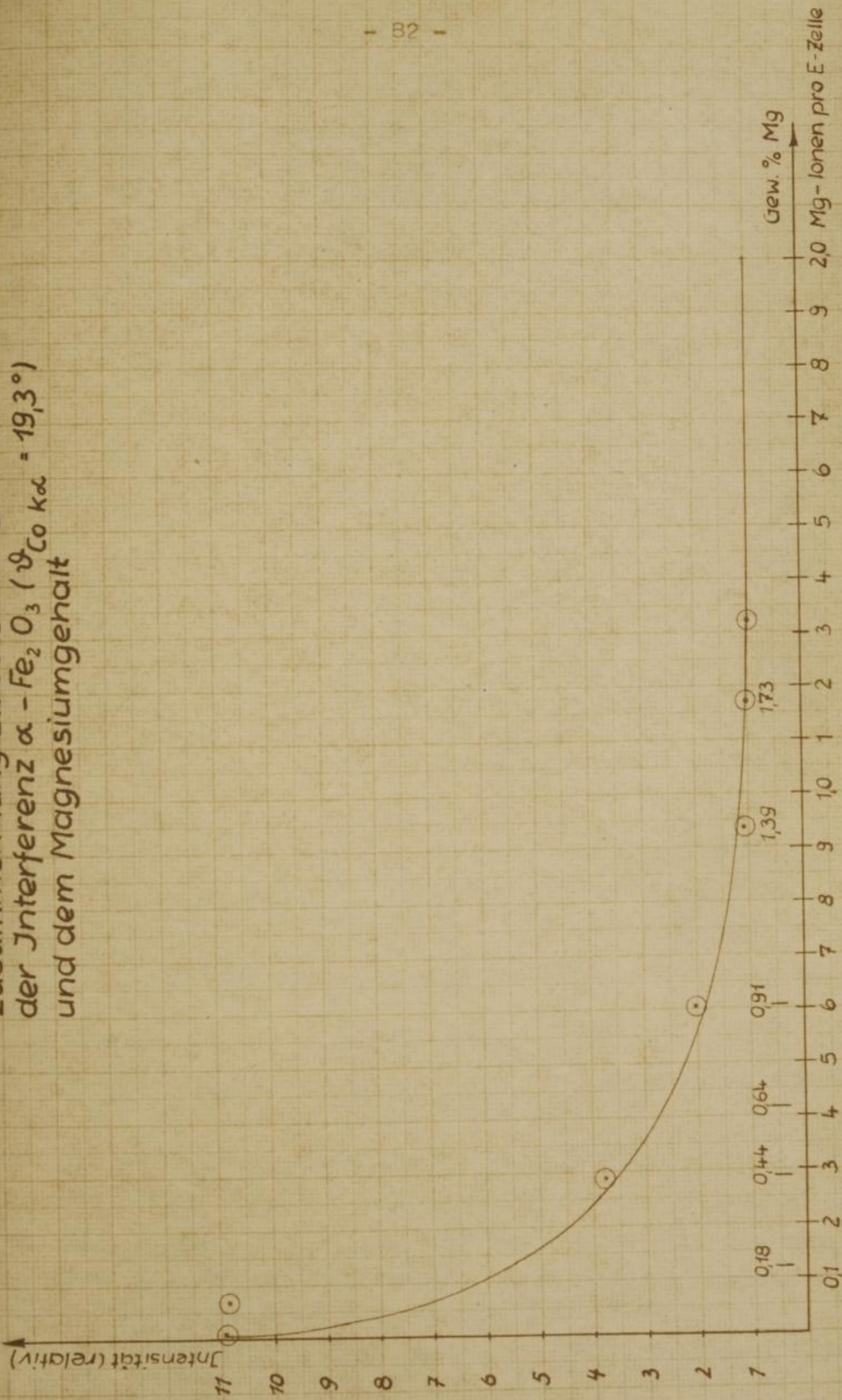
f.) Lichtbogenoxid mit 8,02 Gew.-% Magnesium

g.) Lichtbogenoxid mit 11,91 Gew.-% Magnesium

Der durchgehende Strich gibt die Glanzwinkelmarkierung für 25⁰ an. Die Proben b - g wurden mit Eichgold aufgenommen.

Abb. Z3

Zusammenhang zwischen der Intensität
der Interferenz $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\vartheta_{\text{Co K}\alpha} = 19,3^\circ$)
und dem Magnesiumgehalt



[Faint, illegible handwriting on a grid background, possibly bleed-through from the reverse side of the page.]

Tabelle 28

Übersicht über die Glauswinkerverschiebung in Abhängigkeit vom Magnesiumgehalt an Beispiel ausgewählter Proben

		Gew.-% Magnesium						
0	0,37	0,75	1,08	1,58	2,31	2,73	8,02	11,91
		8,70	8,67		8,72	8,70		
10,66	10,68	10,63	10,69	10,68	10,70		10,64	10,63
13,95		13,85	13,85	13,89	13,86	13,83		
15,14		15,17	15,29	15,21	15,21			
17,60	17,61	17,61	17,64	17,65	17,61	17,64	17,59	17,57
19,80	19,81	19,77						
20,71	20,77	20,76	20,80	20,82	20,78	20,77	20,72	20,70
21,78		21,77					21,69	21,69
25,32	25,34	25,35	25,33	25,41	25,35	25,35	25,30	25,24
31,60	31,56	31,62	31,52	31,63	31,63	31,63	31,59	31,53
33,76	33,75	33,79	33,78	33,81	33,76	33,78	33,74	33,69
37,23	37,26	37,25	37,29	37,27	37,26	37,25	37,18	37,14
42,68	42,60	42,60	42,58	42,63	42,56	42,64	42,52	42,47
44,55	44,52	44,55	44,62	44,56	44,55	44,57	44,50	44,44
		45,20				45,30	45,11	45,10
		47,84	47,90	47,88	47,87	47,88	47,81	47,70
53,19		53,22	53,31	53,26	53,26	53,24	53,10	53,04
55,28	55,31	55,29	55,35	55,35	55,34	55,29	55,15	55,12
58,88	58,95	58,94	58,95	58,94	58,94	58,94	58,69	58,64

6.5733 Das Epsilon Eisen-(III)-oxid

Analog der Lithiumreihe sind die Linien des Epsilon Eisen-(III)-oxid dann nicht mehr nachzuweisen, wenn die Linien des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ausbleiben. Dieser Punkt liegt bei 1,73 Gew.-% Magnesium.

6.574 Resümee der röntgenographischen Ergebnisse der Magnesiumreihe

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei der Magnesiumreihe grundsätzlich analoge Verhältnisse der Lithiumreihe vorliegen.

Es existiert eine lückenlose Reihe von nichtstöchiometrischen Magnesiumferriten.

Bis zu einem Magnesiumgehalt von 1,61 Gew.-% sind alle 3 Phasen ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) koexistent. Ab 1,73 Gew.-% Magnesium erscheinen im Röntgenintensitätsdiagramm noch die kubisch indizierbaren Überstrukturlinien wie z. B. 110, 210, 211, 421 etc.

Diese Überstrukturlinien bleiben erst ab 8,02 Gew.-% Magnesium aus.

Die Intensitätsänderungen der hkl 222 sind schwach. Das Intensitätsverhältnis I_{440}/I_{400} ist nahezu konstant und beträgt 1,7.

Das Translationsgitter ist der Spinelltyp beim $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und beim Magnesiumferrit (MgFe_2O_4). Experimentell lassen sich nur Unterschiede in der Elementarzelle feststellen.

Das kubisch dichtgepackte Sauerstoffgitter erfährt eine Veränderung der Gitterkonstante von $a_0 = 8,323$ ÅE nach 8,36 ÅE. Die kontinuierlichen Glanzwinkelveränderungen sind der Tab. 23 zu entnehmen.

Die Gesamtzahl der Interferenzen im Gebiet von $\vartheta = 10 - 60^\circ$ beträgt für die Überstruktur des Spinells 35. Im Gebiet von 1,73 bis $\sim 8,02$ Gew.-% Magnesium (Ausbleiben der schwächsten Überstrukturlinie bei $\vartheta = 16,16^\circ$) sind noch 34 Interferenzen vorhanden. Ab 8,02 Gew.-% Magnesium bleiben noch 16 Linien, die der wahren Elementarzelle des Spinells MgFe_2O_4 angehören.

6.58 Temperversuche

Wie aus Abb. 19b zu erkennen ist, ergeben unterschiedliche Absauggeschwindigkeiten bei der Darstellung der Lichtbogenoxide auch mengenmäßig unterschiedlich zusammengesetzte Phasengemische an $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

6.581 Die Stabilität der lithiumhaltigen Lichtbogenoxide

Bis zu einem Lithiumgehalt von 0,24 Gew.-% nimmt bei einer Temperatur (20 min bei 480°C), ausgehend vom reinen Lichtbogenoxid, der Anteil an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stark zu. Von 0,24 bis 1,05 Gew.-% Lithium treten die Interferenzen von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nur noch schwach auf und sind bei einem Lithiumgehalt von 1,5 Gew.-% erstmalig nicht mehr zu erkennen.

Die Temperatur von 480°C wurde gewählt, weil auf Grund von DTA-Untersuchungen, entsprechend Abb. 34, bei dieser Temperatur reines Lichtbogenoxid bereits vollständig in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ übergegangen war.

Bergakademie
-Bücherei-
Freiberg i. Sa.

6.582 Die wahre Elementarzelle und die Überstruktur als Funktion der Temperatur

Werden die Lichtbogenoxide 20 min bei 480°C getempert, so erkennt man im Zählrohrdiagramm außer einer Rekristallisation (die Peaks sind spitzer) das Auftreten von Überstrukturlinien auch an Proben mit einem Lithiumgehalt über 1,60 Gew.-%.

Diese Proben weisen im ungetemperten Zustand keine Überstrukturlinien auf. Ein Vergleich mit dem durch Sintern hergestellten Lithiumferrit (LiFe_5O_8), welches langsam von der Reaktionstemperatur (ca. 1000°C) abkühlen konnte, zeigte im Zählrohrdiagramm auch kubische Überstrukturlinien (1). Tetragonale Überstrukturlinien waren nicht zu erkennen. Diese Erscheinung deutet daraufhin, daß die Lichtbogenoxide in statu nascendi mit reinem Spinellgitter kristallisieren. Eine abgeschreckte Probe Lithiumferrit (LiFe_5O_8) zeigte nur reine Spinell-Linien (1).

Jedoch scheinen Lichtbogenoxide mit relativ niedrigem Fremd-Ionen-Gehalt (unter 1,5 Gew.-% Lithium) auch bei stärkstem Abkühlen einer Nachtemperung, wie sie eo ipso im Lichtbogen gegeben ist, nicht Stand zu halten. Bei höheren Lithiumgehalten zeigen die Lichtbogenoxide im Vergleich zu ihrem ungetemperten Proben eine stärkere Verschiebung in Richtung Kochsalzgitter (Glanzwinkelverschiebung, Intensitätsänderung).

6.583 Die Temperung der magnesiumhaltigen Lichtbogenoxide

Das unter (6.582) Gesagte gilt sinngemäß auch für die Magnesiumreihe. Alle Proben der Magnesiumreihe zeigen bei der Temperung (20 min bei 480°C) bis zu 2,75 Gew.-% Magnesium eine ungefähr gleich starke Umwandlung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Im Vergleich zur Lithiumreihe erfahren die Proben der Magnesiumreihe beim Tempern eine stärkere Umwandlung in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Die Abbildungen 24, 25, 26 und 27 zeigen die Zählrohrdiagramme von ausgewählten, getemperten Proben der Lithium- und Magnesiumreihe.

(1) I. David, A. I. E. Welch, l. c.

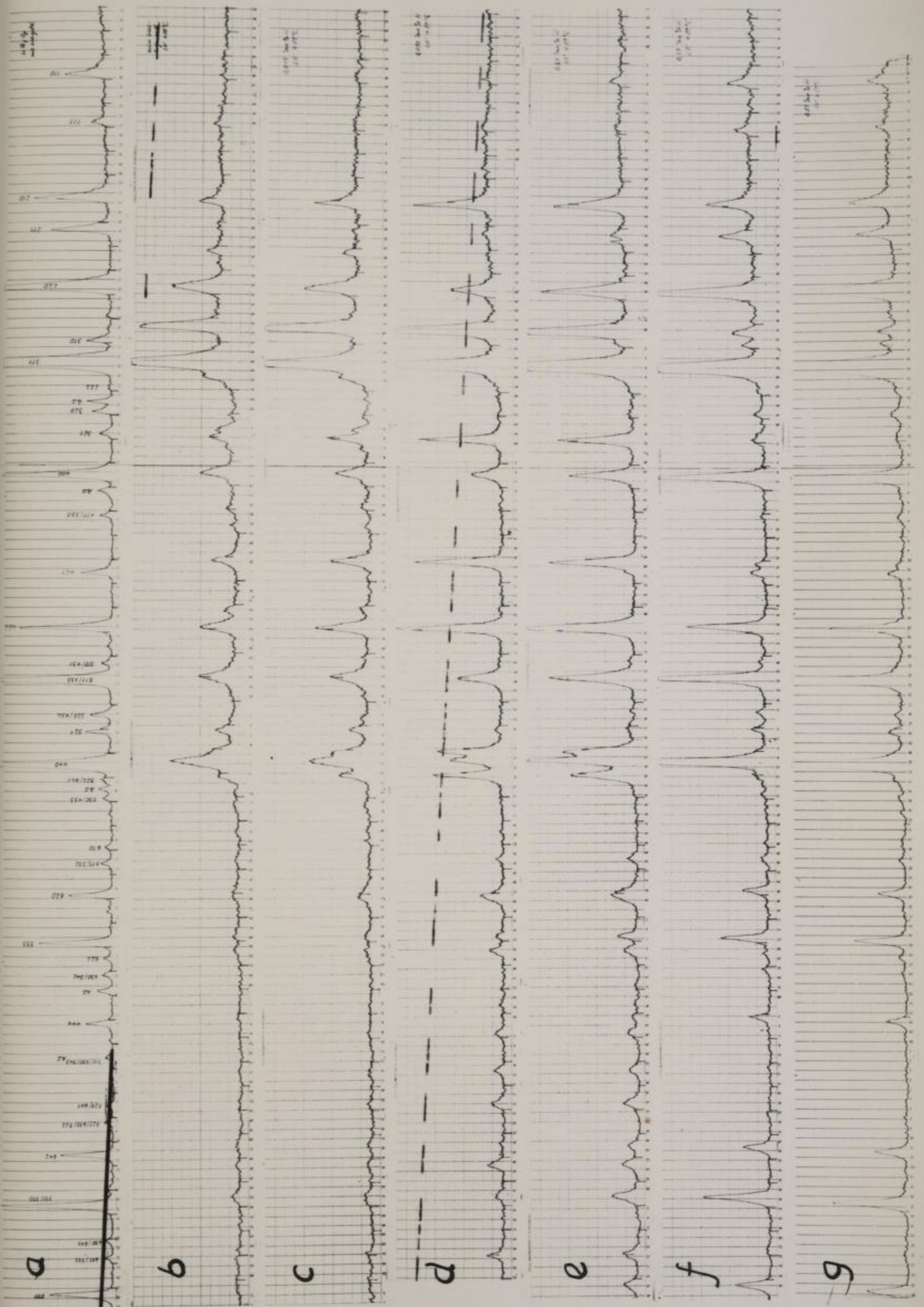


Abb. 24 a-g

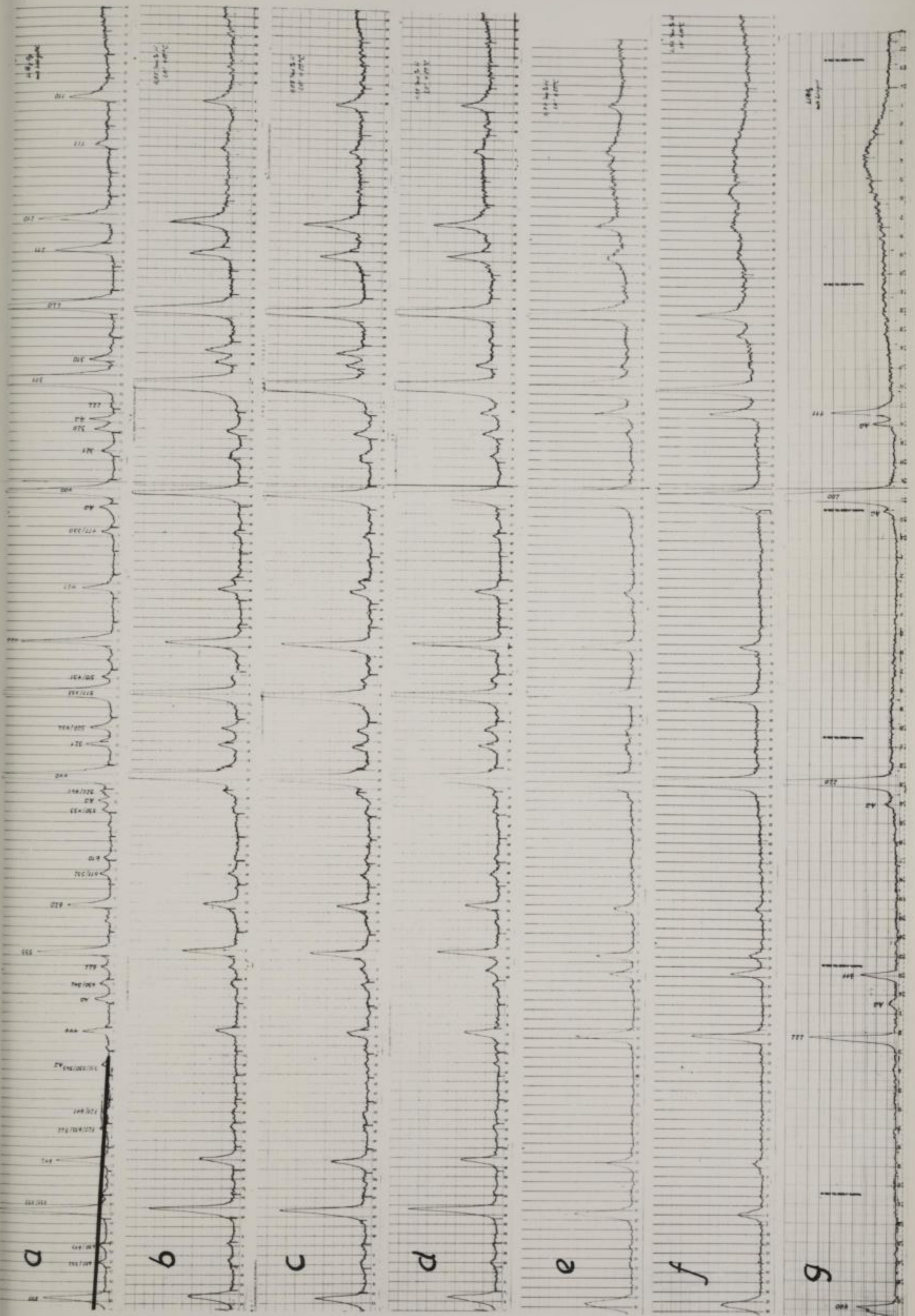


Abb. 25 a-g

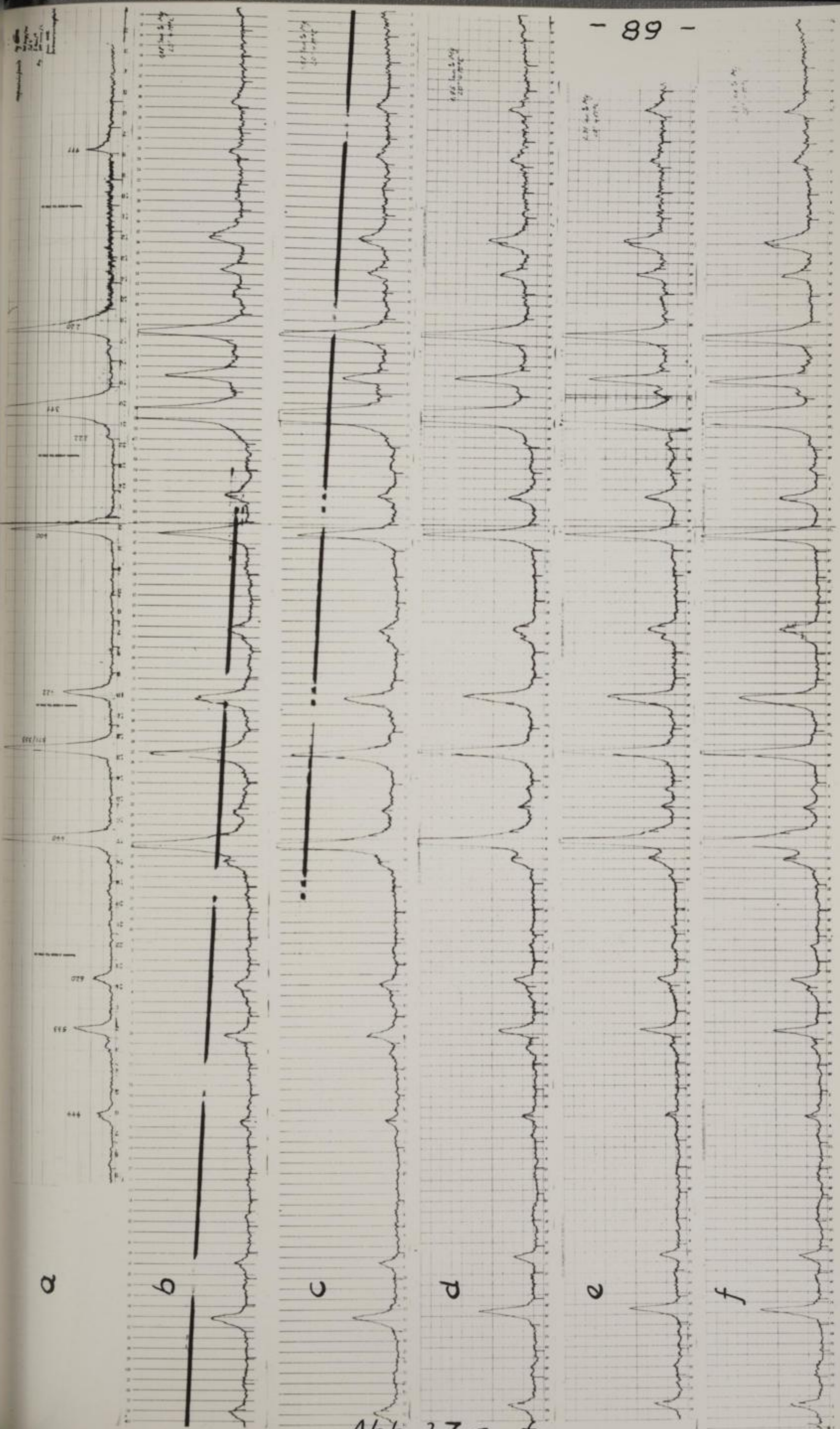


Abb. 27 a-f

Legende zur Abbildung 24

Alle Übersichtszählrohrdiagramme der Abbildung 24 wurden mit folgenden Bedingungen aufgenommen:

100 Imp/s , Trägheit 4 , 5 min/⁰ , Papiervorschub 300 mm/h.

Die Abbildungen 24 a - g zeigen folgende Proben, die jeweils alle 20 Minuten bei 480⁰C getempert wurden.

a.) Lithiumferrit(LiFe₅O₈) mit 1,58 Gew.-% Lithium durch Sintern hergestellt, langsam abgekühlt und unter den angegebenen Bedingungen nachgetempert. Spinellstruktur mit kubischen Überstrukturlinien.

b.) reines Lichtbogenoxid, Dreiphasengemisch

c.) Lichtbogenoxid mit 0,015 Gew.-% Lithium

d.) Lichtbogenoxid mit 0,096 Gew.-% Lithium

e.) Lichtbogenoxid mit 0,24 Gew.-% Lithium

f.) Lichtbogenoxid mit 0,57 Gew.-% Lithium

g.) Lichtbogenoxid mit 0,83 Gew.-% Lithium

Der durchgehende Strich gibt die Glanzwinkelmarkierung für 25⁰ an.

Legende zur Abbildung 25

Die Übersichtszählrohrdiagramme der Abbildung wurden mit den gleichen Bedingungen aufgenommen wie die der Abbildung 24.

Die Abbildungen 25 a - g zeigen folgende Proben, die unter den selben Bedingungen wie die in der Abbildung 24 aufgeführten Proben getempert wurden:

a.) Lithiumferrit(LiFe₅O₈) mit 1,58 Gew.-% Lithium als Vergleichssubstanz.

b.) Lichtbogenoxid mit 0,95 Gew.-% Lithium

c.) Lichtbogenoxid mit 1,05 Gew.-% Lithium

d.) Lichtbogenoxid mit 1,50 Gew.-% Lithium

e.) Lichtbogenoxid mit 1,77 Gew.-% Lithium

f.) Lichtbogenoxid mit 2,52 Gew.-% Lithium

g.) Lithiumferrit(LiFeO₂) mit 7,32 Gew.-% Lithium durch Sintern hergestellt. Kochsalztyp.

Der durchgehende Strich gibt die Glanzwinkelmarkierung für 25⁰ an.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

legende n
die über
en glei
die bedi
30° C.
den ab
Magnes
gesch
Lichtb
Lichtb
Lichtb
Lichtb
Lichtb
er durch
5° an.
legende n
die über
en glei
die bedi
30° C.
den ab
Magnes
Lichtb
Lichtb
Lichtb
Lichtb
Lichtb
er durch
5° an.

Legende zur Abbildung 26

Die Übersichtszählrohrdiagramme der Abbildung 26 wurden mit den gleichen Bedingungen aufgenommen wie die der Abbildung 24. Die Bedingungen für das Tempern waren wieder 20 Minuten bei 480° C.

In den Abbildungen 26 a - f werden folgende Proben gezeigt:

- a.) Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) durch Sintern hergestellt und abgeschreckt mit 12,12 Gew.-% Magnesium als Vergleichssubstanz.
- b.) Lichtbogenoxid mit 0,18 Gew.-% Magnesium
- c.) Lichtbogenoxid mit 0,37 Gew.-% Magnesium
- d.) Lichtbogenoxid mit 0,55 Gew.-% Magnesium
- e.) Lichtbogenoxid mit 0,82 Gew.-% Magnesium
- f.) Lichtbogenoxid mit 0,91 Gew.-% Magnesium

Der durchgehende Strich gibt die Glanzwinkelmarkierung für 25° an.

Legende zur Abbildung 27

Die Übersichtszählrohrdiagramme der Abbildungen 27 wurden mit den gleichen Bedingungen aufgenommen wie die der Abbildung 24. Die Bedingungen für das Tempern waren wieder 20 Minuten bei 480° C.

In den Abbildungen 27 a - f werden folgende Proben gezeigt:

- a.) Magnesiumferrit (MgFeO_2) als Vergleichssubstanz
- b.) Lichtbogenoxid mit 1,08 Gew.-% Magnesium
- c.) Lichtbogenoxid mit 1,58 Gew.-% Magnesium
- d.) Lichtbogenoxid mit 1,95 Gew.-% Magnesium
- e.) Lichtbogenoxid mit 2,31 Gew.-% Magnesium
- f.) Lichtbogenoxid mit 2,73 Gew.-% Magnesium

Der durchgehende Strich gibt die Glanzwinkelmarkierung für 25° an.

6.5 Bestimmung der Gitterkonstanten mittels Rückstrahlverfahren

Das Rückstrahlverfahren basiert auf dem SEEMANN-BOHLIN-Fokussierungsprinzip. Bei diesem Verfahren muß die Eichsubstanz so gewählt werden, daß deren Glanzwinkel und der Glanzwinkel der Probesubstanz möglichst eng beieinander liegen. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, kann eine genaue Fokussierung erfolgen (1).

6.51 Das Eichgold

Als Eichsubstanz wurde Goldstaub (VEB Halsbrücke) verwendet. Die Glanzwinkel mit den zugehörigen hkl sind der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

Substanz	h k l	Glanzwinkel	Gitterkonstante (Å)
Fe ₂ O ₃	8 4 0	73,5	6,323
Au	1 3 3	72,94	4,07 841 (2)

Auch bei einer guten Fokussierung ergaben sich relativ breite, verwaschene Linien, die eine genaue Vermessung und damit eine genaue Gitterkonstantenbestimmung nicht zuließen. Die Behandlung dieser Frage wurde von SCHMIDT (3) eingehend erörtert.

6.52 Die Vorbehandlung der Proben

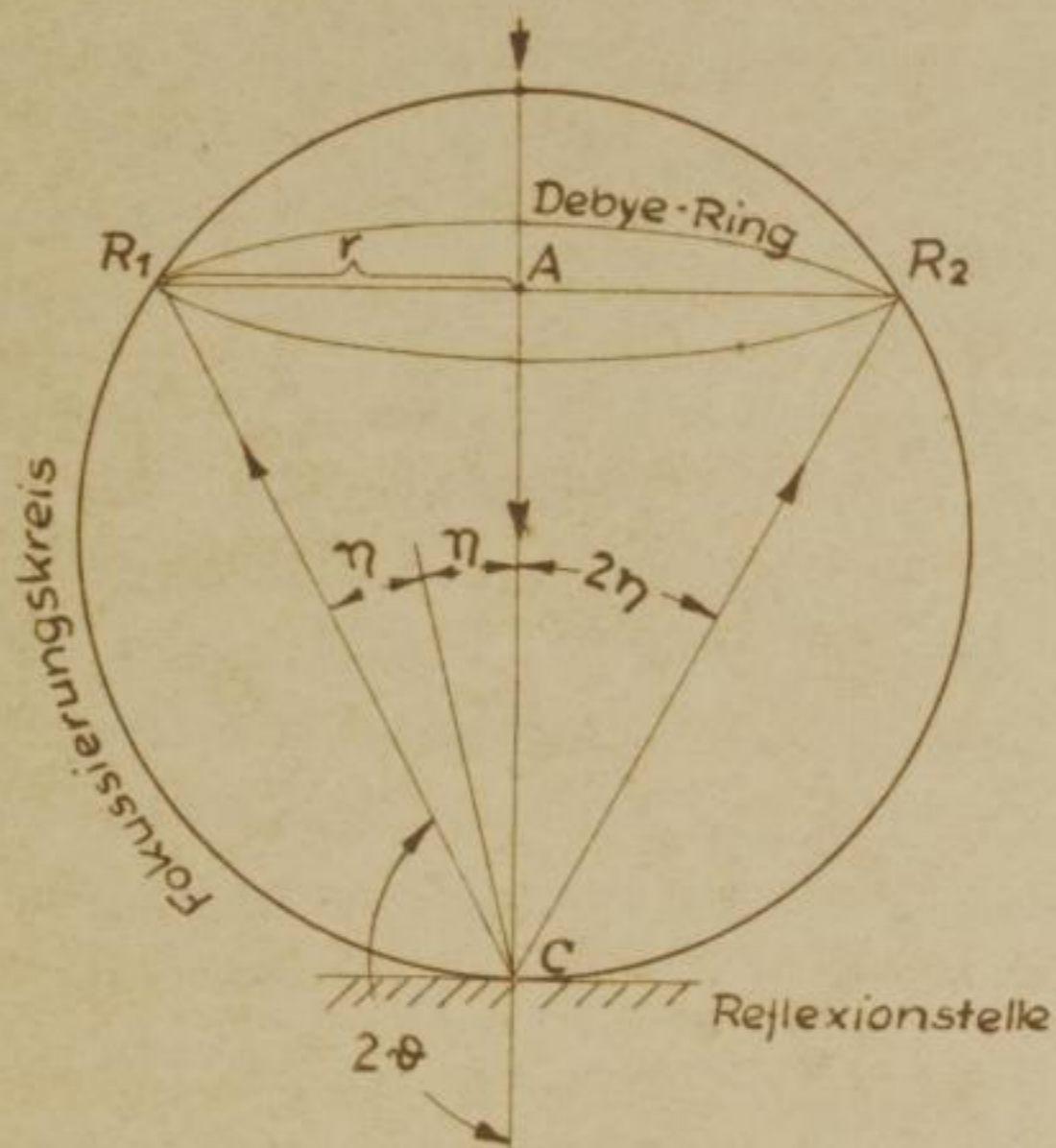
Von den unbehandelten Proben ergab nur das Lichtbogenoxid mit 2,52 Gew.-% Lithium die Interferenz 840. Alle anderen Proben mußten erst einer Rekristallisation unterworfen werden. Als günstigste Rekristallisationsbedingung wurde ermittelt:

30 min bei 650° C (4).

Ein Unterschied in der Gitterkonstante zwischen der unbehandelten Probe und der rekristallisierten Probe konnte bei den lithiumhaltigen Lichtbogenoxiden nicht festgestellt werden. Bei der Größe des hier vorliegenden relativen Fehlers der Messungen ist eine Abweichung auch nicht zu erwarten.

Die magnesiumhaltigen Lichtbogenoxide waren unter den angegebenen Rekristallisationsbedingungen bereits vollständig in α -Fe₂O₃ übergegangen.

- (1) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 172 ff, 365ff
- (2) Konrad Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse
- (3) G. K. Schmidt, Z. angew. Physik, XII. Bd. H. 8 (1960) 347 ff
- (4) I. David, A. I. E. Welch, l. c.



ϑ = Bragg'scher Reflexionswinkel
 $\eta = 90^\circ - \vartheta$
 $\eta + \vartheta = 90^\circ$
 $R_1, R_2 = \text{Film}$

Abb. 28

6.63 Die Messungen

Die Durchführung der Messungen besteht aus 2 Teilschritten. Es muß der Abstand AC (Probe-Film) bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wird wie bei den Zählrohraufnahmen das flache Präparat mit Eichgold bestäubt. Die Linien-Intensität der Eichsubstanz und der Probe sollen nahezu gleich sein. Aus obenstehender Abb. 28 erkennt man den geometrischen Zusammenhang des Rückstrahlverfahrens. Der Abstand Probe - Film ergibt sich zu:

$$AC = \frac{r}{\text{tg}(90 - 2\vartheta)}$$

Jede Aufnahme ergibt also den Abstand AC und den Radius des Debye-Ringes r. Nach der Errechnung des Glanzwinkels erhält man mit Hilfe der bekannten BRAGG'schen Beziehung

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \vartheta}$$

den Wert für die jeweilige Gitterkonstante.

In der Tab. 29 sind die Meßwerte der Lichtbogenoxide zusammengestellt.



Abbildung

1

Abbildung des ...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

...

Bei der Betrachtung der Tab. 29 fällt auf, daß alle Lichtbogenoxide mit einem Lithiumgehalt $< 0,3$ Gew.-% die Interferenz 840 auch nach dem Rekristallisieren nicht zeigen, sondern, daß die Gitter genannter Proben in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ umgeklappt sind.

Das Lichtbogenoxid mit 1,50 Gew.-% Lithium zeigte insofern eine Ausnahme, als *zwei* gleichstarke, eng benachbarte Linien außer den Goldlinien auftraten. Eine Erklärung dieses Phänomens ist wohl allein durch die Annahme der Koexistenz beider Gitter (Spinelltyp und Kochsalztyp) möglich. Die aus den Linienlagen berechneten Gitterkonstanten von 8,33 und 8,31 AE erhärten diese Annahme. Aus den folgenden 3 Abbildungen²⁹ a, b, c sind die Verhältnisse klar ersichtlich.

Lithiumferrit (LiFe_5O_8) mit Eichgold



Lithiumferrit (LiFeO_2) mit Eichgold



Lichtbogenoxid mit 1,50 Gew.-% Lithium (30 min bei 650°C , Eichgold)



Abb. 29 a - c

...de Gena
...de
...wus
...varlie
...ant m
...in Gna
...den Ho
...russen
...relat
...gibt: et

...er vint
...erounet
...er Gena
...relativer
...hem

6.64 Genauigkeitsbetrachtungen für die Rückstrahltaufnahmen

Wie bereits erwähnt, beeinträchtigt das Auftreten von breiten verwaschenen Interferenzen erheblich ein genaues Vermessen. Im vorliegenden Fall konnten die Reflexe der Lichtbogenoxide nicht mit einem Komparator vermessen werden. Es wurde deshalb ein Glaslineal (0,5 mm -Teilung) benutzt. Die Filme wurden auf einen Lichtkasten gelegt und mit einer Genauigkeit von 0,5 mm vermessen.

Der relative Fehler der Abstandsbestimmung AC (Probe - Film) ergibt sich zu:

$$\frac{d AC}{AC} = \frac{d r}{r} - \frac{d 2 \eta}{\cos^2 2 \eta} \quad (18)$$

$$- \frac{d 2 \eta}{\cos^2 2 \eta} = \frac{d AC}{AC} + \frac{d r}{r} \quad (19)$$

$$d 2 \eta = (0,5/74 - 0,5/30,6) \cos^2 2 \eta$$

$$d 2 \eta = (0,007 - 0,016) 0,719$$

$$d 2 \eta = (0,0065$$

Der Winkel ist mit einer Genauigkeit von $\pm 0,37^\circ$ zu bestimmen.

Berechnet man dd unter Verwendung des Wertes von $d\eta = 0,37^\circ$ nach der Beziehung (2), so erhält man für die Gitterkonstante einen relativen Fehler von 0,18 % oder 0,015 AE. (Für α wurde der Wert 74° benutzt.) Hier ist $\alpha = \eta$ gesetzt worden.

7. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an den Lichtbogenoxiden zum Zwecke der Teilchengrößebestimmung durchgeführt. Es wurde auch versucht, Lithiumferrit bzw. Magnesiumferrit bei den Proben mit hohem Fremdionengehalt neben den Lichtbogenoxiden nachzuweisen.

7.1 Das Präparieren der Proben

Bei der Gewinnung der Lichtbogenoxide entsteht, wie bereits beschrieben, ein Aerosol. Diese feinste Verteilung der Proben konnte zum Präparieren in der Weise benutzt werden, daß die nicht vorbehandelten Kupferdrahtnetz-Objektträger in das Absaugrohr gehängt wurden. Es wurden jeweils fünf Objektträger auf ein Stück Prenaband geklebt, welches einseitig fixiert war. Die Expositionszeit der Objektträger lag zwischen 3 und 5 Stunden.

7.11 Ergebnis der Aufnahmen

Die Abbildungen 30 a, b, c, zeigen bei einer Vergrößerung von $2 \cdot 10^4$ ein Haufwerk von Teilchen, welches innerhalb einer Reihe (Lithium-Magnesium-Reihe) und auch beim Vergleich der Lithium- mit der Magnesium-Reihe im wesentlichen gleich ist.



a



b



c

Abb. 30 a zeigt reines Lichtbogenoxid
b zeigt Lichtbogenoxid mit 0,57 Gew.-% Lithium
c zeigt Lichtbogenoxid mit 11,91 Gew.-% Magnesium

Die Abbildungen 30 a bis c stellen eine Auswahl der Lichtbogenoxide der Lithium- und Magnesiumreihe dar. Der Hauptanteil zeigt eine Primärteilchengröße von ca. 500 AE. Außerdem sind kleinste Teilchen von einer Größenordnung um 100 AE und sehr große Teilchen von einer Größenordnung über 1300 AE zu erkennen.

7.2 Elektronenbeugung

Die gezeigten Elektronenbeugungsaufnahmen lassen im großen und ganzen ein einheitliches Bild erkennen. Das Auftreten des LORENZ-Effektes (1), wie er von YAMAGUCHI und HORY bei Untersuchungen von Nickeloxid und Magnetit beobachtet wurde, konnte bei den angewandten Versuchsbedingungen nicht erkannt werden.

Durch die Punktauflösung der Ringe ist ein Vermessen sehr erschwert. Bei einer Ausmeßgenauigkeit der Ringe von $\pm 0,5$ mm können die d -Werte nur mit einer Genauigkeit von ca. 1 % angegeben werden.

Aus dieser Betrachtung ist zu erkennen, daß die Elektronenbeugungsaufnahmen hier nur qualitativen Charakter besitzen.

Die Abbildungen 31 a, b, c zeigen Elektronenbeugungsaufnahmen von den bereits erwähnten Proben.



a

b

c

Abb. 31 a zeigt reines Lichtbogenoxid
b zeigt Lichtbogenoxid mit 0,57 Gew.-% Lithium
c zeigt Lichtbogenoxid mit 11,91 Gew.-% Magnesium

Die Untersuchungen wurden mit dem Gerät ELMI D 2, VEB CARL ZEISS ausgeführt (2).

(1) Sh. Yamaguchi, T. Hory

(1957)

(2) Herrn Dipl.-Ing. Dietzmann, Institut für Metallkunde, sei für die Unterstützung gedankt.

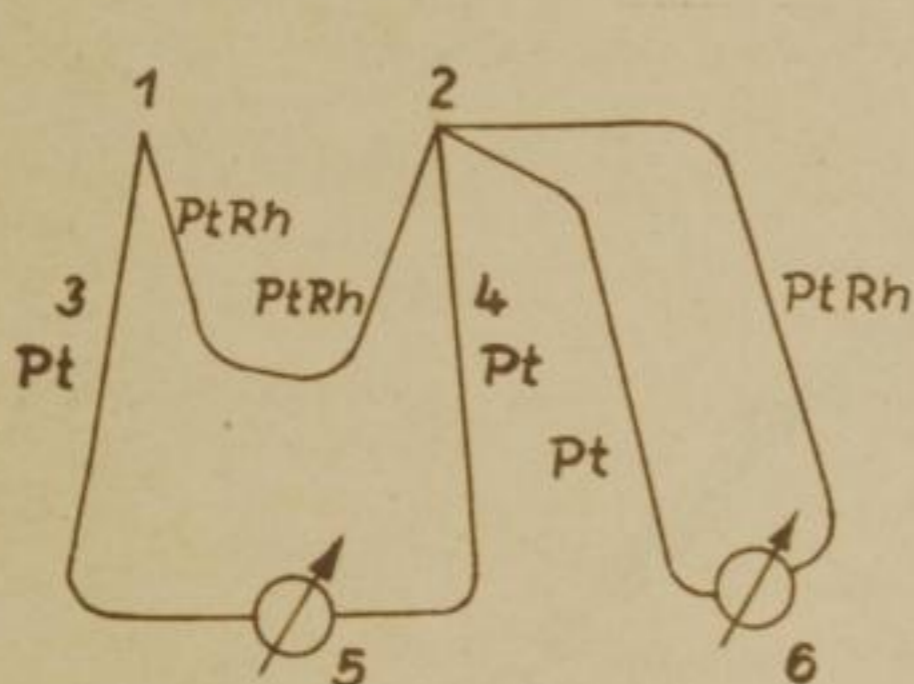
Aus der Tatsache, daß sich Beugungseffekte mit Elektronenstrahlen nur dann wahrnehmen lassen, wenn die von den Elektronen zu passierende Schicht eine Dicke unter 10^{-5} cm aufweist, hatten wir daran gedacht, evtl. entstandene freie Oxide (Lithiumoxid, Magnesiumoxid) neben den fremdionenhaltigen Lichtbogenoxiden nachzuweisen. Diese strukturellen Verhältnisse der dünnsten Oberflächenschichten zu beurteilen, wäre eine wertvolle Ergänzung der Röntgenuntersuchung gewesen.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen, von denen in der Abbildung 31 drei ausgewählte Proben gezeigt werden lassen die aufgeworfene Frage - liegt freies Lithiumoxid bzw. Magnesiumoxid neben fremdionenhaltigen Lichtbogenoxiden (besonders mit höheren Fremdionenkonzentrationen) jedoch offen.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

8. Differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen

Die Messung der positiven bzw. der negativen Wärmetönung bei Phasenumwandlungen, bei Verbindungsbildungen und bei Wasserabgabe als Funktion der Temperatur ergibt charakteristische Erhitzungskurven. Die Ofentemperatur wird in einem inerten Vergleichsmaterial (hochgeglühtes Aluminiumoxid) gemessen, das sich in unmittelbarer Nähe der Probesubstanz befindet. Über ein Differentialthermoelement kann die Temperaturdifferenz messend verfolgt werden. Die Registrierung erfolgte mittels eines Koordinatenschreibers.



- 1 Untersuchungssubstanz
- 2 Vergleichssubstanz
- 3, 4 Differential-Thermo-
element
- 5 ΔT Meßstelle (Koordi-
natenschreiber)
- 6 Meßstelle der Ofentem-
peratur

Abb. 32

8.1 Die Meßapparatur

Die eigentliche Meßapparatur ist im Ersatzschaltbild aus der Abb. 32 zu erkennen (1). Sie besteht aus einem senkrecht stehenden, einseitig verschlossenen Rohrofen. Die Kanthal-drahtheizwicklung war an einem programmregulierten Transformator angeschlossen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug ca. $20^{\circ}/\text{min}$, wie aus der Abb. 33 zu entnehmen ist. Als Probehälter dienten 2 Sinterkorundstäbe (für Probe und Inertsubstanz) mit den entsprechenden Bohrungen für die Aufnahme der Platin-Rhodiumthermoelemente. Die Probehälter ergaben sich durch das Aufstecken von Platinblechmanschetten auf das Ende der Sinterkorundstäbe.

(1) Dem Direktor des Institutes für Silikathüttenkunde der Bergakademie Freiberg, Herrn Prof. Dr. Haase, sei für das zur Verfügung stellen der DTA-Apparatur bestens gedankt.

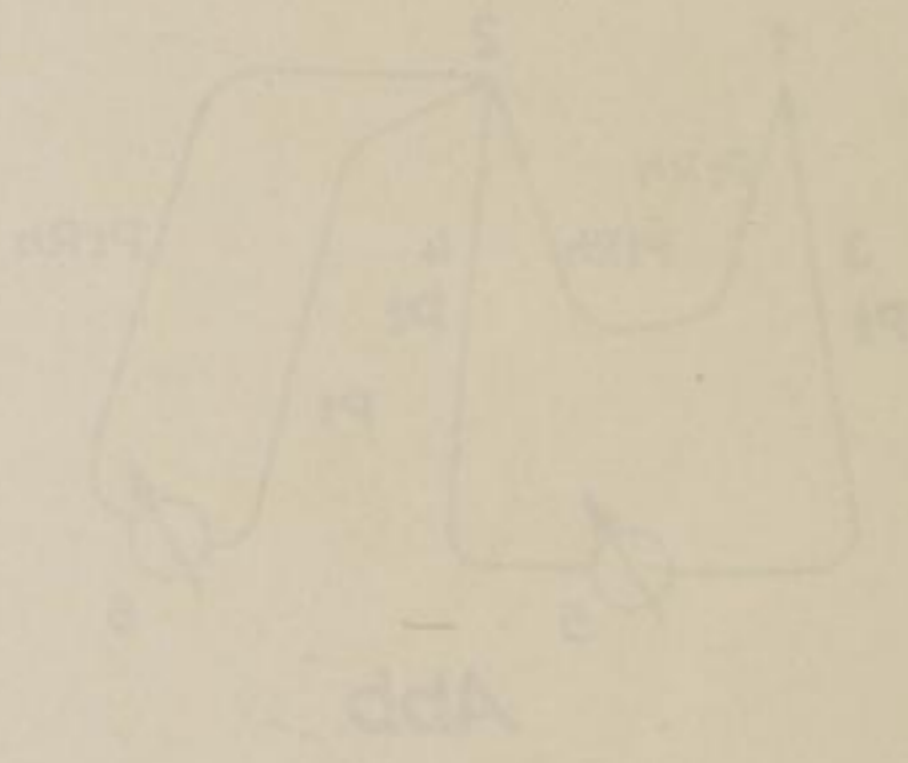
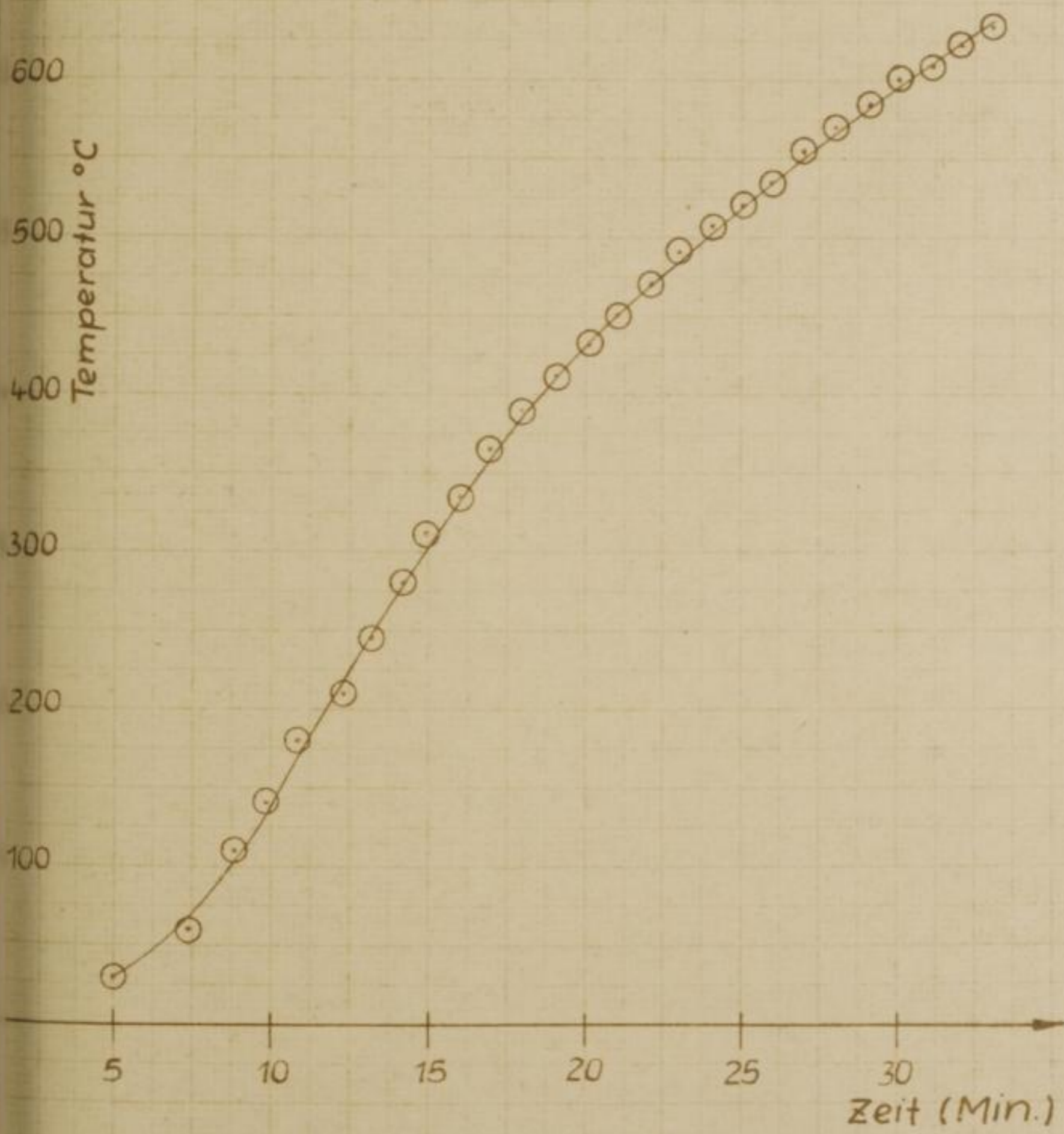


Abb.33

Aufheizkurve für Ofen I (DTA)
eigene Messungen



Das Volumen der Probebehälter betrug ca. einen Kubikcentimeter. Die Probebehälter befanden sich in der optimalen Heizzone. Beide Sinterkorundstäbe waren in einem Stopfen fixiert, mit dessen Hilfe sie bei der Messung im Kohrofen gehalten wurden. Dadurch war auch der Heizraum völlig abgeschlossen.

8.2 Die Aussagemöglichkeiten von DTA-Untersuchungen

Differentialthermoanalytische Ergebnisse können bei der Untersuchung von unbekanntem Proben leicht zu Fehlschlüssen führen (1) und sollten deshalb immer nur im Zusammenhang mit anderen physikalischen Kenngrößen diskutiert werden. Durch Planimetrieren der Flächen unter den Kurven sollte man theoretisch sogar quantitative Aussagen machen können. Jedoch können geringe Beimengungen fremder Stoffe die Form der Kurve (2) ebenso verändern, wie man es bei der mittleren Korngröße und der Korngrößenverteilung der einzelnen, eine Probe aufbauenden Komponenten festgestellt hat. Bereits im Jahre 1919 berichteten POSNJAK und MERWIN (3), daß die Temperatur des endothermen Pils beim Goethit (α -FeO-OH) zwischen 300 und 400° C variieren kann auf Grund der Teilchengrößeabhängigkeit. Dieses Ergebnis konnte durch die umfangreichen Arbeiten von KULP und TRITES (4) im Jahre 1951 bestätigt werden.

Auch muß immer daran gedacht werden, daß DTA-Untersuchungen in einem dynamischen System steigender Temperatur ausgeführt werden. Die gemessenen Temperaturen der Pils entsprechen deshalb nicht den Reaktionstemperaturen eines stabilen Systems. Sie ergeben vielmehr die Temperatur, bei der die Reaktion zum größten Teil erfolgt ist und sind weiterhin abhängig von der Konzentration der Reaktionspartner und der entstehenden Reaktionsprodukte.

(1) H. Lehmann, Die Differentialthermoanalyse, Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. 1, Beiheft (1954) 11

(2) P. F. Kerr, I. L. Kulp, Amer. Mineralogist 33 (1948) 387-419

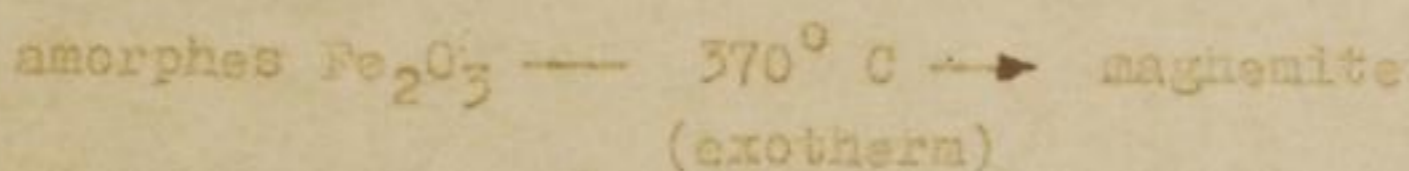
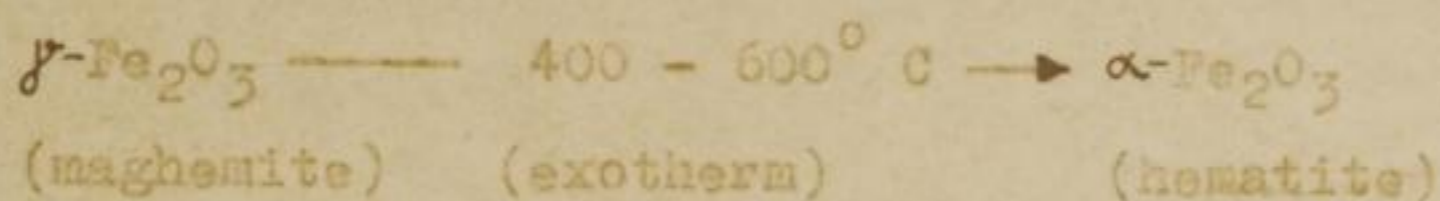
(3) E. Posnjak, H. E. Merwin, Amer. J. Sci 47 (1919) 311 - 48

(4) J. L. Kulp, A. F. Trites, Amer. Mineralogist 36 (1951) 23-44

8.3 Enthalpie-Änderungen im System $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

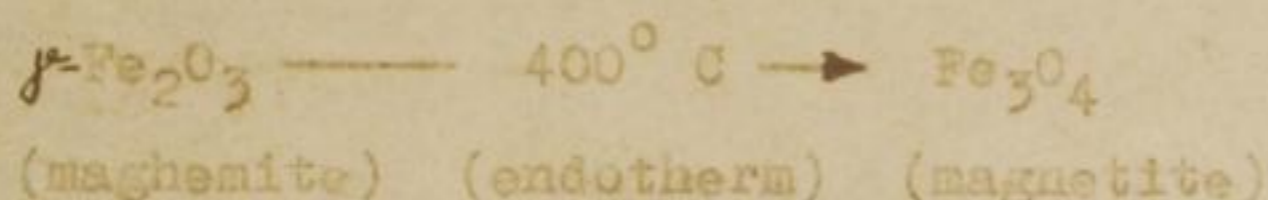
Im folgenden wird ein Überblick (1) über die Enthalpieänderung im System $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gegeben.

a) In Luft:

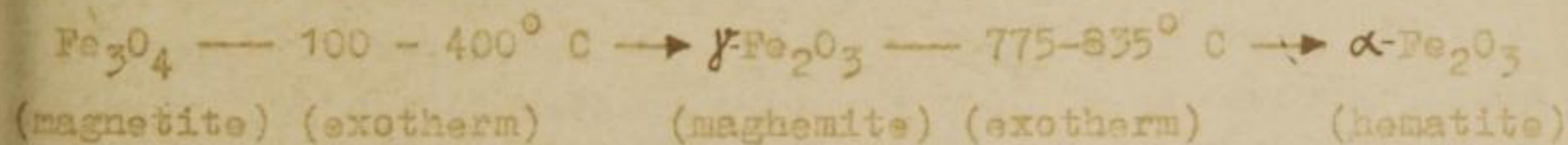


b) in Wasserstoffatmosphäre:

Führt man die DTA-Untersuchungen in Wasserstoffatmosphäre aus, so ergibt sich:



Unterwirft man den so gewonnenen Magnetit (Fe_3O_4) nochmals einer Differentialthermoanalyse in Luft, so ergibt sich eine Reoxydation nach folgendem Schema:



Es ist klar zu erkennen, daß die γ - α -Umwandlung nicht in ein- und demselben Temperaturbereich erfolgt, sondern einmal zwischen 400 und 600° C und zum anderen zwischen 775 bis 835° C .

Eine Erklärung für dieses Verhalten von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist offensichtlich nur darin zu finden, daß man die Vorgeschichte dafür verantwortlich macht.

Nach den Ergebnissen dieser Messungen (2) kommt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in mehreren Stabilitätszuständen vor.

Die exotherme Wärmetönung der γ - α -Umwandlung wurde von LODDING und HAMMEL (3) zu $47,5 \pm 2,3 \text{ cal g}^{-1}$ bestimmt.

(1) W. Loddig, L. Hammel, Analytic. Chem. Vol. 32 (1960) No. 6
657 ff

(2) W. Loddig, L. Hammel, l. c.

(3) W. Loddig, L. Hammel, l. c.

Bergakademie
- Bucherei -
Freiberg i. Sa.

8.4 Eigene Messungen

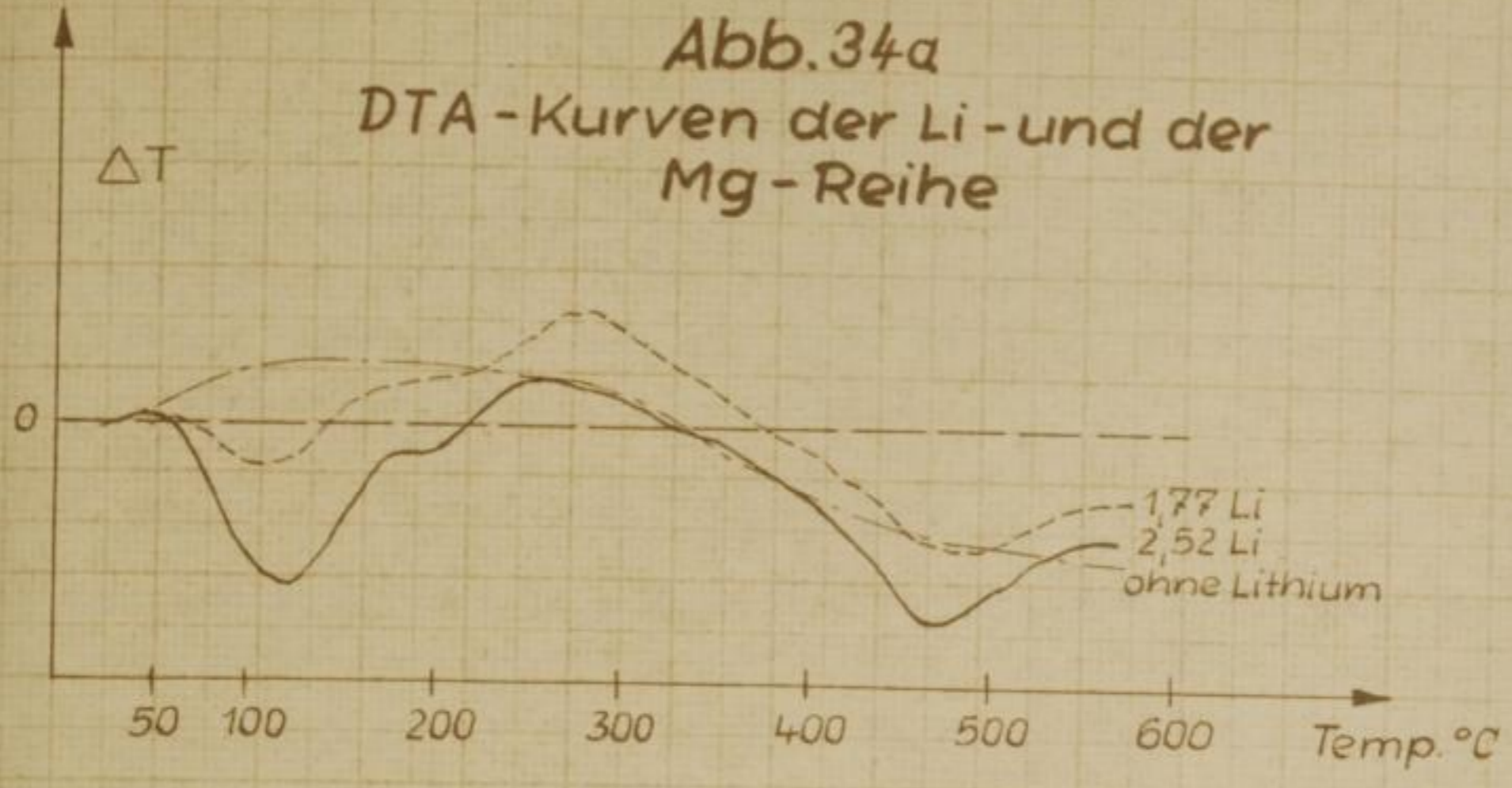
Mit der zur Verfügung stehenden Apparatur konnten Thermoanalysen nur an Luft ausgeführt werden. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug ca. $20^{\circ}/\text{min}$, wie aus der Aufheizkurve in Abb. 33 zu ersehen ist. Eine durchschnittliche Einwaage von 0,150 g füllten $4/5$ des Probehalters. Das Lichtbogenoxidpulver wurde unter leichtem Klopfen eingefüllt, ein Feststampfen wurde vermieden.

Die gesamte ΔT -Breite entsprach 0,12 mV, so daß auf den endothermen wie auch auf den exothermen Bereich jeweils ein maximaler Ausschlag von 0,06 mV entfielen. Da ein Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement benutzt wurde, kann ungerechnet der maximale Ausschlag mit 10° angegeben werden.

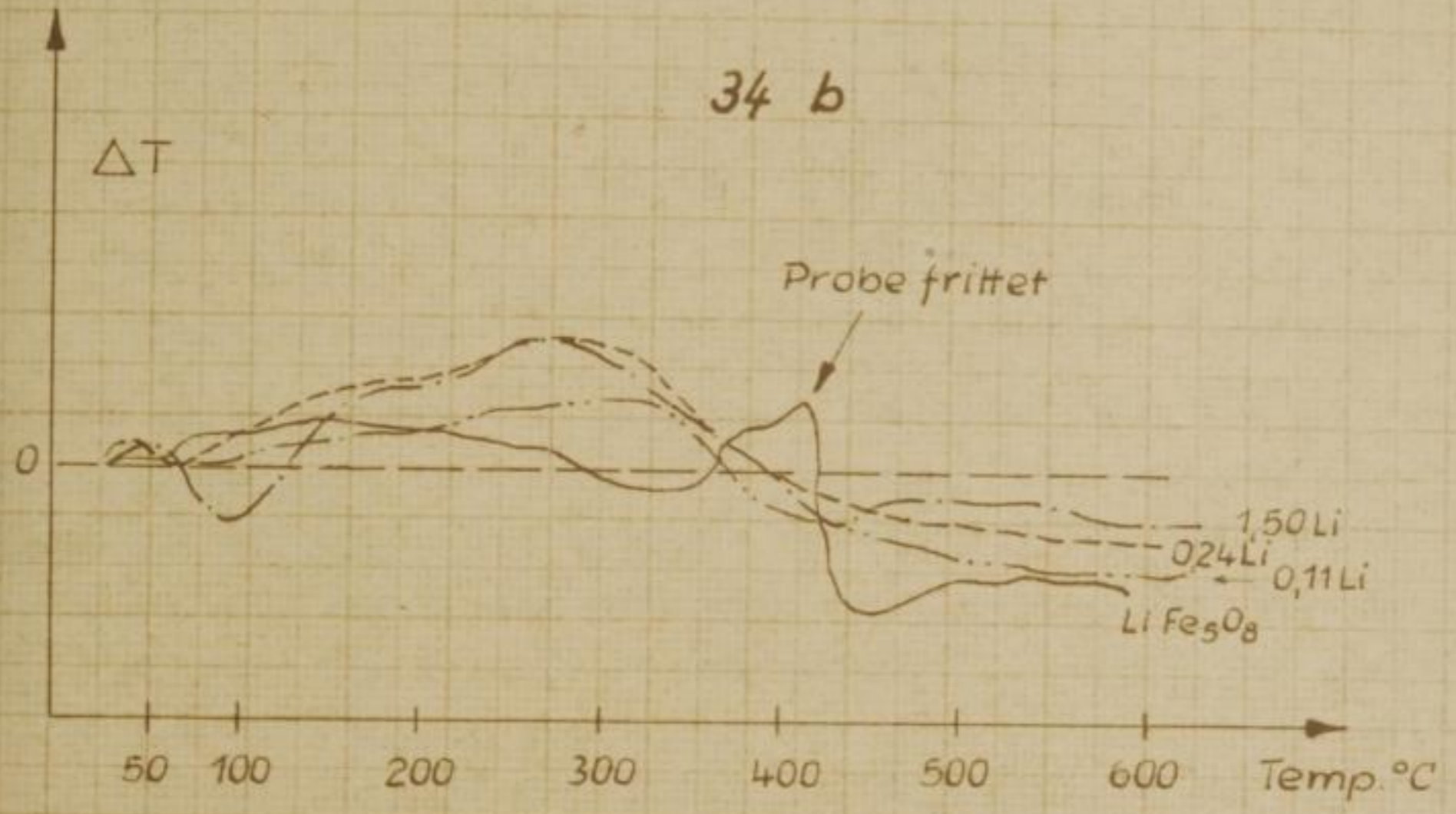
Das Gesamtverhalten der Lichtbogenoxide der Lithiumreihe zeigen die Abbildungen 34a, b und c. Man sieht, daß bei Lithiumgehalten von 0,3 bis 4,8 Gew.-% zwischen 80 und 140°C ein erster, endothermer Pik auftritt. Anschließend folgt bis 300°C eine schmale Exothermie mit einem mehr oder weniger gut ausgebildeten exothermen Pik bei ca. 240°C , der als Überlagerung auftritt. Verfolgt man die Thermokurve weiter, so beobachtet man bei diesen Proben eine breite Endothermie. Zusätzlich treten überlagerte endotherme Pike zwischen 420 und 480°C bei den Proben mit 1,50 bis 2,52 Gew.-% Lithium auf. Bis 600°C ist dann der endotherme Charakter mit gleichbleibender Tendenz gewahrt. Ganz anders und nahezu ohne Unterschiede verhalten sich die Lichtbogenoxide mit einem Lithiumgehalt unter 0,3 Gew.-%. Bei diesen Proben folgt auf eine breite Exothermie, die bei Zimmertemperatur beginnt und sich bis ca. 300°C hinzieht, ein endothermer Verlauf der Kurve, der im wesentlichen dieselbe Tendenz zeigt, wie der Kurvenverlauf der Proben mit höheren Lithiumgehalten.

Die durch Sintern hergestellte Probe Lithiumferrit (LiFe_5O_8) zeigt bei ca. 60°C einen schwachen endothermen Pik. Daran schließt sich bis 230°C eine breite Exothermie an, die wiederum bis 360°C von einem endothermen Verlauf abgelöst wird. Das exotherme Dublett zwischen 370 und 420°C ist auf ein Fritzen der Probe zurückzuführen. Ab 430°C beobachtet man denselben Kurvenverlauf wie bei den Lichtbogenoxiden.

Abb. 34a
DTA - Kurven der Li - und der
Mg - Reihe



34 b



34 c

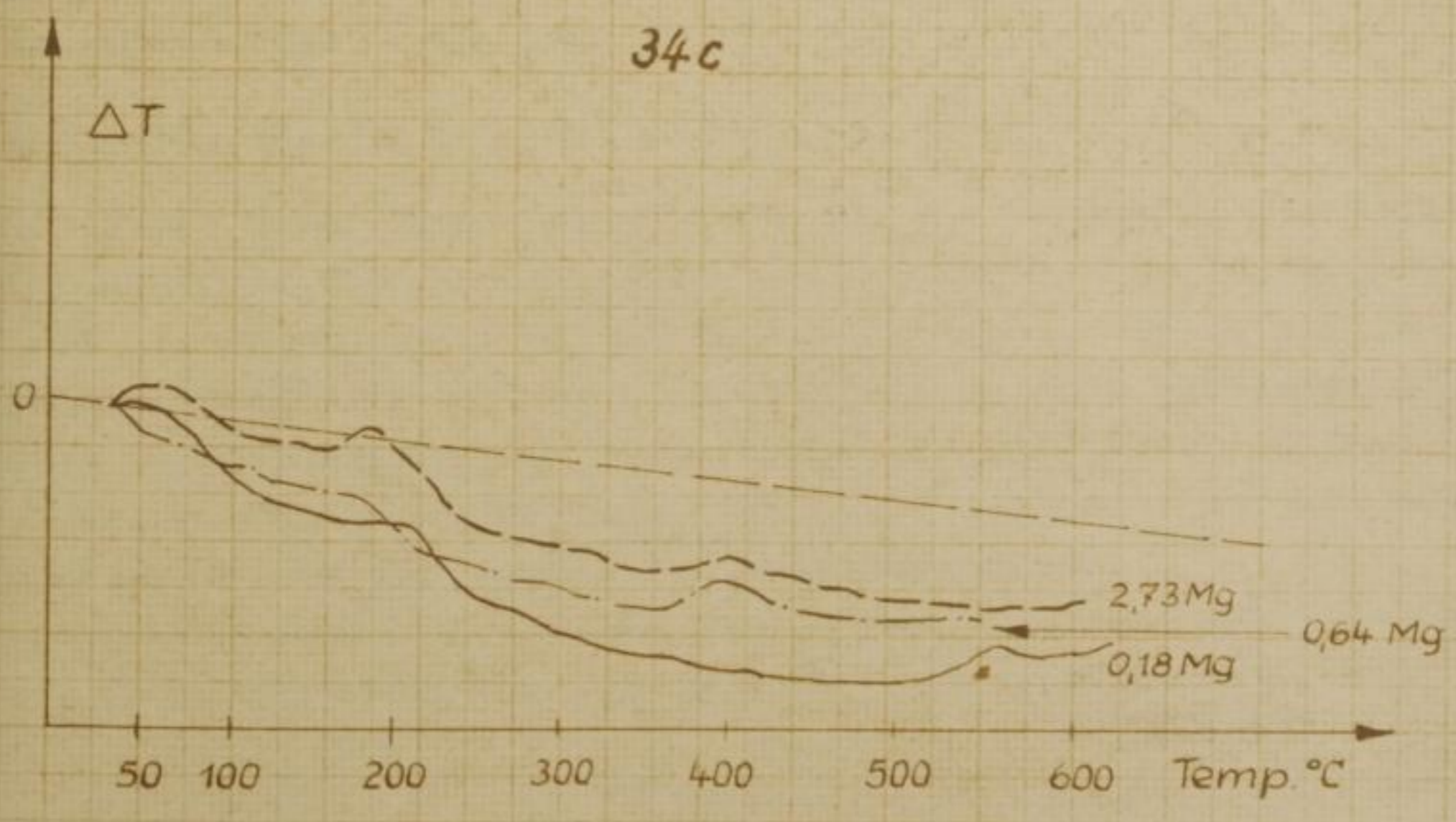


Abb. 345

DTA-Kurven der Li- und Na-
mg-Falze

DTA



Abb. 346

DTA-Kurven der Li- und Na-
mg-Falze

DTA

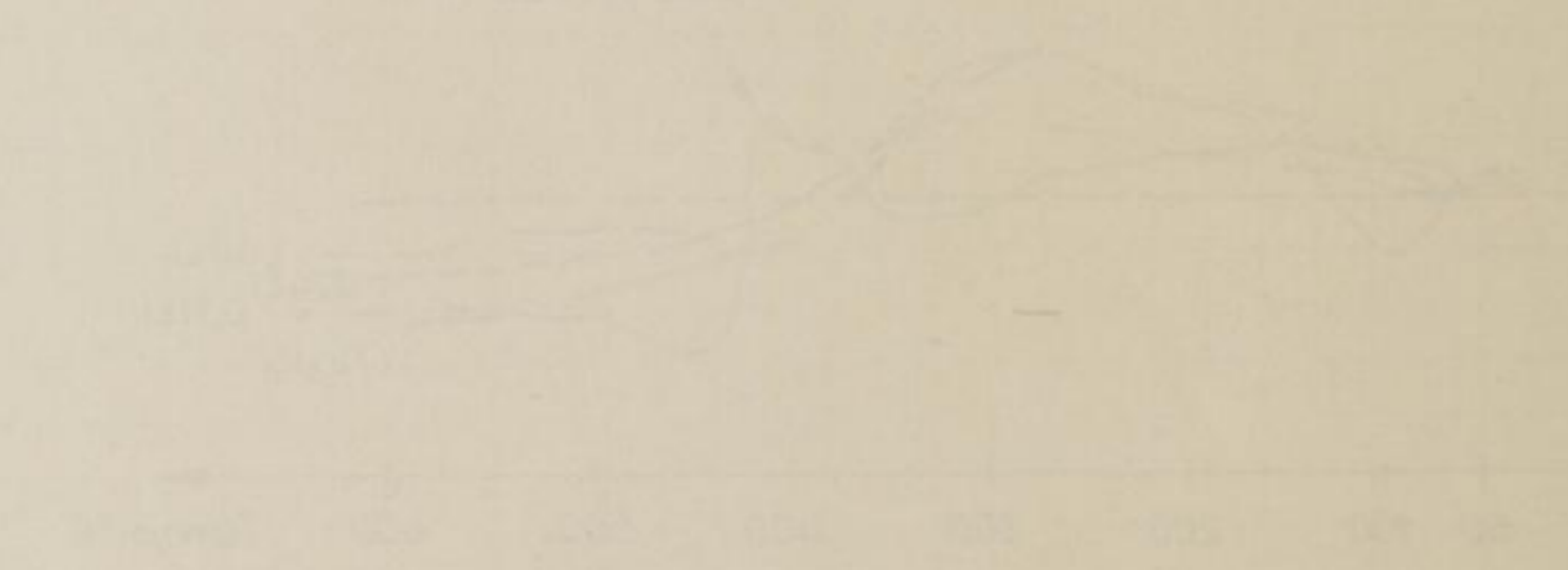
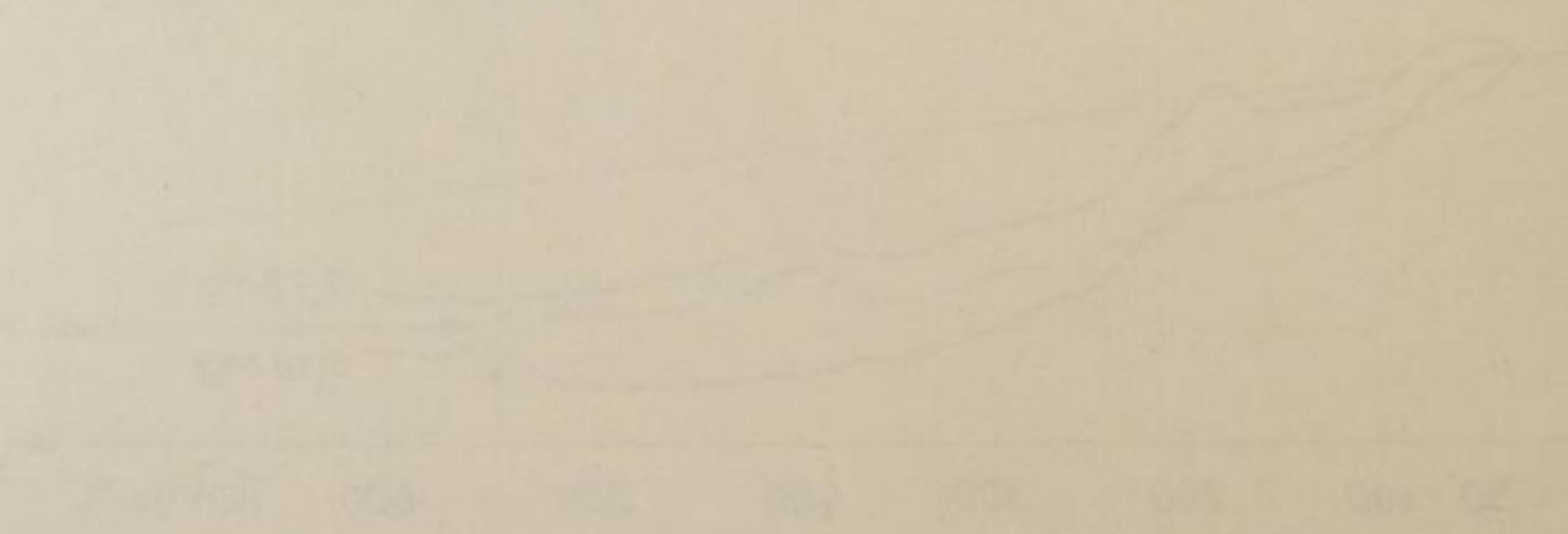


Abb. 347

DTA-Kurven der Li- und Na-
mg-Falze

DTA



Alle magnesiumhaltigen Proben (von 0,09 bis 11,91 Gew.-% Magnesium) geben bei der Differentialthermoanalyse Kurven von einheitlichem Charakter. Aus der Abb. 34 ist an ausgewählten Proben dieses Ergebnis zu erkennen.

8.41 Messungen in inerter Atmosphäre

Um sämtliche atmosphärischen Einflüsse auszuschalten, wurden die ausgewählten Lichtbogenoxide mit 0,57 Gew.-% und 1,05 Gew.-% Lithium unter Stickstoffschutzgas differentialthermoanalytisch untersucht. Es herrschten folgende Aufnahmebedingungen:

Aufheizgeschwindigkeit	$10^{\circ} \text{ min}^{-1}$
Einwaage	0,40 g
Schreibbreite	120 mm = 0,1 mV
Atmosphäre	Stickstoff
Thermoelement	Platin-Platin-Rhodium

Beide Kurven haben den gleichen Charakter wie die an atmosphärischer Luft aufgenommenen Kurven. Dies ist aus Abb. 35 klar zu erkennen. Die bessere Ausbildung der exothermen Piks erfolgte auf Grund der größeren Empfindlichkeit des Gerätes (1) und der geringeren Aufheizgeschwindigkeit. Bei der Probe mit 1,05 Gew.-% Lithium sieht man bei 730° C noch einen endothermen Pik. Unmittelbar danach steigt die Kurve steil an. Zusätzlich zu dem Pik bei 710° C zeigt die Probe mit 0,57 Gew.-% Lithium noch eine schmale Endothermie zwischen 820 und 840° C , bevor die DTA-Kurve steil ansteigt.

8.5 Thermogravimetrische Messungen

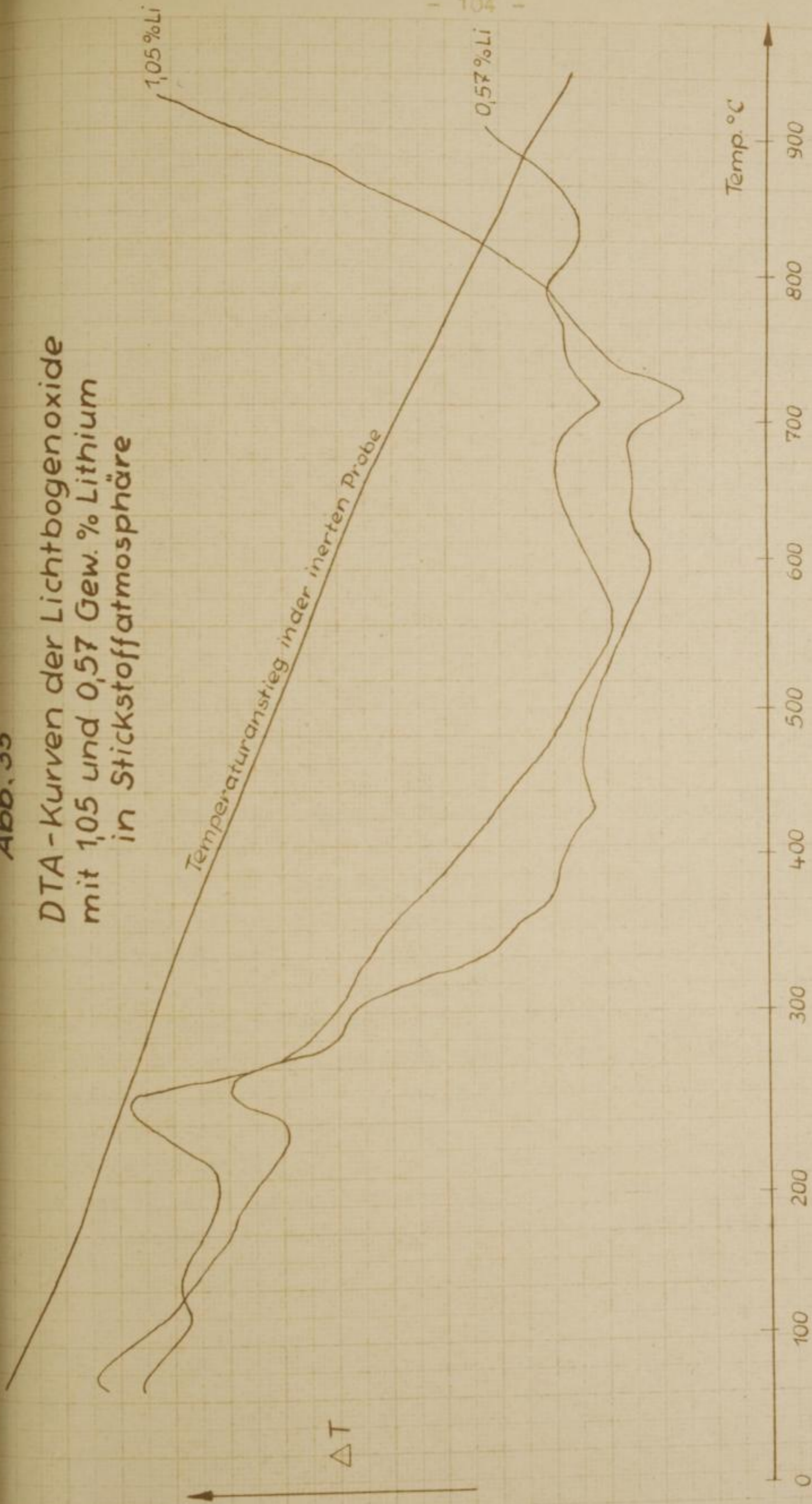
Mit Hilfe einer Thermowaage kann man die Konstanz, den Gewichtsverlust oder die Gewichtszunahme einer Probe als Funktion der Zeit aufnehmen. Wird mit einem Kontrollgerät die Aufheizgeschwindigkeit aufgenommen, so dient diese nach beendeter Messung zur Festlegung der Temperaturabhängigkeit der Gewichtsänderung. Die zur Verfügung stehende Thermowaage war mit einem Punktschreiber als Registriergerät ausgerüstet.

(1) Meßeinrichtung von Hartmann und Braun, Stuttgart

DTA - Kurven der Lichtbogenoxide
mit 1,05 und 0,57 Gew. % Lithium
in Stickstoffatmosphäre

Abb. 35

DTA-Kurven der Lichtbogenoxide
mit 1,05 und 0,57 Gew. % Lithium
in Stickstoffatmosphäre



8.51 Die Messungen.

Die differentialthermoanalytischen Aussagen wurden im Hinblick auf endotherme und exotherme Piks thermogravimetrisch überprüft. Den endothermen Piks der DTA-Kurven war eine Wasserabgabe unterstellt worden. Ergaben nun die thermogravimetrischen Aussagen im gleichen Temperaturbereich eine Gewichtsabnahme, so war die Unterstellung voll gerechtfertigt.

Die Auswertung der thermogravimetrischen Kurve, die in Abb. 36 dargestellt ist, zeigt den ersten Gewichtsverlust der Probe mit 2,52 Gew.-% Lithium zwischen 80 und 290° C und den zweiten Gewichtsverlust zwischen 370 und 590° C. Die Gesamtgewichtsabnahme beträgt ca. 11 %.

Außer Wasser können die Lichtbogenoxide keine flüchtigen Stoffe enthalten. Die endothermen Piks der DTA-Kurven sind folglich einer Wasserabgabe zuzuordnen.

Aus der Temperatur-Zeit-Kurve in der gleichen Abb. 36 ergibt sich eine Aufheizgeschwindigkeit von ca. 3° min⁻¹.

Die differentialthermoanalytischen Kurven lassen auf Grund ihrer Form eine Unterscheidung zwischen lithiumhaltigen und magnesiumhaltigen Proben zu. Grundsätzlich erkennt man eine unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit zwischen den Proben der Lithium- und Magnesiumreihe.

Die geringen, zur Verfügung stehenden Probenmengen und die relativ grobe Meßapparatur führten zu Ergebnissen, die nur orientierenden Charakter tragen. Die erwartete Verschiebung der exothermen Piks mit zunehmendem Fremdionengehalt ist mit der Apparatur dieser Empfindlichkeit nicht nachzuweisen.

Jedoch zeigt Abbildung 35, daß eine größere Temperaturbeständigkeit bei höherem Lithiumgehalt mittels DTA-Untersuchung zu bestätigen ist, wenn das Meßsystem genügend empfindlich ist.

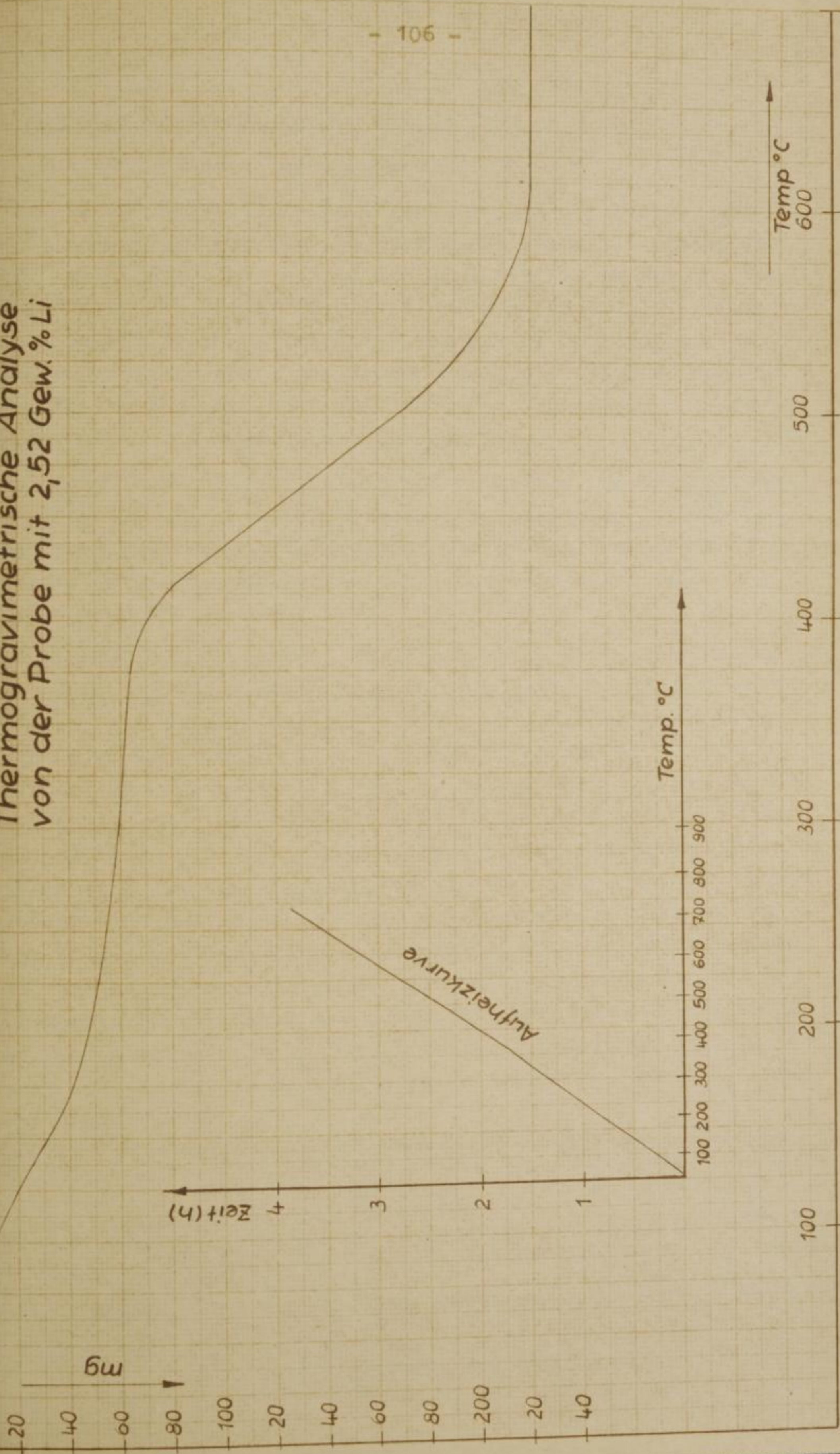
Thermogravimetrische Analyse
von der Probe mit 2,52 Gew. % Li

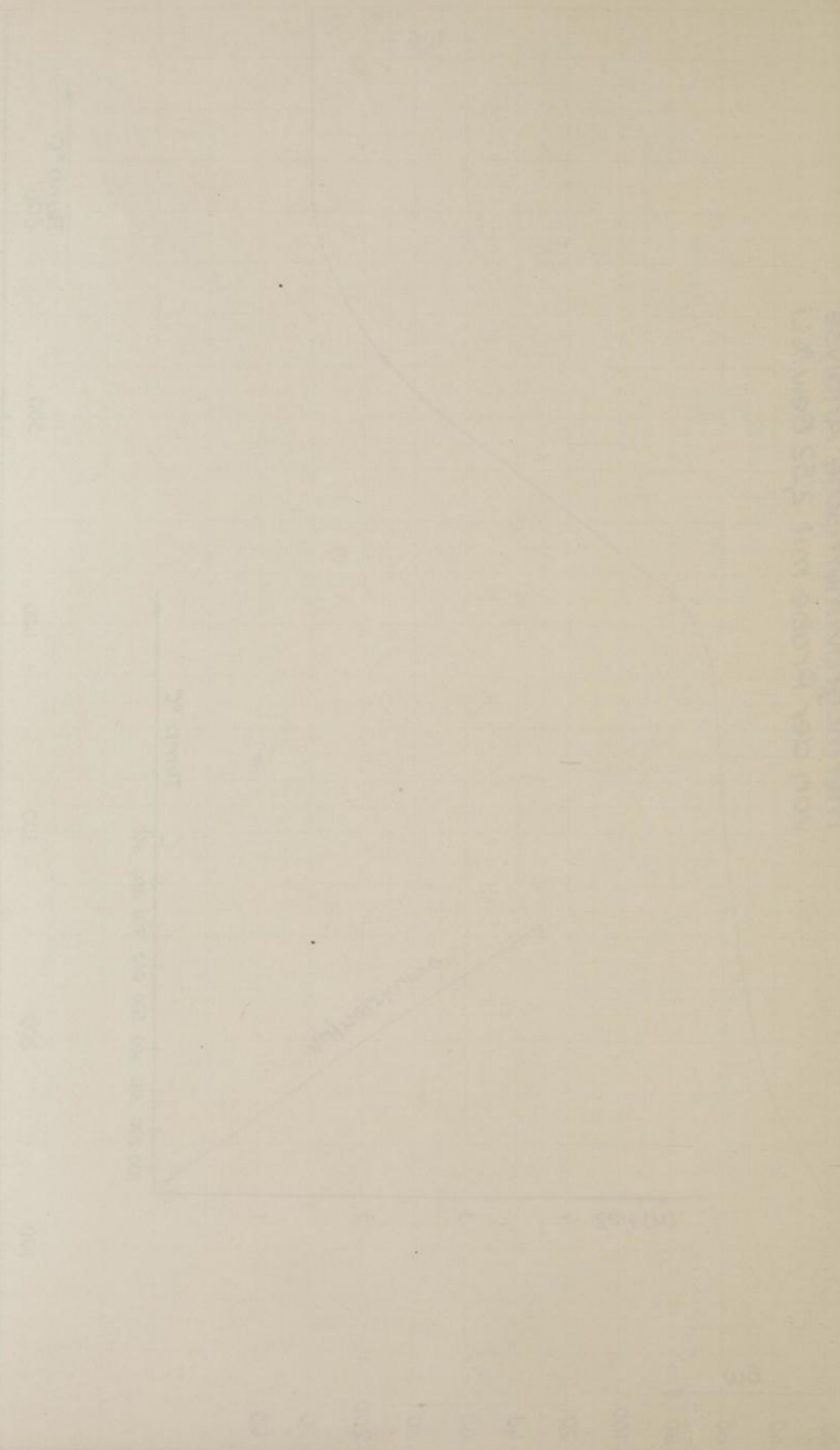
20
40

Abb. 36

Thermogravimetrische Analyse
von der Probe mit 2,52 Gew. % Li

- 106 -





2. Lage
 2.1 Fern
 Fern
 Fern
 die
 Standp
 Klassen
 Studium
 Abweh
 Abdingu
 die un
 derges
 Abdingu
 bereits
 Interse
 ein Beis
 in der
 univ
 auf si
 Synthet
 volu
 anderd
 stre
 natur
 sich in
 von Ver
 Werra
 der ma
 rung) u
 schließ
 (1) O.
 2.
 (2) T.
 T.
 W.
 L.

9. Magnetische Messungen

9.1 Ferromagnetische Verbindungen

Verschiedene Oxide und andere Verbindungen der ferromagnetischen Metalle zeigen genauso Ferromagnetismus wie einige Metalle, die im Periodensystem in der Nähe des Eisens stehen. Vom Standpunkte des Chemikers sind diese Substanzen von großem wissenschaftlichem Interesse, besonders im Hinblick auf das Studium von Anreicherungen ferromagnetischer Verbindungen in Mineralien, wie auch hinsichtlich des Aufbaues von permanenten Oxidmagneten und magnetischen Kernen (1).

Die magnetischen Eigenschaften von natürlich und synthetisch hergestellten Eisen- und Sauerstoff-Verbindungen und die Beziehungen zwischen den Hydroxiden und Oxiden des Eisens sind bereits Anfang der dreißiger Jahre Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen (2).

Am Beispiel des Magnetits, der durch seine weite Verbreitung in der Erdkrinde und seine Eigenschaften allgemeines Interesse besitzt, ist gezeigt worden, daß bei unterschiedlicher Herkunft die magnetischen Eigenschaften nicht übereinstimmen. Synthetisch hergestellte Magnetite zeigen auch voneinander abweichende magnetische Charakteristika und unterscheiden sich außerdem von natürlichen Magnetiten. Gitter-Diskontinuitäten wirken sich auf die magnetischen Eigenschaften aus. Der Temperatureinfluß und überhaupt die gesamte Vorgeschichte äußern sich in den magnetischen Daten. Bei magnetochemischen Studien von Ferromagnetica spielen die Wahl der optimalen Feldstärke (thermomagnetische Messungen zur Ermittlung des Curie-Punktes), der maximalen Feldstärke (Ermittlung der Sättigungsmagnetisierung) und die Untersuchung der Feldstärkeabhängigkeit die entscheidende Rolle.

(1) C. W. Davis, U. S. Dep. Interior, Bur. Mines, techn. Pap. No. 3268, 91 (1935)

E. T. Hayes, *ibid.* No. 3570 (1941)

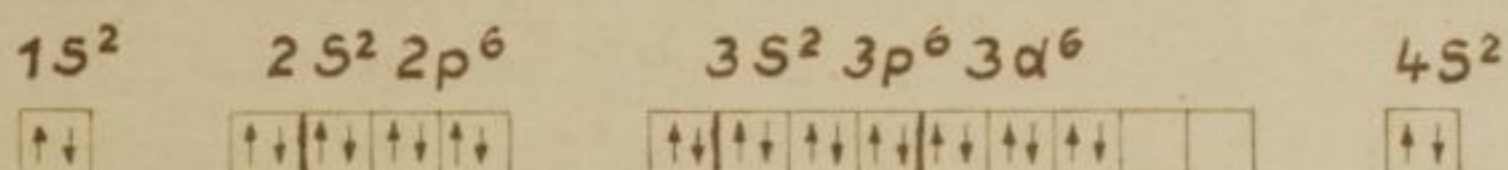
(2) Y. Kato, T. Takai, J. Inst. Elec. Engrs. Japan 53 (1933)408
Y. Kato, T. Takai, N. Kawai, H. Aikawa, J. chem. Soc. Japan 55 (1934) 584

W. Luyken, L. Kraeber, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 16 (1934) 169; 17 (1936) 149

L. A. Welo, O. Baudisch, Am. J. Sci. 28 (1934) 139;
Chem. Reviews 15 (1934) 45.

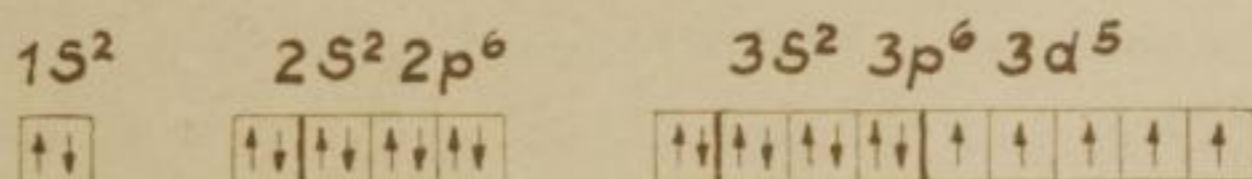
9.2 Die Theorie des Ferromagnetismus

Die Existenz des Ferromagnetismus ist an das Vorhandensein eines permanenten magnetischen Atommoments gebunden. In allen ferromagnetischen Substanzen wird dieses Moment allein von den Elektronenspins geliefert. Der Bahnbeitrag bleibt völlig unberücksichtigt. Ferromagnetismus wird nur bei solchen Elementen gefunden, die ein unvollständiges, niederes Energieniveau besitzen, so wie die 3d Schale des Eisens, Kobalts, Nickels und die 4f Schale des Gadolinium und anderer Elemente der seltenen Erden.



Nach dem PAULI-Prinzip läßt sich das Eisenatom durch obestehende Elektronenverteilung angeben.

Es folgt dann das im Rahmen dieser Arbeit durchweg auftretende



Eisen-(III)-Ion, dessen Grundzustand angegeben ist.

Jedoch zeigen nicht alle Elemente mit unvollständigem Elektronenniveau Ferromagnetismus.

Ferromagnetismus ist nur dann gegeben, wenn die Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen oder Ionen stark genug ist, um die Elektronenmomente gegen die thermische Bewegung parallel zu stellen.

Diese Wechselwirkung läßt sich durch die HEISENBERG'sche Austauschwechselwirkung erklären. Damit lassen sich also die Effekte, auf die der Ferromagnetismus zurückzuführen ist, mit den Effekten vergleichen, die gewöhnliche kovalente Verbindungen zwischen gleichen Atomen hervorrufen, wie es am Beispiel des molekularen Wasserstoffs gezeigt werden kann. Die in den Ferromagnetica wirksamen Austauschkräfte, welche die Elektronenmomente abschwächen, sind formell einem Magnetfeld von einigen

Millionen OERSTED Äquivalent. Dieses Magnetfeld ist über molekulare Dimensionen wirksam und wird nach WEISS als Molekularfeld bezeichnet.

Nach der Molekularstromtheorie kann das HEISENBERG'sche Austauschintegral sein Vorzeichen deshalb wechseln, weil es teilweise von dem Abstand zweier benachbarter Atome mit resultierenden Elektronenspins abhängt.

In einem Ausnahmefall sind die Elektronenmomente begrenzt, und das resultierende magnetische Moment ist nahe 0. Dieser Effekt wird als Antiferromagnetismus bezeichnet.

Eine Unterstützung findet diese Theorie durch die Arbeiten von SLATER (1), der zeigen konnte, daß nur dann Ferromagnetismus vorliegt, wenn das Verhältnis des Abstandes D zwischen benachbarten Atomen in einem Metallkristall zu dem Radius r der nicht aufgefüllten Elektronenschale einen optimalen Wert von 3,0 bzw. einen wenig größeren Wert annimmt. Für Eisen ist das Verhältnis $D/r = 3,26$.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Mangan. Hier beträgt der Quotient $D/r = 2,94$. Somit ist Mangan antiferromagnetisch. Dieses antiferromagnetische Mangan kann ferromagnetisch werden, wenn durch den Einbau von Fremdatomen (z. B. Wasserstoff oder Stickstoff) in das Mangangitter, die Manganatome nur wenig im Gitter auseinandergedrückt werden. Noch größere Mangan-Abstände lassen Mangan paramagnetisch werden. In Verbindungen (wie z. B. dem γ - Fe_2O_3 , den Ferriten etc.) sind die magnetischen Ionen im allgemeinen durch dazwischenliegende diamagnetische Ionen (z. B. O^{2-}) voneinander getrennt. Nach der ANDERSON'schen Theorie (2) über die Winkel- und Entfernungsabhängigkeit des Wertes der Überaustauschkopplung sind auch die Winkel von entscheidendem Einfluß.

Nebenstehende Skizze veranschaulicht diese Wechselwirkungen.

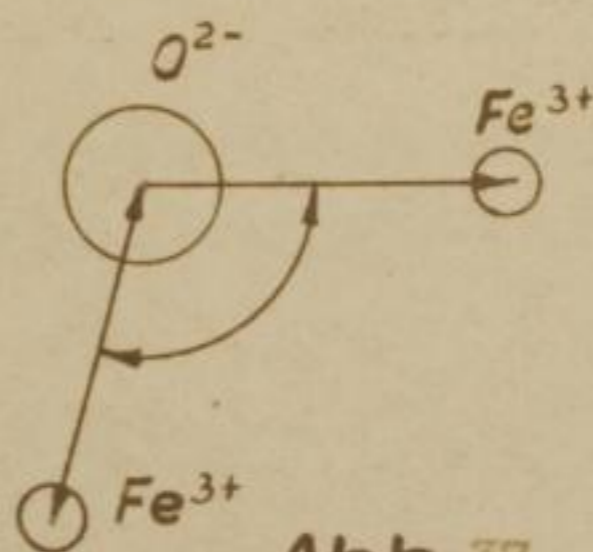
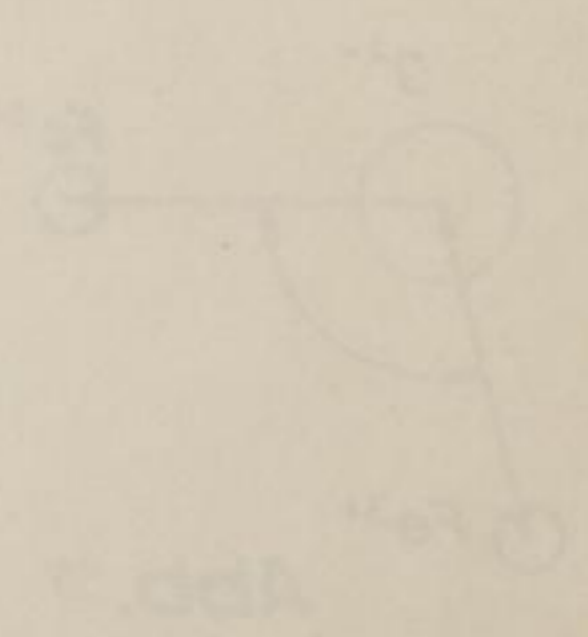


Abb. 37

(1) J. C. Slater, Physic. Rev. 36 (1930) 57

(2) P. W. Anderson, Physic. Rev. 79 (1950) 350

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.



In allen
Abtheilung
proh.
mögliche
durch M
und spr
3.71 die
Zus
Abtheilung
immer m
sind all
Elemente
wesentl
besteht
sind die
Fermat
REIN
mittels
magneti
die Teil
elektro
10³ ab.
Nun
größe c
Lage be
Zusam
Feldst
den kan
das Ges
(1) 2.
(2) 2.
(3) 2.

In allen Substanzen, die Ferrimagnetismus (1) zeigen, sind die Abstände zwischen den entsprechenden Ionen $\text{Fe}^{3+} \dots \text{Fe}^{3+}$ so groß, daß eine direkte Austauschwechselwirkung zwischen ihnen unmöglich ist. Man erklärt sich die Austauschwechselwirkung durch Annahme einer Brücke über ein negatives Ion (z. B. O^{2-}) und spricht dann von Superaustauschwechselwirkung.

9.21 Die Curie-Temperatur und das Gesetz der korrespondierenden Zustände

Unterhalb der Curie-Temperatur sind ferromagnetische Substanzen immer magnetisiert, d. h. innerhalb eines Elementarbereiches sind alle Atommomente gleich orientiert. Wenn sich jedoch die Elementarbereiche außerhalb eines Feldes befinden, können sich benachbarte Elementarbereiche beliebig zueinander orientieren. Besteht aber eine zurückbleibende, bevorzugte Orientierung, so wird die Substanz in einen permanenten Magneten verwandelt.

Ferromagnetismus ist keine Atomeigenschaft. Nach Messungen von BEISCHER und WINKEL (2) an Nickel- und Eisenaerosolen wurde mittels Röntgenmethoden die Teilchengröße, von der an Ferromagnetismus auftritt, zu $35 \times 60 \times 210 \text{ AE}$ bestimmt.

Die Teilchengröße der hergestellten Lichtbogenoxide liegt nach elektronenmikroskopischen Aufnahmen in der Größenordnung von 10^3 AE .

Neuere Arbeiten (3) weisen daraufhin, daß abnehmende Teilchengröße zu einer Erniedrigung der Curie-Temperatur führt. Die Lage des Curie-Punktes ist unabhängig von der Feldstärke. Genaue Curie-Punktbestimmungen sind einfacher bei niederen Feldstärken durchzuführen.

Man kann die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung durch das Gesetz der korrespondierenden Zustände beschreiben.

(1) F. Fenselau, F. Frölich, Forsch. u. Fortschr. 28 (1955)
Heft 5 134 - 38

(2) D. Beischer, A. Winkel, Naturwissenschaften 25 (1937) 420

(3) P. W. Selwood, Magnetochemistry (1956)

Nach diesem Gesetz steht für alle ferromagnetischen Substanzen die relative Magnetisierungsintensität ϑ/ϑ_s mit der reduzierten Temperatur T/T_C in folgendem Zusammenhang:

$$\vartheta/\vartheta_s = \tanh \frac{\vartheta/\vartheta_s}{T/T_C} \quad (20)$$

ϑ_s = Magnetisierungsintensität bei der Sättigung
 T_C = Curie-Temperatur

Nach der HEISENBERG'schen Austauschwechselwirkung errechnet sich der Curie-Punkt aus folgender Beziehung:

$$T_C = \frac{2 \cdot I \cdot z \cdot S (S + 1)}{3 k} \quad (21)$$

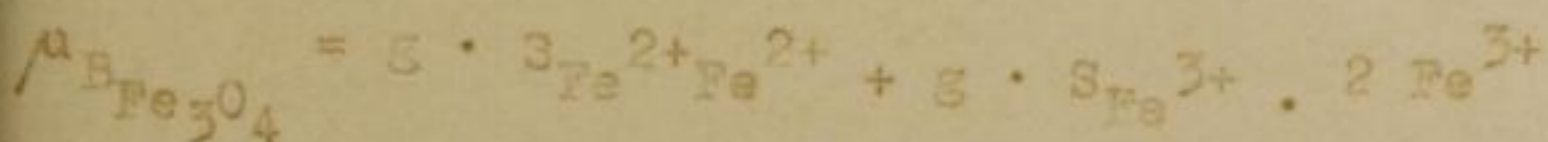
- T_C = Curie-Punkt
- I = Austauschintegral
- z = Zahl der nächsten paramagnetischen Nachbarn zu jedem paramagnetischen Ion
- S = Summe der Spinvektoren
- k = BOLZMANN'sche Konstante

Aus der obenstehenden Beziehung ergibt sich, daß eine Verkleinerung von I oder z bzw. von beiden eine Erniedrigung des Curie-Punktes ergibt. Die Werte für I und z einer bestimmten ferromagnetischen Substanz nehmen ab, wenn die Substanz mit diamagnetischen Ionen verdünnt wird.

9.22 Die Theorie von NÉEL (1)

Man erwartet, für eine ferromagnetische Substanz, wenn man für sie Ionenbindung annimmt, daß zu dem magnetischen Moment pro Formeleinheit alle Kationen mit dem Spin ihrer ungepaarten 3 d Elektronen beitragen.

Betrachtet man von diesem Standpunkt aus den Magnetit, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, so ergibt sich folgendes Bild:

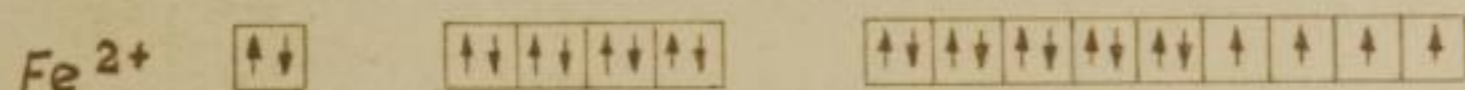


(1) L. Néel, Ann. Physique, Paris, 3 (1948) 137 - 198
E. W. Corter, Philips-Res. Rep. 9 (1954) 322 ff

g = LANDE'scher Aufspaltungsfaktor (hier sollen nur die Spimomente Beiträge liefern. Für g steht dann der Wert 2.)

S = Spinquantenzahl

Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} = Anzahl der betreffenden magnetischen Ionen mit ihren ungepaarten 3d-Elektronen



$$\mu_{B_{Fe_3O_4}} = 2 \cdot 2 \cdot 1 + 2 \cdot 2,5 \cdot 2 = 14$$

WEISS und FORRER (1) haben 1929 bei ihren Untersuchungen am Magnetit pro Formeleinheit $4,08 \mu_B$ gemessen.

Diesen Widerspruch zwischen dem Meßergebnis und den angegebenen theoretischen Vorstellungen löste NEEL (l. c.) durch Annahme einer starken negativen Wechselwirkung. Darunter versteht NEEL die Tendenz einer antiparallelen Orientierung ($\uparrow\downarrow$) der Ionenmomente in den Tetraeder-Plätzen gegenüber den Ionenmomenten in den Oktaederplätzen. Somit läßt sich das magnetische Moment aus folgender Beziehung berechnen:

$$\mu_{B_{Fe_3O_4}} = g \cdot S_{Fe^{3+}} \cdot Fe^{3+} + g \cdot S_{Fe^{2+}} \cdot Fe^{2+} - g \cdot S_{Fe^{3+}} \cdot Fe^{3+}$$

$$\mu_{B_{Fe_3O_4}} = 2 \cdot 2,5 + 2 \cdot 2 - 2 \cdot 2,5 = 4$$

Bei den vorliegenden Verbindungen vom Spinelltyp besetzen die magnetischen Ionen zwei Teilgitter (Tetraeder- und Oktaederplätze). Beide Teilgitter werden in sehr vielen Fällen von verschiedenen Ionen aufgebaut.

(1) P. Weiss, R. Forrer, Ann. Physique, Paris (10) 12 (1929) 279 - 374

NEEL nimmt an, daß für die Austauschwechselwirkung zunächst nicht die individuellen Eigenschaften der Ionen, sondern deren Platz im Gitter von ausschlaggebender Bedeutung ist. Man kann in erster Näherung folgende Wechselwirkung unterscheiden:

- | | | |
|--------------------------|---|----------------|
| 1. Tetraeder - Tetraeder | } | Wechselwirkung |
| 2. Tetraeder - Oktaeder | | |
| 3. Oktaeder - Oktaeder | | |

Aus dem para- und ferromagnetischen Verhalten einiger Ferrite konnte NEEL die Größe der drei Wechselwirkungen ableiten.

Ein eindrucksvolles Bild gibt die folgende Übersicht der Tab. 30 :

Tabelle 30

Zusammenhang zwischen Untergitterwechselwirkung und Sättigungsmagnetisierung am Beispiel ausgewählter Ferrite

Substanz	Sättigungsmagnetisierung pro Molekül (μ_B)		
	gemessen bei 77° k	Summe der Oktaeder- und Tetraederbeiträge	Differenz der Oktaeder- und Tetraederbeitr.
Manganferrit	5,0	15	5
Magnetit	4,2	14	4
Magnesiumferrit abgeschr. von 1250° C	1,4	10	0
Magnesiumferrit getempert bei 700° C	1,1	10	0
Lithiumferrit (LiFe ₅ O ₈)	2,6	12,5	2,5
γ -Fe ₂ O ₃ +)	2,36	10	2,5 (2,38)

+) Nach HENRY und BOEHM (1) erfolgten die Messungen an einem γ -Fe₂O₃ mit 4,7 % Verunreinigungen. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 4,2 und 1,3° k ausgeführt. Da sich kein Temperaturgradient ergab, konnte dieser Wert als wahrer Wert für 0° k angenommen werden.

(1) W. E. Henry, M. I. Boehm, Physic. Rev. 101 (1956) 1253-54

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a title or introductory paragraph.

Section of faint, illegible text, possibly a list or a detailed description.

Section of faint, illegible text, possibly a heading or sub-section.

Section of faint, illegible text, possibly a list or a detailed description.

Faint header 1	Faint header 2	Faint header 3
Faint text 1.1	Faint text 1.2	Faint text 1.3
Faint text 2.1	Faint text 2.2	Faint text 2.3
Faint text 3.1	Faint text 3.2	Faint text 3.3
Faint text 4.1	Faint text 4.2	Faint text 4.3
Faint text 5.1	Faint text 5.2	Faint text 5.3
Faint text 6.1	Faint text 6.2	Faint text 6.3
Faint text 7.1	Faint text 7.2	Faint text 7.3
Faint text 8.1	Faint text 8.2	Faint text 8.3
Faint text 9.1	Faint text 9.2	Faint text 9.3

Section of faint, illegible text, possibly a list or a detailed description.

Section of faint, illegible text, possibly a list or a detailed description.

Die Tetraeder-Oktaeder-Wechselwirkung ist stark negativ (*), wogegen die Tetraeder-Tetraeder und Oktaeder-Oktaeder-Wechselwirkungen schwach negativ oder sehr schwach positiv sind.

Die vorherrschende negative Oktaeder-Tetraeder-Wechselwirkung ergibt deshalb für die einfachen Ferrite und auch für γ -Fe₂O₃ als magnetisches Moment die Differenz der Teilmomente der Oktaeder- und Tetraeder-Ionen.

9.221 Die Wechselwirkung zwischen magnetischen Ionen

Es wurde schon daraufhingewiesen, daß die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen in Oxid-Verbindungen nach KRAMER's (1) auf indirektem Austausch oder Superaustausch beruht. ANDERSON (2) hat diese Theorie weiterentwickelt und angegeben, daß man eine positive Wechselwirkung zwischen magnetischen Ionen mit weniger als 5 d Elektronen (z. B. Fe²⁺) und eine negative Wechselwirkung zwischen Ionen mit 5 (Fe³⁺) oder mehr d-Elektronen zu erwarten hat.

Der Winkel:

Magnetisches Ion- O²⁻-Ion - magn. Ion zeigt für kollineare Konfiguration ($\chi = 180^\circ$) eine maximale Wechselwirkung (siehe auch Abb.).

9.23 Das magnetische Moment zum Gamme-Eisen-(III)-oxid

Das Resümee der theoretischen Betrachtungen ergibt für das γ -Fe₂O₃ folgende allgemeine Beziehung zur Berechnung des magnetischen Moments (3)

$$\mu_{\text{D}}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2 \text{ S } \left[13 \frac{1}{3} \text{ Fe}^{3+}_{\text{Okt.}} - 8 \text{ Fe}^{3+}_{\text{Tetr.}} \right]$$

(*) positiv: Parallelstellung der magnetischen Momente
negativ: Antiparallelstellung der magnetischen Momente

(1) H. A. Kramers, Physica 1 (1934) 182

(2) P. W. Anderson, Physic. Rev. 79 (1950) 350 und 705

(3) Diese Beziehung gilt nur für den Fall, daß man die Leerstellen auf Oktaeder-Plätzen annimmt. Eine statistische Verteilung der Leerstellen ergäbe pro Kation Fe³⁺ ein magnetisches Moment von 1,66 μ_{B} . Dieser Wert wurde niemals gemessen, auch sprechen vergleichende Feinstrukturuntersuchungen gegen eine statistische Verteilung der Leerstellen.

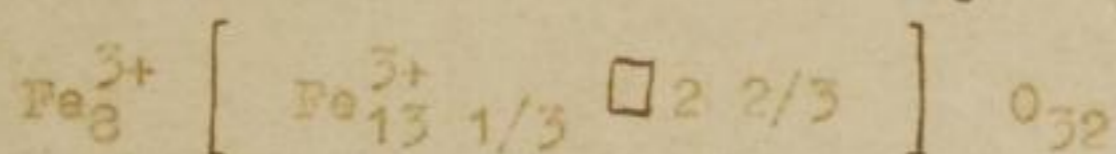
Fortsetzung der Fußnote (3) nächste Seite.

9.3 Der Einbau von Fremdionen in das Gitter des Gamma Eisen-(III)-oxid

9.31 Der Einbau von Lithium in das Gitter

Magnetische Messungen und Neutronenbeugungsaufnahmen (1) stützen das HÄGG-VERWEY'sche Fehlstellenstrukturmodell (2) mit $2 \frac{2}{3}$ Leerstellen im Oktaeder-Gitter.

Wenn man in der Elementarzelle des γ -Fe₂O₃ (inverser Spinell)



Eisen-(III)-Ionen partiell durch das diamagnetische Lithium-(I)-Ion ($1s^2 \uparrow\downarrow$)⁺ substituiert, so erfolgt eine allmähliche Auffüllung der Leerstellen. Ein weiteres Substituieren von Eisen-(III)-Ionen durch Lithium muß zu einem Lithiumeinbau in

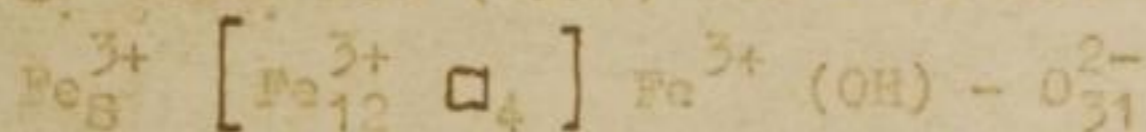
E. J. Verwey, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. 91 (1935) 65

E. L. Heilman, E. J. Verwey, J. chem. Physics 15 (1947) 174

L. Néel, (l. c.), E. W. Gorter, (l. c.),

W. P. Osmond, Proc. physic. Soc. Sect. A 65 (1952) 121

Der Strukturvorschlag von K. P. Sinha and A. P. Sinha, Z. anorg. allg. Chem. 293 (1957) 228 - 52 mit der Elementarzellenformel



wird von genannten Autoren deshalb als sehr wahrscheinlich angenommen, weil sie das gleiche magnetische Moment errechnen, wie es HENRY und BOHM aus Messungen erhalten haben. Entsprechend den analytischen Angaben von HENRY und BOHM (Gesamtverunreinigung 4,7 %) ergibt sich aber die Differenz zwischen 1,25 und 1,19 μ_B aus den genannten Verunreinigungen. Mit den bestehenden magnetischen Ansichten läßt sich deshalb der Strukturmodellvorschlag von SINHA nicht in Einklang bringen.

+) Alle abgeschlossenen Konfigurationen besitzen einen 1S_0 -Term und demnach das Moment 0. Die Bahn- und Spinnomente heben sich hier gegenseitig auf. Die Konfigurationen entsprechen also einem diamagnetischen Zustand. Solche abgeschlossenen Konfigurationen liegen vor:

Bei den Elementen mit 2 s und 6 p-Elektronen (Edelgase) sowie bei allen edelgasähnlichen Ionen.

Weitere Möglichkeiten siehe bei KLEMM, Magnetochemie (1936) 103 Das diamagnetische Ioneninkrement beträgt für Li⁺:

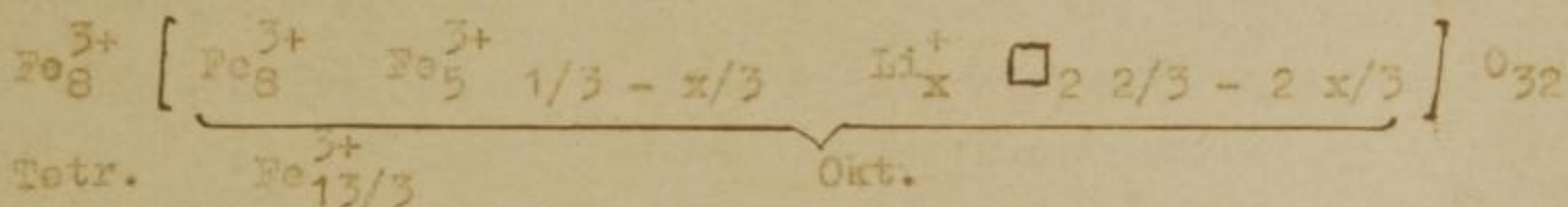
$$0,7 \cdot 10^{-6} \text{ (} \chi \text{ Gram-Ion)}.$$

(1) Henry, Bohm, Gorter, Néel, l. c.

G. A. Ferguson, M. Bass, Physic. Rev. 112 (4) (1958) 1130-31

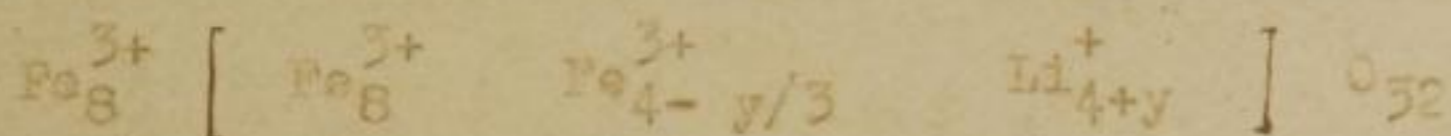
(2) Hägg, Verwey, l. c.

die noch vorhandenen Oktaederlücken (maximal liegen 32 Oktaederlücken vor) führen. Aus dieser Überlegung ergibt sich unter Zugrundelegung der obenangeführten Elementarzelle bei einem Einbau von Lithium folgende Variationsmöglichkeit der Elementarzelle:

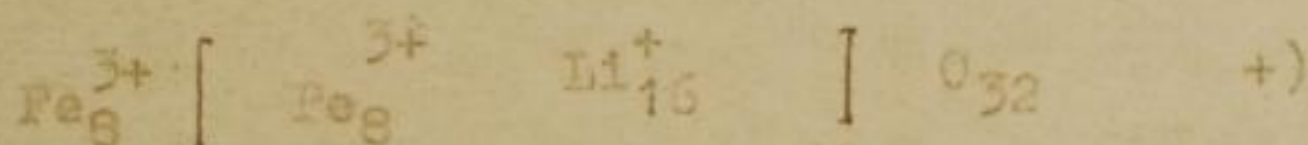


Für x kann man alle Werte zwischen 0 und 4 setzen. Nimmt x den Wert 4 an, so erhält man die Verbindung LiFe_5O_8 (1), sämtliche Leerstellen sind aufgefüllt.

Nimmt x höhere Werte als 4 an, so werden die weiteren Lithium-Ionen in die noch freien Oktaederlücken eingebaut. Formelmäßig kann dieses Verhalten in folgender Weise dargestellt werden:



Für die weiteren einzubauenden Lithium-Ionen wird der Buchstabe y benutzt, welcher alle Werte zwischen 0 und 12 annehmen kann. Die Endstufe dieser Reihe ist anschaulich gesehen die Verbindung:



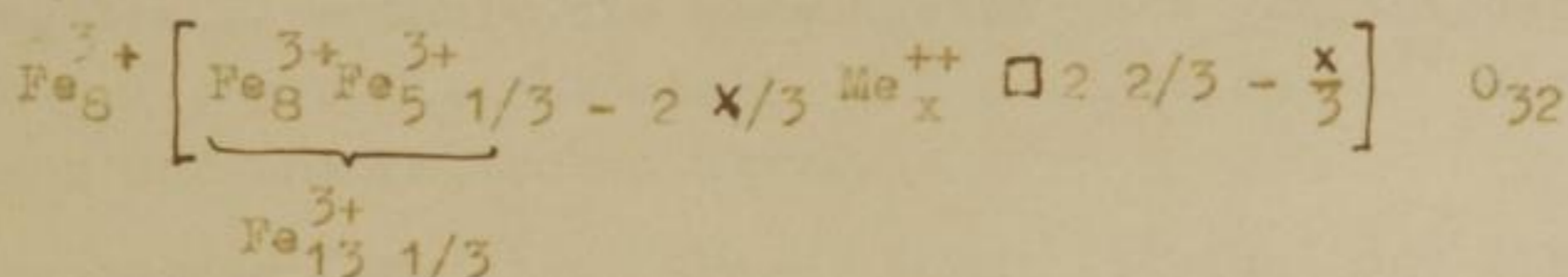
Diese Verbindung enthält 7,32 Gew.-% Lithium. Eine solche Verbindung ist in der Literatur (l. c.) mehrfach beschrieben. Sie hat Hochsalzstruktur und besitzt die Formeleinheit LiFeO_2 . Nach Röntgenuntersuchungen bilden 4 Moleküle eine Elementarzelle.

9.32 Der Einbau von Magnesium in das Gitter

Werden die Betrachtungen für den Einbau von Magnesium in das Gitter des Gamma Eisen-(III)-oxid unter den gleichen Gesichtspunkten wie für den Einbau des Lithium angestellt, so kommt man für die Berechnung des sukzessiven Magnesiumeinbaues durch Substitution von Eisen-(III)-Ionen zu folgender allgemeiner Beziehung:

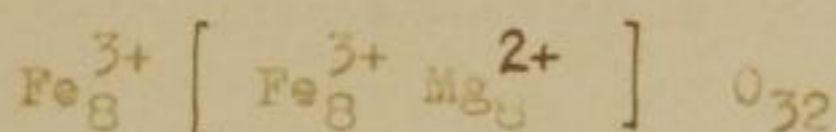
+) Diese Elementarzelle entspricht nicht den wahren Verhältnissen. In dieser Darstellung besitzt sie aber eine gute Anschaulichkeit als letztes Glied der Lithiumreihe.

(1) E. Kordes, l. c.



Für x können hier die Werte von 0 - 8 gesetzt werden.

Als Endglied der Reihe resultiert hier der Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) mit 8 Magnesium-Ionen in der Elementarzelle:



Diese Verbindung ist ein typischer Spinell und enthält 12,14 Gew.-% Magnesium. Wie bei sehr vielen Spinellen bilden 8 Moleküle die Elementarzelle.

9.4 Die Berechnung der magnetischen Momente

9.41 Die magnetischen Momente der einzelnen Glieder der Lithiumreihe

Nach NEEL ergibt simultane, ungleich positive und negative Wechselwirkung Ferrimagnetismus. Die magnetischen Momente für die einzelnen Glieder der Lithiumreihe ergeben sich im Zusammenhang mit der Vorstellung des sukzessiven Lithiumeinbaues in die Elementarzelle des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (streng invers).

Das magnetische Moment μ_B pro Kation Fe^{3+} beträgt für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ unter den gegebenen Verhältnissen $1,25 \mu_B$ und muß mit Zunahme des Lithiumgehaltes in der Elementarzelle gegen 0 tendieren.

Das magnetische Moment einer jeden Probe läßt sich aus der allgemeinen Beziehung:

$$\sigma (\mu_B) = \left(\frac{16 - x}{3} \right) \cdot 2 S_{\text{Fe}^{3+}}$$

errechnen.

2 = Landé'scher Aufspaltungsfaktor

S = Spinquantenzahl

2 S = magnetisches Moment für ein Fe^{3+} -Ion = $5 \mu_B$

x = Anzahl der diamagnetischen Lithium-Ionen (alle beliebigen Werte zwischen 0 - 16)

Die Tabelle 31 enthält die berechneten Sättigungsmagnetisierungen (μ_B) pro Elementarzelle und pro Kation Fe^{3+} zur Aufstellung der theoretischen Kurve.

Als Grenzwerte fungieren γ - Fe_2O_3 (ohne Lithium) und $LiFeO_2$ (höchster Lithiumgehalt 7,32 Gew.-%). Das Lithiumferrit ($LiFe_5O_8$) ist eine stöchiometrische Zwischenverbindung mit 1,56 Gew.-% Lithium.

9.42 Die magnetischen Momente der einzelnen Glieder der Magnesiumreihe

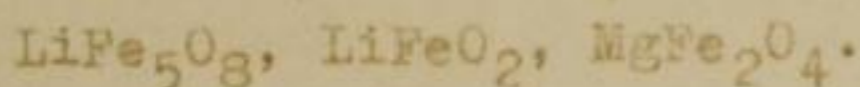
Die allgemeine Formel zur Berechnung der magnetischen Momente für die Magnesiumreihe ergibt sich sinngemäß zu:

$$\sigma (\mu_B) = \left(\frac{16 - 2x}{3} \right) 2 S_{Fe^{3+}}$$

Die Symbole sind unter (9.41) erklärt.

Zur Aufstellung der theoretischen Kurve sind die Sättigungsmomente für eine Anzahl möglicher Verbindungen in Tabelle 32 zusammengestellt.

Folgende Verbindungen sind stöchiometrische Ferrite:



Weiterhin wird das γ - Fe_2O_3 als stöchiometrisch angesehen. Alle anderen Zwischenstufen der Lithium- und der Magnesiumreihe sind **n i c h t** stöchiometrische Verbindungen.

Tabelle 31

Berechnete Werte der magnetischen Momente (μ_B) für eine Anzahl von Elementarzellen der Lithiumreihe zur Aufstellung der theoretischen Kurve

Li^+ -Ionen pro B-Zelle (x)	σ spez. Sättigungsmagnetisierung pro B-Zelle	σ spez. Sättigungsmagnetisierung pro Kation Fe^{3+}
0	26,65	1,249
0,2	26,38	1,240
0,4	26,00	1,226
0,6	25,70	1,216
0,8	25,38	1,205
1,0	25,00	1,190
2,0	23,34	1,129
3,0	21,68	1,066
4,0	20,00	1,000
5,0	18,32	0,932
6,0	16,68	0,862
13,0	5,00	0,294
16,0	0	0

Tabelle 32

Berechnete Werte der magnetischen Momente (μ_B) für eine Anzahl von Elementarzellen der Magnesiumreihe zur Aufstellung der theoretischen Kurve

Mg^{2+} -Ionen pro E-Zelle (x)	σ spez. Sättigungsmagnetisierung pro E-Zelle	σ spez. Sättigungsmagnetisierung pro Kation Fe^{2+}
0	26,67	1,250
0,2	26,00	1,228
0,4	25,33	1,203
0,6	24,67	1,179
0,8	24,00	1,154
1,0	23,33	1,129
1,5	21,67	
2,0	20,00	1,000
3,0	16,67	0,862
3,5	15,00	
4,0	13,33	0,714
5,0	10,00	0,556
8,0	0	0

In den Tabellen 33 und 34 sind sämtliche Lichtbogenoxide der Lithium- und Magnesiumreihe aufgeführt. In der ersten Vertikalreihe sind die Formeleinheiten der entsprechenden Elementarzellen in der HÄGG'schen Schreibweise angegeben. In der zweiten Vertikalreihe ist das Elementarzellengewicht aufgeschrieben. Es folgt dann die Angabe des Fremdionengehaltes in Gew.-% und in Ionen pro Elementarzelle.

Für die Umrechnung des Gehaltes von Gew.-% in Ionen pro Elementarzelle wird in den Tabellen 35 und 36 eine Zusammenstellung vorgegebener Elementarzellen durchgeführt. An Hand dieser errechneten Werte wird der Zusammenhang (Gew.-% - Ionen pro Elementarzelle) in den Abbildungen 38 und 39 graphisch dargestellt.

Es resultieren nichtlineare Funktionen.

Tabelle 33

Hergestellte Lichtbogenoxide der Lithiumreihe

Elementarzelle	Gewicht der E-Zelle	Lithiumgehalt Gew.-%	Ionen pro E-Zelle
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,33}^{3+} \text{Li}_0^+ \square_{2,67} \right]_{0,32}$	1703,44	0	0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,32}^{3+} \text{Li}_{0,038}^+ \square_{2,64} \right]_{0,32}$	1702,00	0,015	0,038
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,30}^{3+} \text{Li}_{0,089}^+ \square_{2,61} \right]_{0,32}$		0,035	0,089
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,26}^{3+} \text{Li}_{0,23}^+ \square_{2,51} \right]_{0,32}$	1700,56	0,096	0,23
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,24}^{3+} \text{Li}_{0,27}^+ \square_{2,48} \right]_{0,32}$	1700,16	0,109	0,27
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,24}^{3+} \text{Li}_{0,27}^+ \square_{2,48} \right]_{0,32}$	1700,16	0,11	0,27
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,15}^{3+} \text{Li}_{0,56}^+ \square_{2,29} \right]_{0,32}$	1697,76	0,23	0,56
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,14}^{3+} \text{Li}_{0,58}^+ \square_{2,28} \right]_{0,32}$	1696,56	0,24	0,58
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,88}^{3+} \text{Li}_{1,37}^+ \square_{1,75} \right]_{0,32}$	1687,52	0,57	1,37
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,74}^{3+} \text{Li}_{1,77}^+ \square_{1,49} \right]_{0,32}$	1682,88	0,74	1,77
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,67}^{3+} \text{Li}_{1,93}^+ \square_{1,34} \right]_{0,32}$	1680,48	0,83	1,98
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,57}^{3+} \text{Li}_{2,28}^+ \square_{1,14} \right]_{0,32}$	1677,04	0,95	2,28
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,49}^{3+} \text{Li}_{2,52}^+ \square_{0,98} \right]_{0,32}$	1674,32	1,05	2,52
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,08}^{3+} \text{Li}_{3,80}^+ \square_{0,13} \right]_{0,32}$	1659,63	1,50	3,80
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,07}^{3+} \text{Li}_{3,93}^+ \square_{0,08} \right]_{0,32}$	1659,52	1,56	3,93
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{3,93}^{3+} \text{Li}_{4,21}^+ \right]_{0,32}$	1654,88	1,77	4,21
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{3,36}^{3+} \text{Li}_{5,92}^+ \right]_{0,32}$	1635,20	2,52	5,92
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Li}_{16}^+ \right]_{0,32}$	1514,04	7,32	16,00

Tabelle 34

Hergestellte Lichtbogenoxide der Magnesiumreihe

Elementarzelle	Gewicht der E-Zelle	Magnesiumgehalt Gew.-% Ionen pro E-Zelle
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,33}^{3+} \text{Mg}_0^{++}]$	$\square 2,67]_{0,32}$	1703,44 0 0
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,25}^{3+} \text{Mg}_{0,12}^{++}]$	$\square 2,63]_{0,32}$	1701,68 0,18 0,12
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,21}^{3+} \text{Mg}_{0,18}^{++}]$	$\square 2,61]_{0,32}$	1709,96 0,27 0,18
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,16}^{3+} \text{Mg}_{0,25}^{++}]$	$\square 2,59]_{0,32}$	1700,00 0,37 0,25
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,13}^{3+} \text{Mg}_{0,29}^{++}]$	$\square 2,57]_{0,32}$	1699,44 0,44 0,29
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,06}^{3+} \text{Mg}_{0,40}^{++}]$	$\square 2,54]_{0,32}$	1698,08 0,55 0,40
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,05}^{3+} \text{Mg}_{0,42}^{++}]$	$\square 2,53]_{0,32}$	1697,76 0,64 0,42
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,99}^{3+} \text{Mg}_{0,50}^{++}]$	$\square 2,50]_{0,32}$	1696,80 0,75 0,50
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,96}^{3+} \text{Mg}_{0,55}^{++}]$	$\square 2,49]_{0,32}$	1696,08 0,82 0,55
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,92}^{3+} \text{Mg}_{0,61}^{++}]$	$\square 2,47]_{0,32}$	1695,36 0,91 0,61
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,79}^{3+} \text{Mg}_{0,81}^{++}]$	$\square 2,40]_{0,32}$	1692,80 1,20 0,81
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,70}^{3+} \text{Mg}_{0,94}^{++}]$	$\square 2,36]_{0,32}$	1691,12 1,39 0,94
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,55}^{3+} \text{Mg}_{1,17}^{++}]$	$\square 2,28]_{0,32}$	1688,16 1,73 1,17
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,45}^{3+} \text{Mg}_{1,32}^{++}]$	$\square 2,23]_{0,32}$	1686,16 1,95 1,32
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,24}^{3+} \text{Mg}_{1,64}^{++}]$	$\square 2,12]_{0,32}$	1682,08 2,41 1,64
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,09}^{3+} \text{Mg}_{1,86}^{++}]$	$\square 2,05]_{0,32}$	1679,28 2,73 1,86
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{1,74}^{3+} \text{Mg}_{5,38}^{++}]$	$\square 0,87]_{0,32}$	1633,62 8,02 5,38
$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{0,07}^{3+} \text{Mg}_{7,89}^{++}]$	$\square 0,03]_{0,32}$	1601,40 11,91 7,89

Tabelle 35

Zusammenstellung einiger Lichtbogenoxide zur Aufstellung der Funktion für die Umrechnung von Gew.-% in Lithium-Ionen pro Elementarzelle

Elementarzelle	Lithiumgehalt Gew.-% Ionen pro E-Zelle
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,30}^{3+} \text{Li}_{0,1}^+ \square 2,60 \right]_{0,32}$	0,041 0,1
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,26}^{3+} \text{Li}_{0,2}^+ \square 2,54 \right]_{0,32}$	0,082 0,2
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,23}^{3+} \text{Li}_{0,3}^+ \square 2,47 \right]_{0,32}$	0,123 0,3
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,20}^{3+} \text{Li}_{0,4}^+ \square 2,40 \right]_{0,32}$	0,163 0,4
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,17}^{3+} \text{Li}_{0,5}^+ \square 2,34 \right]_{0,32}$	0,204 0,5
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,13}^{3+} \text{Li}_{0,6}^+ \square 2,27 \right]_{0,32}$	0,245 0,6
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,10}^{3+} \text{Li}_{0,7}^+ \square 2,20 \right]_{0,32}$	0,287 0,7
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,07}^{3+} \text{Li}_{0,8}^+ \square 2,13 \right]_{0,32}$	0,328 0,8
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,03}^{3+} \text{Li}_{0,9}^+ \square 2,07 \right]_{0,32}$	0,369 0,9
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,00}^{3+} \text{Li}_{1,0}^+ \square 2,00 \right]_{0,32}$	0,410 1,0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,67}^{3+} \text{Li}_{2,0}^+ \square 1,33 \right]_{0,32}$	0,826 2,0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,33}^{3+} \text{Li}_{3,0}^+ \square 0,67 \right]_{0,32}$	1,248 3,0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,00}^{3+} \text{Li}_{4,0}^+ \right]_{0,32}$	1,675 4,0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{3,67}^{3+} \text{Li}_{5,0}^+ \right]_{0,32}$	2,109 5,0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{3,33}^{3+} \text{Li}_{6,0}^+ \right]_{0,32}$	2,550 6,0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{3,00}^{3+} \text{Li}_{7,0}^+ \right]_{0,32}$	2,950 7,0

Tabelle II
 Die mittlere und obere Schicht der Gänge
 des Bergwerks von 1870 bis 1875

Zur Berechnung der Mittelwerte
 sind die einzelnen Werte der
 verschiedenen Jahre zusammengefasst

Jahr	1870	1871	1872	1873	1874	1875	Mittelwert
1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
5	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
6	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
7	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
10	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
11	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
12	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
13	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
14	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
15	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
16	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
17	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
18	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
19	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
20	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

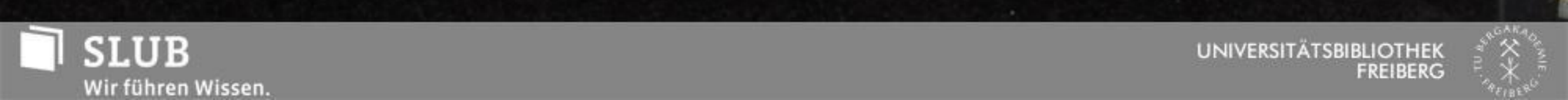


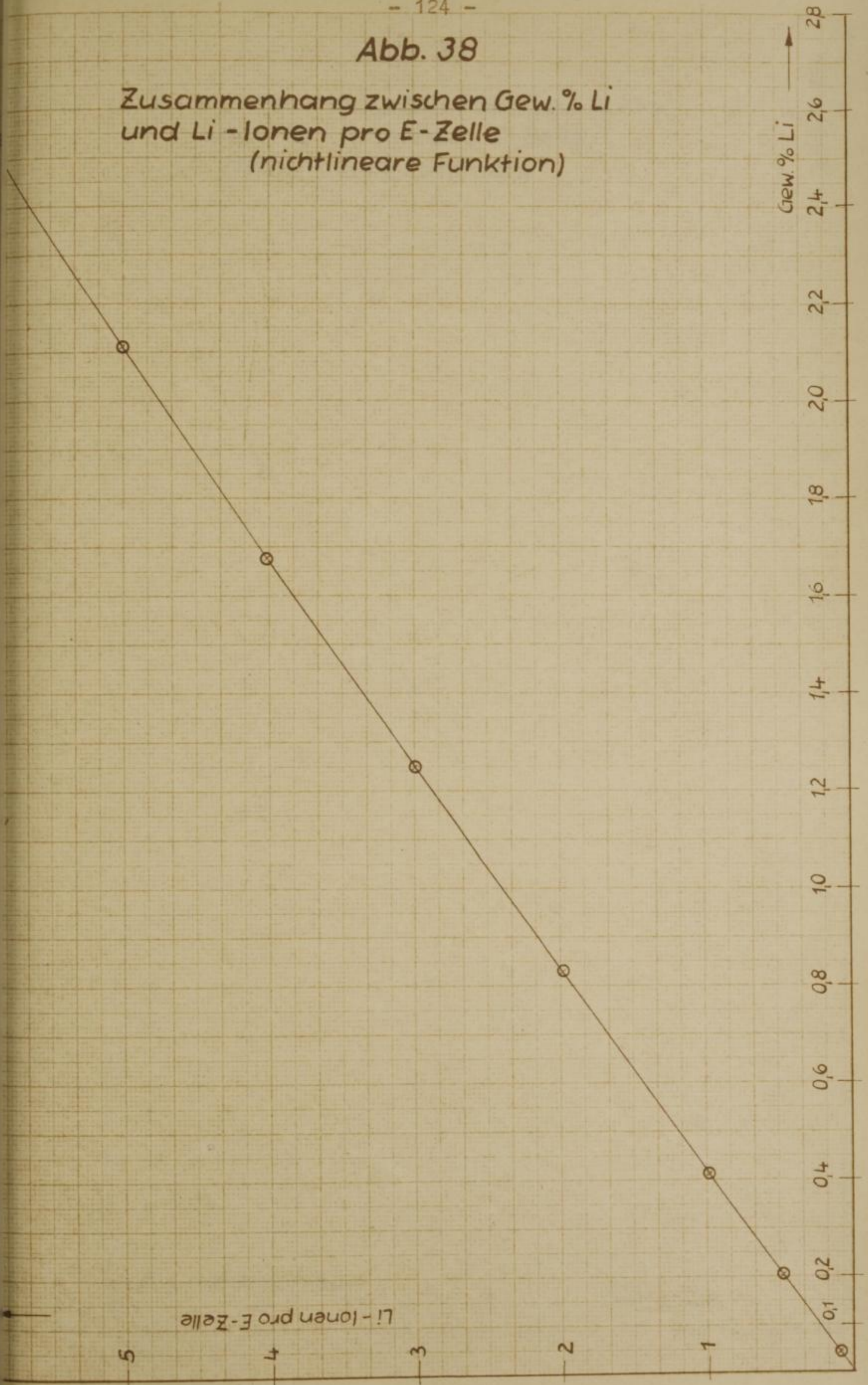
Tabelle 36

Zusammenstellung einiger Lichtbogenoxide zur Aufstellung der Funktion für die Umrechnung von Gew.-% in Magnesium-Ionen pro Elementarzelle

Elementarzelle	Magnesiumgehalt	
	Gew.-%	Ionen pro E-Zelle
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,26}^{3+} \text{Mg}_{0,1}^{++} \square_{2,64} \right]_{0,32}$	0,143	0,1
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,17}^{3+} \text{Mg}_{0,2}^{++} \square_{2,60} \right]_{0,32}$	0,286	0,2
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{5,06}^{3+} \text{Mg}_{0,4}^{++} \square_{2,54} \right]_{0,32}$	0,573	0,4
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,93}^{3+} \text{Mg}_{0,6}^{++} \square_{2,47} \right]_{0,32}$	0,861	0,6
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,79}^{3+} \text{Mg}_{0,8}^{++} \square_{2,40} \right]_{0,32}$	1,149	0,8
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,73}^{3+} \text{Mg}_{0,9}^{++} \square_{2,37} \right]_{0,32}$	1,294	0,9
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,66}^{3+} \text{Mg}_{1,0}^{++} \square_{2,33} \right]_{0,32}$	1,439	1,0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{4,00}^{3+} \text{Mg}_{2,0}^{++} \square_{2,00} \right]_{0,32}$	2,900	2,0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{3,33}^{3+} \text{Mg}_{3,0}^{++} \square_{1,67} \right]_{0,32}$	4,383	3,0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{2,67}^{3+} \text{Mg}_{4,0}^{++} \square_{1,33} \right]_{0,32}$	5,893	4,0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_{2,00}^{3+} \text{Mg}_{5,0}^{++} \square_{1,00} \right]_{0,32}$	7,425	5,0
$\text{Fe}_8^{3+} \left[\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_0^{3+} \text{Mg}_{8,0}^{++} \right]_{0,32}$	12,140	8,0

Abb. 38

Zusammenhang zwischen Gew. % Li
und Li-Ionen pro E-Zelle
(nichtlineare Funktion)

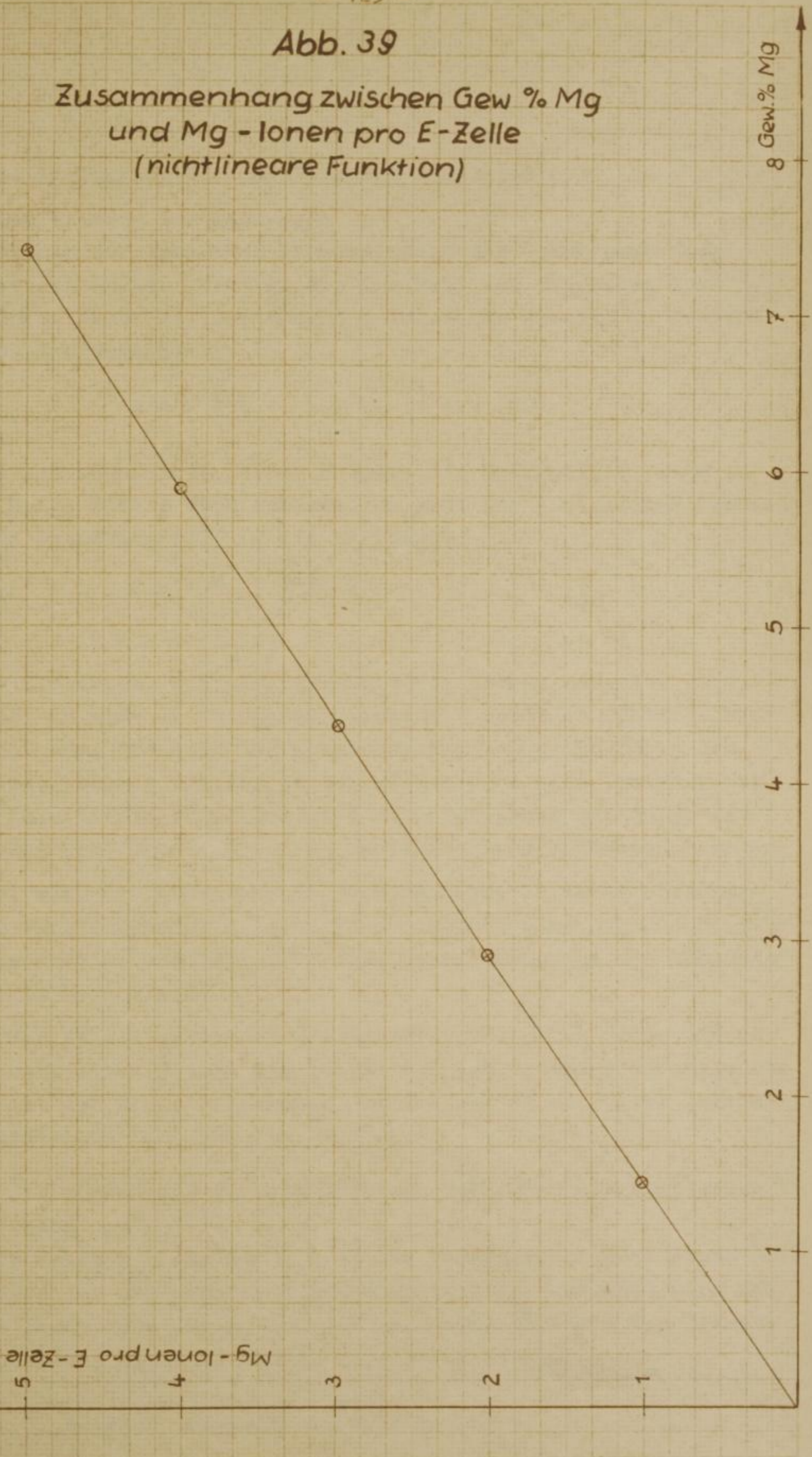


Zusammenhang zwischen $\log \frac{1}{\rho}$ und $\log \frac{1}{\rho_0}$ (lineare Funktion)

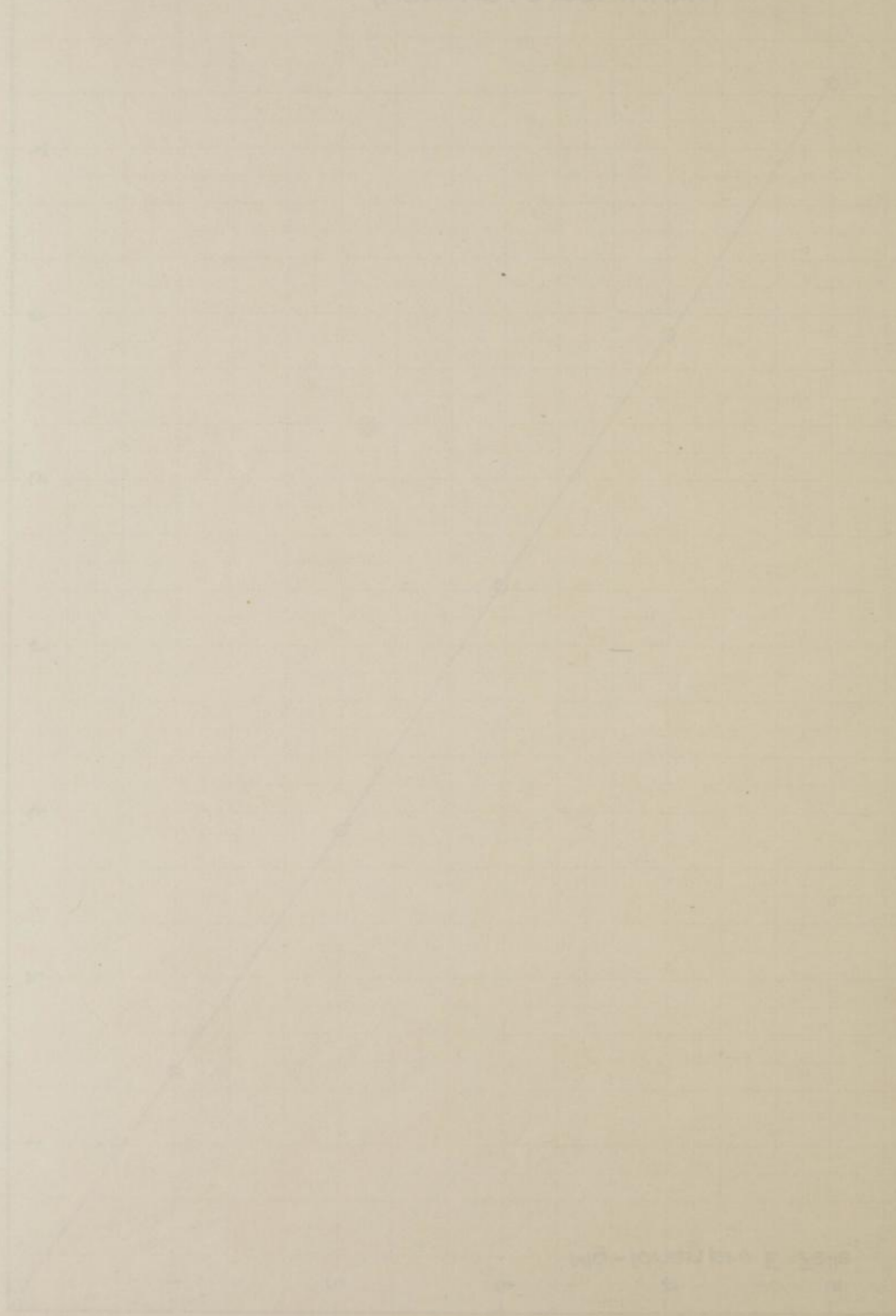


Abb. 39

Zusammenhang zwischen Gew % Mg
und Mg - Ionen pro E-Zelle
(nichtlineare Funktion)



Zusammenhang zwischen σ_{Mg} und Mg^2+ -Ionen pro Zelle (Tritationsfunktion)



9.5 Die Ausführung der magnetischen Messungen (1)

9.51 Das Prinzip der Messungen

Als Prinzip der Messungen ferromagnetischer Substanzen dient das Beobachten der Kraft k , die ein Feld der Inhomogenität $\frac{\partial H}{\partial x}$ auf einen Körper mit dem Moment M im Vakuum ausübt. Es besteht demnach die Beziehung

$$k = M \frac{\partial H}{\partial x} \quad (22)$$

Da ein Kubikcentimeter eines Körpers der Suszeptibilität κ im Felde H das Moment $\kappa \cdot H$ annimmt, so geht für ein kleines Volumen $d v$ die Beziehung (22) in die Gleichung

$$d k = \kappa H \frac{\partial H}{\partial x} d v \quad (23)$$

über.

dk ist die Kraft, die auf einen kleinen Körper ausgeübt wird, der sich in einem inhomogenen Magnetfeld befindet. Unter "klein" versteht man, daß sich der Absolutbetrag von H innerhalb des Gebietes, welches von dem Körper eingenommen wird, relativ nur wenig ändert. Die Probe muß sich also auf ihrem maximalen Verschiebungsweg innerhalb eines konstanten Feldgradienten bewegen.

Es darf also die Differentialgleichung (23) in ihrer ursprünglichen Form Anwendung finden. Eine *conditio sine qua non* hierfür ist die präzise Stellung des Probekörpers immer an der gleichen Stelle im Magnetfeld.

Es wurden Relativmessungen durchgeführt, d. h. es wurde die an einer bestimmten Stelle des Feldes auf den Probekörper ausgeübte Kraft mit der Kraft verglichen, welche auf einen Körper bekannter Suszeptibilität ausgeübt wird.

9.511 Die Berechnung der spezifischen Sättigungsmagnetisierung (Gauß $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

Ist die Kraft k_u die auf $v_u \text{ cm}^3$ des zu untersuchenden Probezylinders der unbekanntenen Suszeptibilität κ_u ausgeübt wird und k_b die Kraft, die auf $v_b \text{ cm}^3$ der Bezugssubstanz mit der bekannten Suszeptibilität κ_b wirkt, so gilt im Vakuum

(1) W. Klemm, Magnetochemie (1936)
P. W. Selwood, Magnetochemistry (1956)

$$\frac{k_u}{k_b} = \frac{v_u \cdot \mathcal{H}_u}{v_b \cdot \mathcal{H}_b} \quad (24)$$

Will man die Grammsuszeptibilität χ_g benutzen, so treten an die Stelle von v_u und v_b die Größen m_u und m_b , welche die Gramme der unbekanntes bzw. Versuchssubstanz bedeuten. Bekanntlich ergibt sich χ_g aus \mathcal{H} dadurch, daß man \mathcal{H} durch das entsprechende spez. Gewicht dividiert.

Durch die entsprechenden Substitutionen ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{k_u}{k_b} = \frac{m_u \cdot \chi_{g_u}}{m_b \cdot \chi_{g_b}} \quad (25)$$

Der Zusammenhang zwischen der spez. Sättigungsmagnetisierung σ und der Grammsuszeptibilität χ_g ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\sigma = \chi_g \cdot H \quad (26)$$

Da sowohl die Bezugs- als auch die Probesubstanz bei gleicher Feldstärke gemessen werden und man für $\chi_g = \frac{\sigma}{H}$ setzen kann, fällt H heraus und man erhält:

$$\frac{k_u}{k_b} = \frac{m_u \sigma_u}{m_b \sigma_b} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_u = \frac{m_b \sigma_b k_u}{m_u k_b} \quad (27)$$

Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur $T = 293^\circ \text{K}$ ausgeführt. Als Bezugssubstanz diente Elektrolytnickel (1), für welches eine spezifische Sättigungsmagnetisierung von $\sigma = 55,5 \pm 1 \text{ Gauß} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (2) angenommen wurde.

9.512 Die Umrechnung der Sättigungsmagnetisierung in paramagnetische Magneton-Zahlen (3)

Nach STONER (4) können für ferromagnetische Substanzen die paramagnetischen Magnetonzahlen aus der spez. Magnetisierung σ (d. h. dem magnetischen Moment pro Einheitsmasse) bestimmt werden.

(1) Genaue Analyse des Elektrolytnickels siehe analytischer Teil der Arbeit.

(2) P. W. Selwood, Magnetochemistry (1956) 38, 288

(3)

(4) E. C. Stoner, Proc. Leeds, Phil., Lit. Sci. Soc. Sect. 3 (1938) 457

Man muß dazu bei verschiedenen Temperaturen und Feldstärken T_1, T_2 etc. und H_1, H_2 etc. Messungen durchführen. Es muß die Temperaturabhängigkeit der spez. Magnetisierung bei jeweils einer bestimmten Feldstärke aufgenommen werden.

Extrapoliert man die erhaltenen Kurven auf $T = 0^\circ \text{ k}$, so erhält man eine Reihe von Werten $\sigma_0 H_1 / \sigma_0 H_2 \dots \dots$

Diese Werte trägt man gegen die reziproke Feldstärke auf und extrapoliert auf den Wert $1/H = 0$ (d. h. auf unendlich hohe Feldstärke). Man erhält auf diese Weise die spezifische Magnetisierung für $T = 0^\circ \text{ k}$ und $H = \infty$.

Aus diesem Wert kann man das magnetische Moment pro Formeleinheit bzw. pro Kation Fe^{3+} (für diesen speziellen Fall) berechnen.

Man erhält die Zahl der Bohrmagnetonen pro Kation Fe^{3+} , indem man den Wert der spezifischen Sättigungsmagnetisierung $\sigma_{0,\infty}$ mit dem Formelgewicht multipliziert und das Produkt durch die Einheitsgröße des BOHR'schen Magnetons, die AVOGADRO'sche Konstante (LOSCHMIDT'sche Zahl) und die Anzahl von Fe^{3+} -Ionen pro Formelgewicht dividiert.

$$\mu_B = \frac{\sigma_{0,\infty} \cdot \text{Formelgewicht}}{9,27 \cdot 10^{-21} \cdot 6,025 \cdot 10^{23} \cdot \text{Anzahl Fe}^{3+}} \quad (28)$$

9.513 Die Bestimmung der magnetischen Werte bei Zimmertemperatur (293° k)

Mit den zur Verfügung stehenden magnetischen Meßeinrichtungen war es nur möglich, Messungen bei Zimmertemperatur auszuführen. Die Möglichkeit der graphischen Ermittlung von $\sigma_{0,\infty}$ ist aus diesen Messungen nicht gegeben. (Eine Benutzung von Meßwerten, die zwischen Zimmertemperatur und der Curietemperatur liegen, für das Extrapolieren gegen $T = 0$ würde zu große Ungenauigkeiten einschließen.)

Alle magnetischen Meßwerte beziehen sich also auf eine Temperatur von $T = 293^\circ \text{ k}$.

9.52 Die zur Verfügung stehenden magnetischen Meßeinrichtungen
Die Meßeinrichtungen des geomagnetischen Institutes der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Potsdam, ist mit einem Permanentmagneten bestückt und schließt somit die Aufnahme einer Feldstärkeabhängigkeit aus.

Die magnetische Waage des VEB Geophysik, Leipzig, besitzt zwar einen kontinuierlich regelbaren Elektromagneten, aber durch die fehlende Stabilisierung waren nur relativ grobe Messungen möglich.

Eine Gegenüberstellung der Werte, die an gleichen Proben mit beiden Meßeinrichtungen erhalten wurden, ergibt weitgehende Übereinstimmung.

Alle magnetischen Meßwerte wurden in Potsdam bei einer Feldstärke von ca. 8500 Oe und in Leipzig bei einer Feldstärke von ca. 10000 Oe bestimmt.

9.521 Die Beschreibung der Potsdamer Meßeinrichtung (1)

Zurückgehend auf die Arbeiten von RATHENAU und SNOEK (2) über magnetische Meßeinrichtungen mit horizontaler Aufhängung wurde von BRACKMANN (3) eine magnetische Waage benutzt, die F. FRÖLICH (4) in der Weise modifiziert, daß er die Fadenaufhängung durch Luftlagerung ersetzte. Auslenkungen der Probe werden elektrodynamisch kompensiert, d. h. die Probe ist immer lokalisiert. Die Abb. 40 zeigt die Meßeinrichtung. Das Feld wird von zwei Permanentmagneten erzeugt. Die Feldstärke beträgt 8500 Oe. Der Feldgradient beträgt 1625 Oe cm^{-1} . Die Proben werden in Silbertiegelchen gegeben, die durch Zusammenkneifen der oberen Ränder geschlossen werden. Das maximale Probengewicht beträgt $\sim 17 \text{ mg}$.

Durch eine Heizvorrichtung sind thermomagnetische Untersuchungen möglich.

-
- (1) Herrn Dr. Dr. Frölich sei für die Unterstützung bei den magnetischen Messungen bestens gedankt. Die magnetische Waage steht im geomagnetischen Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Potsdam, Direktor Prof. Dr. Fanselau.
(2) G. W. Rathenau, I. L. Snoek, Philips Research Rept. 1 (1946) 239
(3) Brackmann, Siemens Zeitschrift, H. 9 (1954) 399 - 404
F. Frölich, zur Verfahrenstechnik von Untersuchungen des Eruptivgesteinsmagnetismus
Gerlands Beiträge Geophysik, Geophysik und Aeronomie Bd. III
(4) F. Frölich, l. c.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

9.52
BRIB
angp
recht
inter
leipi
leim
stren
hinter
tisch
tr
nut
Das m
errei
(1) D
de
de
(2) G
(3) M
m
23

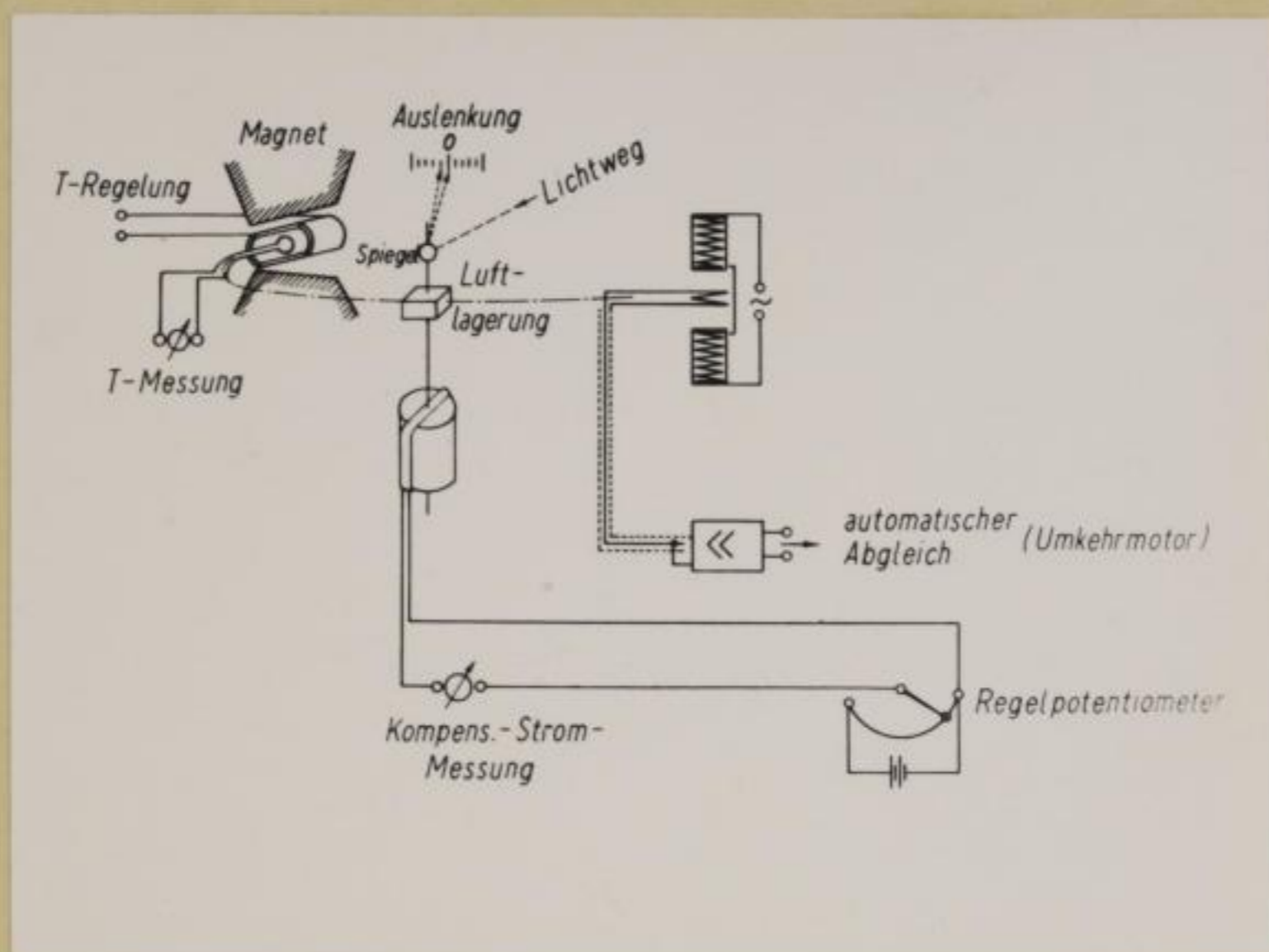


Abb. 40

Schema der magnetischen Waage in Potsdam

9.522 Die Beschreibung der Leipziger Meßeinrichtung (1) BEISZWENGER und WACHTEL (2) haben 1935 erstmalig ein Meßsystem angegeben mit dem ferromagnetische Substanzen durch ein senkrecht stehendes Pendel, welches auf Schneiden gelagert ist, untersucht werden können. Eine solche Pendelwaage stand in Leipzig zur Verfügung (3). Auch bei dieser Waage werden die Auslenkungen elektrodynamisch kompensiert, so daß die Probe immer streng lokalisiert ist. Zur Probeaufnahme dient ein Tiegel aus Sinterkorund mit Deckel, um ein Herausziehen stark ferromagnetischer Substanzen zu verhindern. Das Volumen des Tiegels beträgt ca. $0,1 \text{ cm}^3$. Maximal wurden Probenmengen von $\sim 60 \text{ mg}$ benutzt.

Das magnetische Feld wird von einem Elektromagnet erregt und erreichte eine Maximalstärke von ca. 10000 Oersted.

- (1) Dem Direktor des Instituts für geophysikalische Erkundung der Universität Leipzig, Herrn Prof. Dr. Lauterbach, sei für die Erlaubnis zur Benutzung der Waage auch an dieser Stelle bestens gedankt.
- (2) Beißwenger und Wachtel, Z. Metallkunde 46 (1955) H. 7
- (3) Michael, Weinert und Berger, Versuche mit einer magnetischen Waage, Kolloquium im Institut für geophysikalische Erkundung, Universität Leipzig, 1960

Die Tab
atron u
er
er (de
agpeti
urch d
asse V

Die Abb

Da

In der
Nicht
Probet
Nächst

Die Tabelle 37 gibt den Zusammenhang zwischen Magnetisierungsstrom und erregter Feldstärke.

Der Feldgradient betrug 900 Oersted/cm. Ein bifilar gewickelter Ofen erlaubt die Messung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung zur Bestimmung des Curie-Punktes.

Durch die Einfachheit des Aufbaues hat die Meßeinrichtung gewisse Vorzüge gegenüber den horizontalen Pendelwaagen.

Tabelle 37

Die Abhängigkeit des magnetischen Feldes vom Magnetisierungsstrom

Magnetisierungsstrom (A)	Feldstärke (Oe)
3	2000
4	2750
5	3610
6	4500
7	5380
8	6300
9	7000
10	7500
11	7920
12	8300
13	8650
14	9000
15	9200
16	9500
17	9780
18	10000

In der folgenden Abb. 41 ist eine Skizze des Pendels gezeigt. Nicht angegeben sind der Elektromagnet, in dessen Feld sich der Probetiegel befindet und der Permanentmagnet, in dessen Feld die Rückstellspule schwingt.

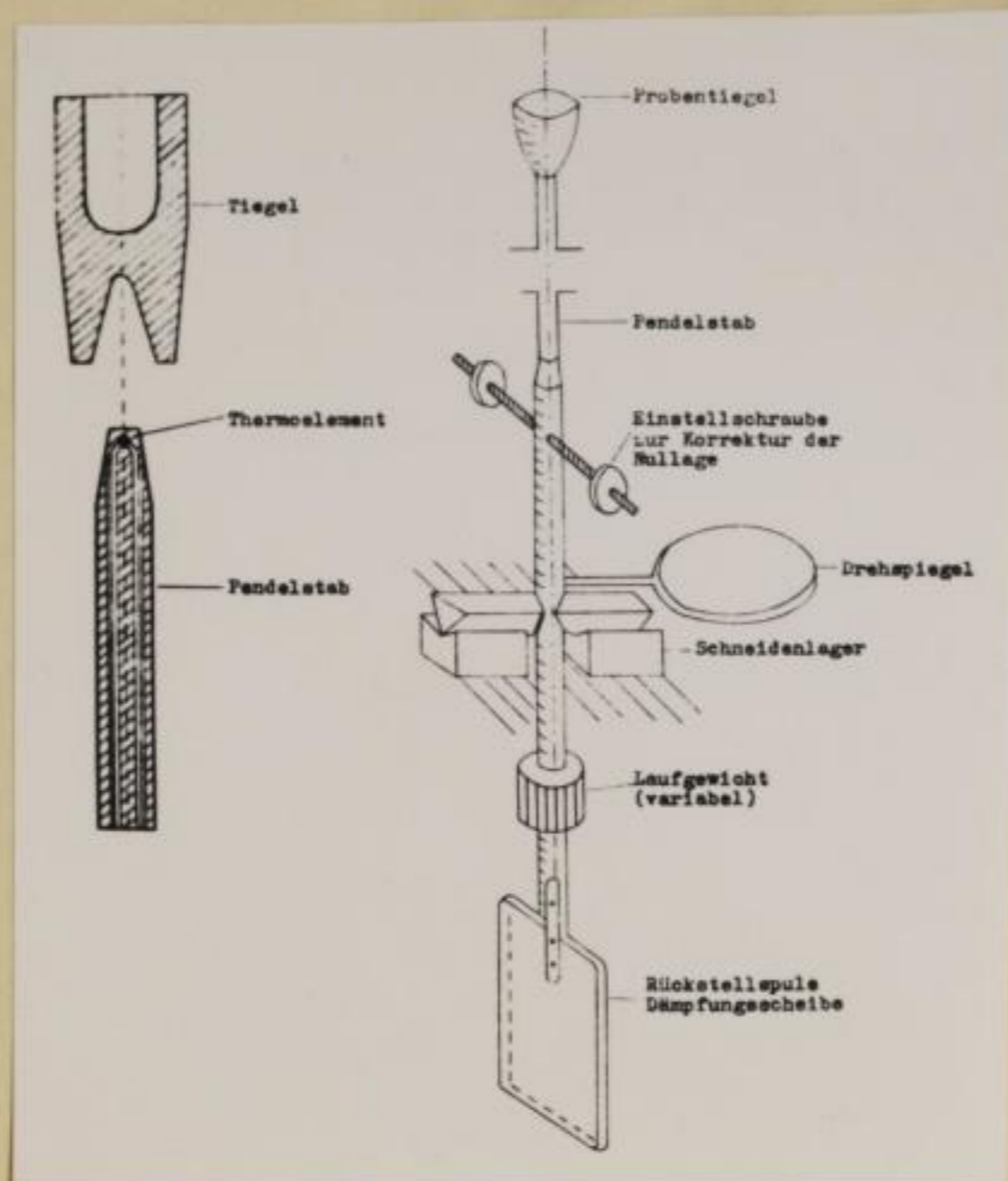


Abb. 41

Schema der magnetischen Meßeinrichtung in Leipzig

9.53 Der Entmagnetisierungsfaktor (1)

Wie bereits erwähnt, kamen nur geringe Substanzmengen (Potsdam ~ 17 mg, Leipzig ~ 60 mg) zur Anwendung. Hierdurch erreicht man homogene Temperaturen und Felder innerhalb des Tiegels. Eine spezielle Probenform entfällt, d. h. es können auch polykristalline Substanzen unter gewissen Bedingungen (Entmagnetisierungsfaktor) vermessen werden.

Durch die Form der Teilchen wird bei polykristallinem Material eine starke Selbstentmagnetisierung bewirkt. Magnetische Sättigung wird in solchen Fällen mehr oder weniger schwer erreicht.

Die hierbei in Rechnung zu setzende Größe heißt Entmagnetisierungsfaktor N . Von Seiten des Magnetfeldes aus betrachtet, kann man sagen, das auf den Probekörper wirklich einwirkende Feld H ist kleiner als das Feld H_{Sp} der Spule ohne Probekörper und zwar um einen Betrag, welcher der Magnetisierungsintensität I des Probekörpers unter der Versuchsbedingung proportional ist.

(1) F. Stäblein, K. Schröter, Z. anorg. allgem. Chemie 174 (1928) 193 - 215

W. Klemm, Magnetochemie (1936) 377

$$H = H_{Sp} - NI \quad (29)$$

- H = das auf den Probekörper wirklich einwirkende Feld
H_{Sp} = Feld der Spule
N = Entmagnetisierungsfaktor
I = Magnetisierungsintensität ($\frac{\text{Moment}}{\text{Volumen}}$)

Der Entmagnetisierungsfaktor N hängt nur von der geometrischen Gestalt des Probekörpers ab.

Durch Umformung obiger Beziehung (29) erhält man

$$H_{Sp} - H = NI \quad (30)$$

Es ist plausibel, daß die Differenz zwischen dem unverzerrten Feld H_{Sp} und dem wahren Feld H der Magnetisierungsintensität I proportional ist.

I ist nun im Gebiet höherer Feldstärken nahezu konstant, d. h. bei sehr großen Feldstärken macht die Feldverzerrung prozentual weniger aus als bei niedrigen Feldstärken.

Für polykristallines Material kann man daraus ableiten:

Die I-Werte können bei sehr hohen Feldstärken mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden, und damit ergibt sich der Wert für die Sättigungsmagnetisierung. Mit den benutzten Meßbedingungen, bei denen keine ringförmigen, homogenen Proben vorlagen, werden gescherte Werte erhalten. Die gescherten Werte liegen in jedem Falle tiefer als die ungescherten Werte. Die an den freien Enden der Teilchen auftretenden Pole bilden nämlich das Gegenfeld der Entmagnetisierung.

9.54 Die Messungen

9.541 Aufnahme der Feldstärkeabhängigkeit

Aus dem eben Gesagten geht eindeutig hervor, daß vor allen Messungen die darauf zielten, die spezifische Sättigungsmagnetisierung zu bestimmen, bewiesen werden mußte, ob die zur Verfügung stehenden Felder genügend stark waren, um eine Sättigung zu erreichen.

Aus den Tabellen 38 und 39 und den Abbildungen 42 und 43 ist die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke zu erkennen. Das Sättigungsgebiet ist mit guter Annäherung erreicht.

Tabelle 38

Zusammenstellung der Meßwerte zur Ermittlung der Feldstärkeabhängigkeit der Magnetisierung

Probe Gew.-% Lithium	Einwaage (g)	Magnetisierungsstrom (A)	Kompensationsstrom (mA)
0	0,0303	2	0,29
		4	0,67
		6	1,15
		8	1,53
		10	1,70
		12	1,93
		14	2,04
		16	2,10
		18	2,15
0,096	0,0314	2	0,42
		4	1,01
		6	1,71
		8	2,35
		10	2,68
		12	2,92
		14	3,04
		16	3,14
		18	3,22
0,109	0,0369	2	0,57
		4	1,23
		6	2,00
		8	2,65
		10	3,13
		12	3,38
		14	3,52
		16	3,64
		18	3,72
0,24	0,0321	2	0,56
		4	1,19
		6	1,90
		8	2,63
		10	3,04
		12	3,30
		14	3,48
		16	3,59
		18	3,68

Probe Gew.-% Lithium	Einwaage (g)	Magnetisierungsstrom (A)	Kompensationsstrom (mA)
0,57	0,0382	2	0,63
		4	1,34
		6	2,12
		8	2,89
		10	3,22
		12	3,53
		14	3,65
		16	3,76
		18	3,82
0,95	0,0308	2	0,64
		4	1,11
		6	1,86
		8	2,48
		10	2,79
		12	3,02
		14	3,19
		16	3,27
		18	3,32
1,05	0,0366	2	0,47
		4	1,10
		6	1,80
		8	2,50
		10	2,89
		12	3,16
		14	3,29
		16	3,39
		18	3,46
1,50	0,0370	2	0,60
		4	1,07
		6	1,73
		8	2,28
		10	2,69
		12	2,90
		14	3,11
		16	3,11
		18	3,17
18,5	3,19		
1,77	0,0378	2	0,45
		4	0,87
		6	1,37
		8	1,76
		10	2,02
		12	2,19
		14	2,30
		16	2,37
		18	2,40

Probe Gew.-% Lithium	Einwaage (g)	Magnetisierungsstrom (A)	Kompensationsstrom (mA)
2,52	0,0370	2	0,16
		4	0,48
		6	0,67
		8	0,93
		10	1,08
		12	1,15
		14	1,21
		16	1,25
		18	1,28

Tabelle 39

Zusammenstellung der Meßwerte zur Ermittlung der Feldstärke-
abhängigkeit der Magnetisierung

Probe Gew.-% Magnesium	Einwaage (g)	Magnetisierungsstrom (A)	Kompensationsstrom (ma)
1,39	0,0344	2	0,48
		4	1,25
		6	1,90
		8	2,62
		10	3,08
		12	3,28
		14	3,47
		16	3,55
		18	3,63
2,73	0,0325	2	0,47
		4	1,28
		6	2,00
		8	2,68
		10	3,01
		12	3,23
		14	3,38
		16	3,48
		18	3,55
Carbonyl- Nickelpulver Apolda	0,0051	2	0,05
		4	0,16
		6	0,26
		8	0,32
		10	0,37
		12	0,40
		14	0,41
		16	0,43
18	0,43		

Tabelle 1
 Einwirkung von ...
 (a) ...
 (b) ...
 (c) ...

Tabelle 2
 Einwirkung von ...
 (a) ...
 (b) ...
 (c) ...

Tabelle 3
 Einwirkung von ...
 (a) ...
 (b) ...
 (c) ...

Tabelle 4
 Einwirkung von ...
 (a) ...
 (b) ...
 (c) ...

Tabelle 5
 Einwirkung von ...
 (a) ...
 (b) ...
 (c) ...

Adressenverzeichnis (m. A.)

Abb. 42,

J/H-Kurven der Lichtbogenoxide
Lithiumreihe

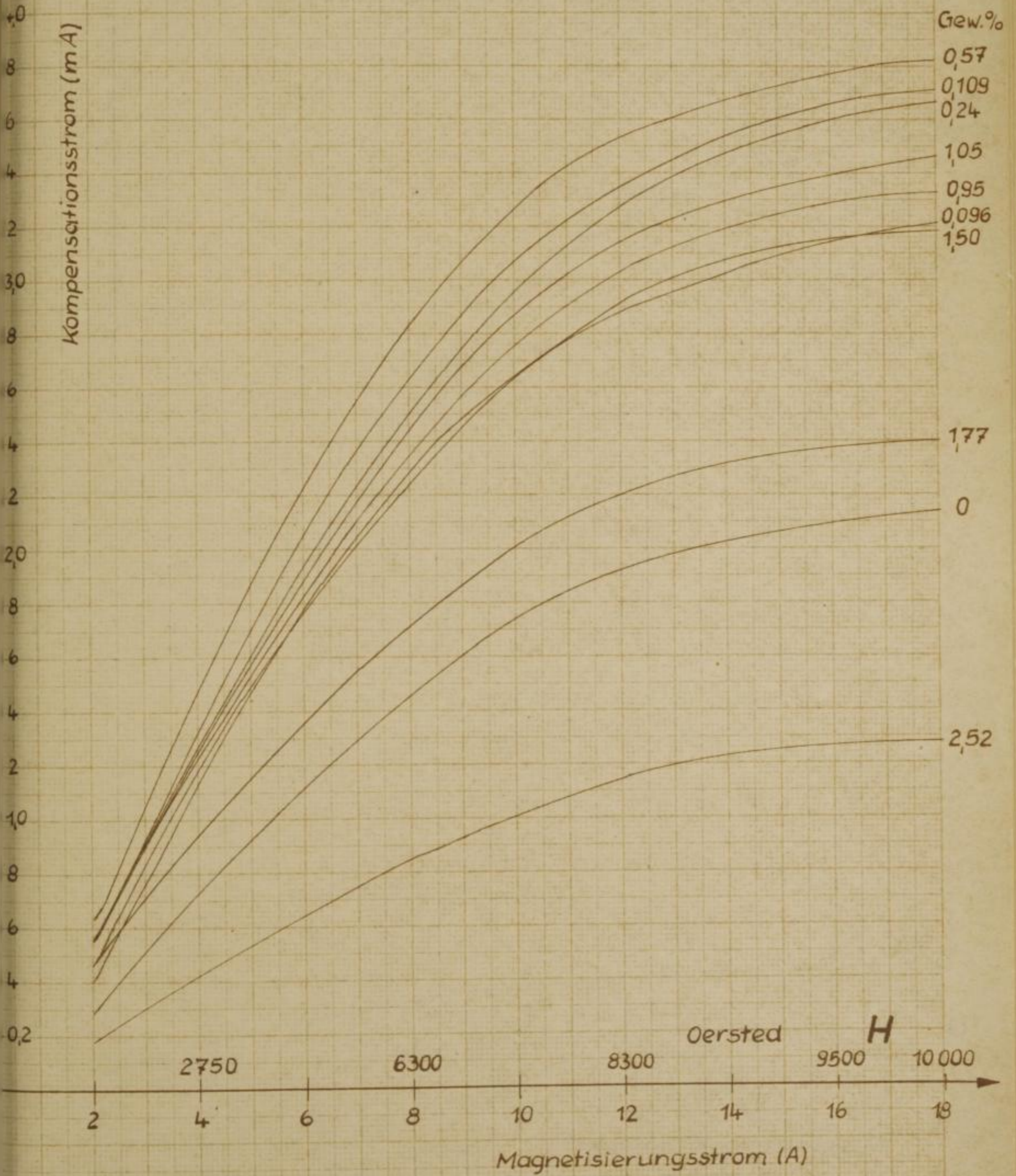


Abb. 12

Die Kurven der Lithoporen
Lithoporen

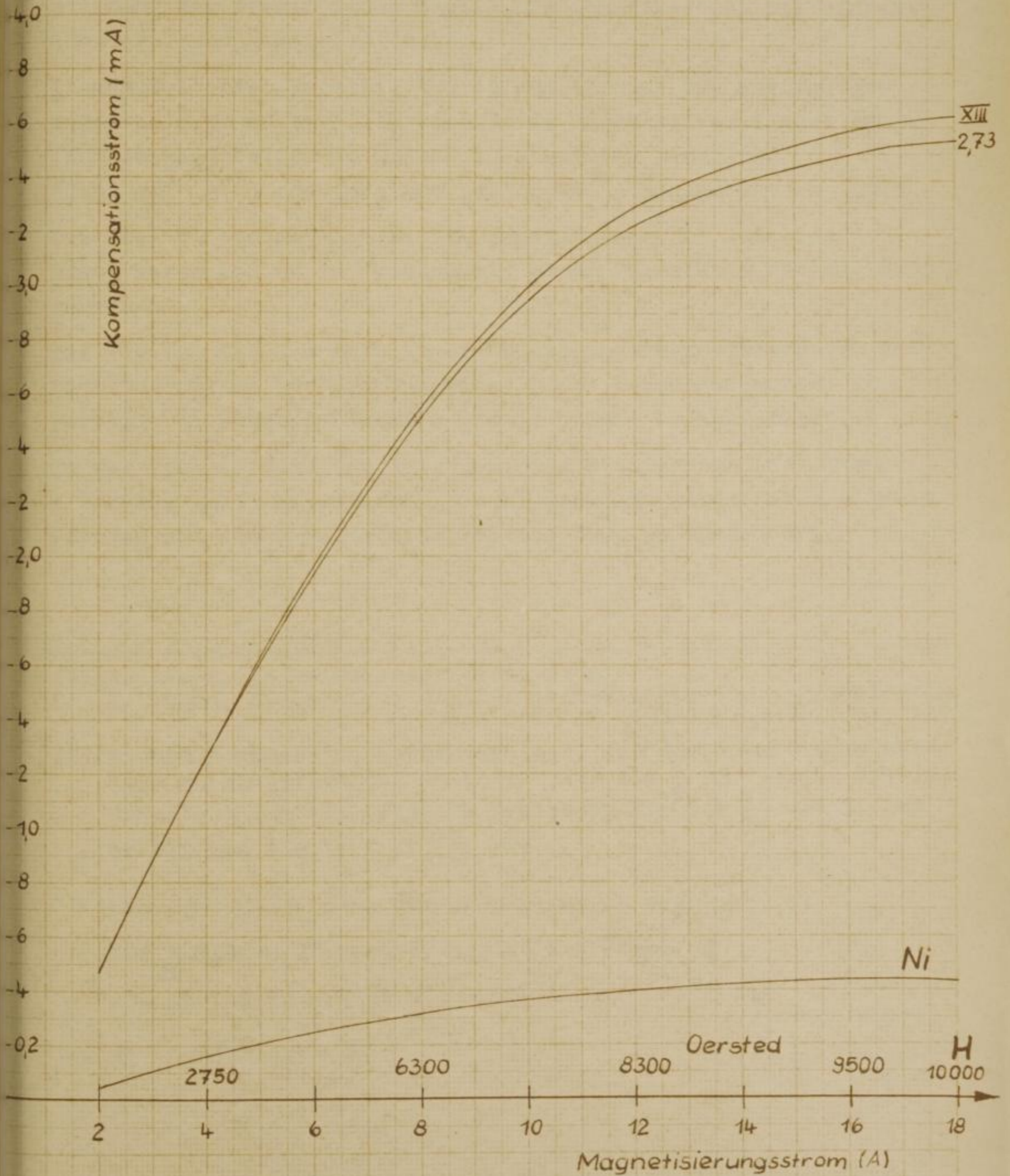


Lithoporen

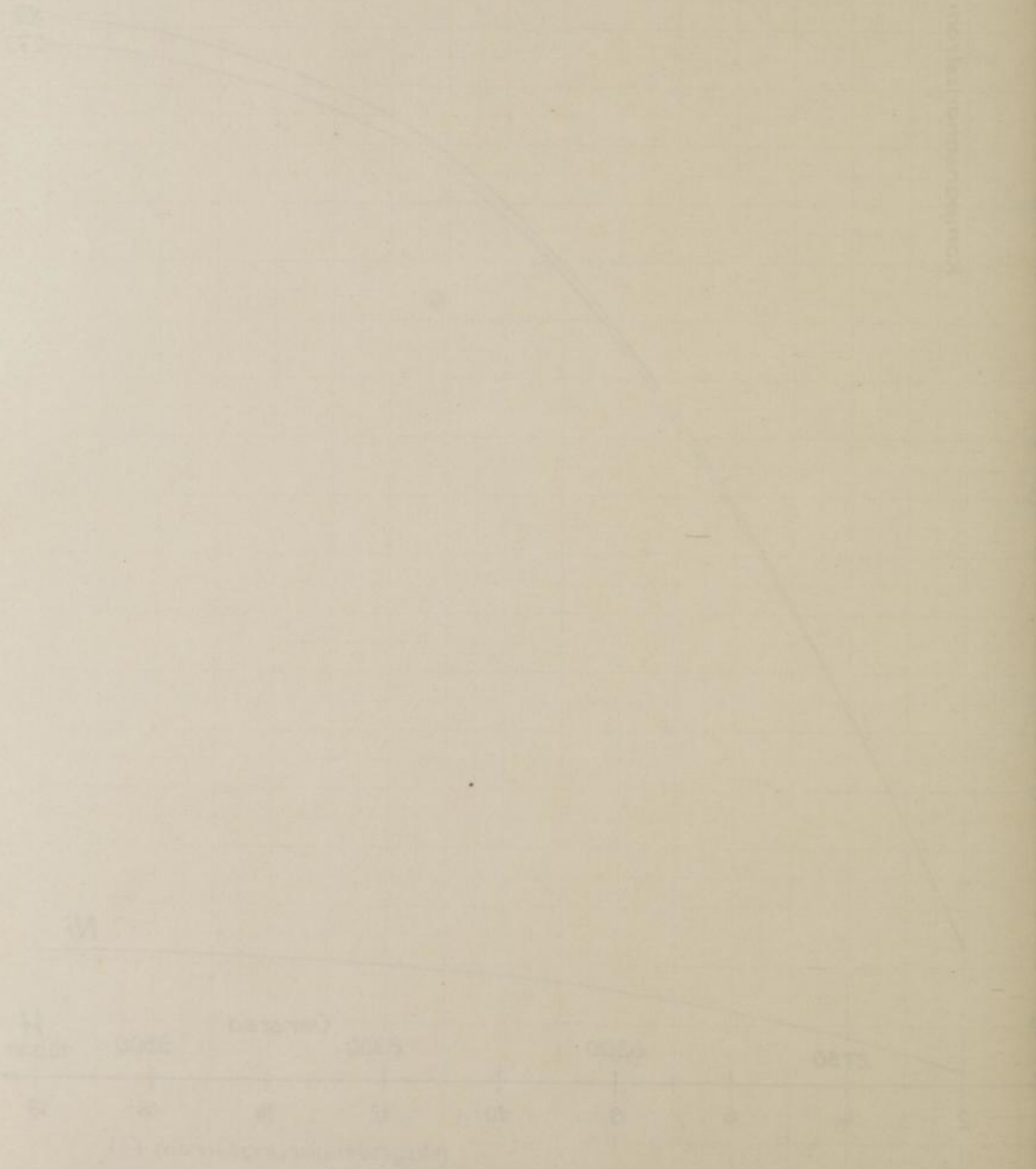
Kompositionstabelle (m A)

Abb. 43

J/H-Kurven der Lichtbogenoxide
Magnesiumreihe und Nickel



Magnesiumreihe und Nickel



3.542
 Die M
 mit
 stin
 chende
 In der
 magnet
 (Haupt
 Teil
 Die T
 Diese
 gese
 Die V
 Metall
 Teil
 In de
 runde
 Potu

(1) v
 (2) m
 t
 z
 A
 A

9.542 Die maximalen Feldstärken

Die maximalen Feldstärken des Potsdamer und Leipziger Meßgerätes unterscheiden sich um ca. 1500 Oe. Sie erlauben die Bestimmung der spezifischen Sättigungsmagnetisierung mit hinreichender Genauigkeit (1) (2).

In den folgenden Tabellen 40, 41 und 42 sind die Sättigungsmagnetisierungen der Lichtbogenoxide in relativen Einheiten (Kompensationsstrom in mA) und in absoluten Einheiten ($\text{Gauß cm}^3 \text{ g}^{-1}$) und (μ_B pro Kation Fe^{3+}) angegeben. $T = 293^\circ \text{K}$.

Die Tab. 40 enthält die Lichtbogenoxide der Lithiumreihe. Diese Werte wurden in Potsdam mit einer Feldstärke von ca. 8500 Oe gemessen.

Die Tab. 41 zeigt ebenfalls die Sättigungsmagnetisierungen der Lichtbogenoxide der Lithiumreihe. Diese Messungen wurden in Leipzig bei einer Feldstärke von ca. 10000 Oe ausgeführt.

In der Tab. 42 sind die Sättigungsmagnetisierungen der Magnesiumreihe zusammengestellt. Diese Messungen wurden ebenfalls in Potsdam bei einer Feldstärke von ca. 8500 Oe ausgeführt.

(1) W. Klemm, Magnetochemie (1936) 37 f
H. Lange, K. Mathieu, Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf XX (1938) Abhandl. 361, 239ff

(2) Es sei nochmals daraufhingewiesen, daß die spezifische Sättigungsmagnetisierung definiert ist als $\frac{I}{S}$ ($S = \text{spez. Gew.}$),
Erweitert man die bekannte Beziehung $k = I v \frac{\partial H}{\partial X}$ mit S , so erhält man $k S = I v \frac{\partial H}{\partial X} \frac{g}{\text{cm}^3}$.

Hieraus ergibt sich durch Umformung $k = \frac{I}{S} \frac{\partial H}{\partial X} g$

Für $\frac{I}{S}$ gleich σ gesetzt, ergibt: $k = \sigma \frac{\partial H}{\partial X} g$

Als Dimension ergibt sich: $\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

d. h. $\text{Gauß} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Tabelle 40

Zusammenstellung der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen der lithiumhaltigen Lichtbogenoxide

Lithiumgehalt Ionen pro E-Zelle	Gew.-%	Einwaage (mg)	Kompensationsstrom (mA)	σ pro E-Zelle Gauß cm ³ g ⁻¹	μ_B pro E-Zelle	μ_B pro Kation Fe(III)
0	0	13,55	16,95	41,22	12,57	0,59
0,038	0,015	13,70	20,14	48,44	14,76	0,69
0,089	0,035					
0,23	0,096	10,61	20,30	63,04	19,19	0,90
0,27	0,109					
0,27	0,11	11,90	21,80	60,36	18,37	0,87
0,56	0,23	13,63	26,30	63,56	19,32	0,91
0,58	0,24	6,55	13,40	67,41	20,48	0,97
1,37	0,57	11,27	21,41	62,56	18,90	0,91
1,77	0,74	11,05	19,91	59,37	17,89	0,86
1,98	0,83	12,95	24,01	61,09	18,38	0,89
2,28	0,95	10,45	22,39	58,55	17,55	0,86
2,52	1,05	12,60	22,39	58,55	17,15	0,84
3,90	1,56 +)	8,78	16,72	66,52	19,77	0,95
3,80	1,50	13,20	21,15	52,79	15,69	0,76
4,21	1,77	17,28	20,21	38,54	11,09	0,56
5,92	2,52	12,67	9,62	25,14	7,36	0,38
16,00	7,32 ++)	12,05	0,14	0,04		
Carbonylnickelpulver (Apolda)		9,24	15,41	55,5 +++)		

+) Diese Probe ist Lithiumferrit (LiFe_5O_8), durch Sintern hergestellt.

++) Diese Probe ist Lithiumferrit (LiFeO_2), durch Sintern hergestellt.

+++) Dieser Wert wurde entnommen aus P. W. Selwood, Magnetochemistry (1956) 38.

Tabelle 10
 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen
 über die Verwitterung von Gesteinen

Gestein	Art	Verwitterungsgrad (%)		Anmerkung
		1900	1910	
Granit	1	15,2	18,5	...
	2	12,8	16,1	
Gneis	3	10,5	13,2	...
	4	8,7	11,4	
Schieferung	5	7,3	9,1	...
	6	6,1	7,8	
Kalkstein	7	18,9	22,3	...
	8	16,4	19,7	
Sandstein	9	11,2	14,6	...
	10	9,8	12,9	
Tonstein	11	5,4	7,2	...
	12	4,1	5,6	
Basalt	13	13,7	17,1	...
	14	11,9	15,3	
Diabas	15	10,1	13,5	...
	16	8,6	11,9	
Schiefer	17	7,8	10,2	...
	18	6,5	8,9	
Marmor	19	14,3	17,7	...
	20	12,6	16,0	
Konglomerat	21	9,4	12,8	...
	22	8,1	11,5	
Schieferung	23	6,9	9,3	...
	24	5,7	8,1	
Gneis	25	11,5	14,9	...
	26	10,2	13,6	
Granit	27	13,1	16,5	...
	28	11,8	15,2	
Schieferung	29	8,3	11,7	...
	30	7,1	10,5	
Kalkstein	31	17,6	21,0	...
	32	15,9	19,3	
Sandstein	33	10,7	14,1	...
	34	9,4	12,8	
Tonstein	35	6,2	8,6	...
	36	5,0	7,4	
Basalt	37	12,5	15,9	...
	38	11,2	14,6	
Diabas	39	9,8	13,2	...
	40	8,5	11,9	
Schiefer	41	7,4	9,8	...
	42	6,2	8,6	
Marmor	43	13,8	17,2	...
	44	12,5	15,9	
Konglomerat	45	10,3	13,7	...
	46	9,0	12,4	
Schieferung	47	7,6	10,0	...
	48	6,4	8,8	
Gneis	49	11,0	14,4	...
	50	9,7	13,1	
Granit	51	12,9	16,3	...
	52	11,6	15,0	
Schieferung	53	8,5	11,9	...
	54	7,3	10,7	
Kalkstein	55	18,1	21,5	...
	56	16,8	20,2	
Sandstein	57	10,9	14,3	...
	58	9,6	13,0	
Tonstein	59	6,0	8,4	...
	60	4,8	7,2	
Basalt	61	13,4	16,8	...
	62	12,1	15,5	
Diabas	63	10,6	14,0	...
	64	9,3	12,7	
Schiefer	65	8,0	10,4	...
	66	6,8	9,2	
Marmor	67	14,1	17,5	...
	68	12,8	16,2	
Konglomerat	69	10,4	13,8	...
	70	9,1	12,5	
Schieferung	71	7,7	10,1	...
	72	6,5	8,9	
Gneis	73	11,3	14,7	...
	74	10,0	13,4	
Granit	75	13,2	16,6	...
	76	11,9	15,3	
Schieferung	77	8,7	11,1	...
	78	7,5	9,9	
Kalkstein	79	17,9	21,3	...
	80	16,6	20,0	
Sandstein	81	11,1	14,5	...
	82	9,8	13,2	
Tonstein	83	6,3	8,7	...
	84	5,1	7,5	
Basalt	85	13,6	17,0	...
	86	12,3	15,7	
Diabas	87	10,8	14,2	...
	88	9,5	12,9	
Schiefer	89	8,2	10,6	...
	90	7,0	9,4	
Marmor	91	14,4	17,8	...
	92	13,1	16,5	
Konglomerat	93	10,5	13,9	...
	94	9,2	12,6	
Schieferung	95	7,9	10,3	...
	96	6,7	9,1	
Gneis	97	11,7	15,1	...
	98	10,4	13,8	
Granit	99	13,5	16,9	...
	100	12,2	15,6	

Bergakademie
 - Bucherei -
 Freiberg i. Sa.

0
 0,23
 0,77
 0,77
 0,98
 1,37
 1,98
 2,57
 3,80
 4,21
 5,92
 16,00
 Carbon
 pulver
 +) 21
 38
 +)

Tabelle 41

Zusammenstellung der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen
der lithiumhaltigen Lichtbogenoxide

Lithiumgehalt Ionen pro E-Zelle	Gew.-%	Einwaage (mg)	Kompensations- strom (mA)	σ pro E-Zelle Gauß cm ³ g ⁻¹
0	0	30,3	215,0	46,7
0,23	0,096	31,4	321,5	67,2
0,27	0,109	36,9	371,5	66,1
0,27	0,11	32,7	335,0	67,3
0,58	0,24	32,1	367,5	75,2
1,37	0,57	38,2	382,0	65,8
1,98	0,83	30,8	331,5	70,6
2,52	1,05	36,6	346,0	62,1
3,80	1,50	37,0	319,0	56,8
4,21	1,77	37,8	240,0	41,8
5,92	2,52	30,7	127,5	27,2
16,00	7,32 +)	58,7	8,2	0,09
Carbonylnickel- pulver (Apolda)		5,14	43,4	55,5 ++)

+) Diese Probe ist Lithiumferrit (LiFeO_2), durch Sintern hergestellt.

++) Dieser Wert ist der Literatur entnommen (siehe Tab. 40).

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Second line of faint, illegible text.

Third line of faint, illegible text.

Fourth line of faint, illegible text.

Fifth line of faint, illegible text.

Sixth line of faint, illegible text.

Seventh line of faint, illegible text.

Eighth line of faint, illegible text.

Ninth line of faint, illegible text.

Tenth line of faint, illegible text.

Eleventh line of faint, illegible text.

Twelfth line of faint, illegible text.

Thirteenth line of faint, illegible text.

Fourteenth line of faint, illegible text.

Fifteenth line of faint, illegible text.

Fragment of text from the adjacent page, including numbers and words like 'Die', '100', 'Potsdam', 'Stille', 'Berg', 'Freiberg'.

Tabelle 42

Zusammenstellung der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen der magnesiumhaltigen Lichtbogenoxide

Magnesiumgehalt Ionen pro E-Zelle	Gew.-%	Einwaage (mg)	Kompensationsstrom (mA)	σ pro E-Zelle Gauß cm ³ g ⁻¹	μ_B pro E-Zelle	μ_B pro Kation Fe(III)
0,12	0,18	4,80	7,28	49,97	15,23	0,72
0,18	0,27	4,29	6,60	50,69	15,43	0,73
0,25	0,37	5,75	8,92	51,11	15,56	0,74
0,29	0,44	11,45	17,36	49,96	15,20	0,72
0,40	0,55	10,53	19,30	60,39	18,36	0,87
0,42	0,64	8,20	14,56	58,50	17,78	0,85
0,50	0,75	8,65	14,86 +)	56,60	17,19	0,82
0,55	0,82	9,95	17,76	58,81	17,86	0,85
0,61	0,91	10,02	19,00	61,37	18,63	0,89
0,94	1,39	6,20	11,75	62,44	18,90	0,91
0,94 ++)	1,39	34,40	363,00	69,50	21,03	1,02
1,17	1,75	8,65	18,00	68,56	20,72	1,01
1,32	1,95	11,75	23,80	66,74	20,15	0,99
1,64	2,41	5,20	10,50	66,53	20,04	0,99
1,86	2,73	5,30	11,00	74,60	22,43	1,07
1,86 ++)	2,73	32,50	355,00	71,70	21,55	1,03
5,38	8,02	12,02	20,65	56,61	16,55	0,93
7,89	11,91	13,97	21,23	50,07	8,95	0,56

+) Dieser Wert wurde bei einer Temperatur von 313° k gemessen.

++) Dieser Wert wurde durch Messung bei einer Feldstärke von 10000 Oe erhalten.

Die Abb. 44 gibt die graphische Darstellung der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen der Lithiumreihe der Leipziger und Potsdamer Messungen.

Die Abb. 44 a zeigt die in μ_B umgerechneten Werte und die theoretische Kurve. Die berechneten Werte wurden in Tab. 31 zusammengestellt.

Die Abb. 45 gibt die graphische Darstellung der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen der Magnesiumreihe, die aus den Potsdamer Messungen erhalten wurden.

Die Abb. 45 a zeigt wieder die in μ_B umgerechneten Werte und die theoretische Kurve. Die berechneten Werte wurden in Tab. 32 zusammengestellt.

Handwritten notes at the top of the right margin.

023

Fe₂O₃

rif

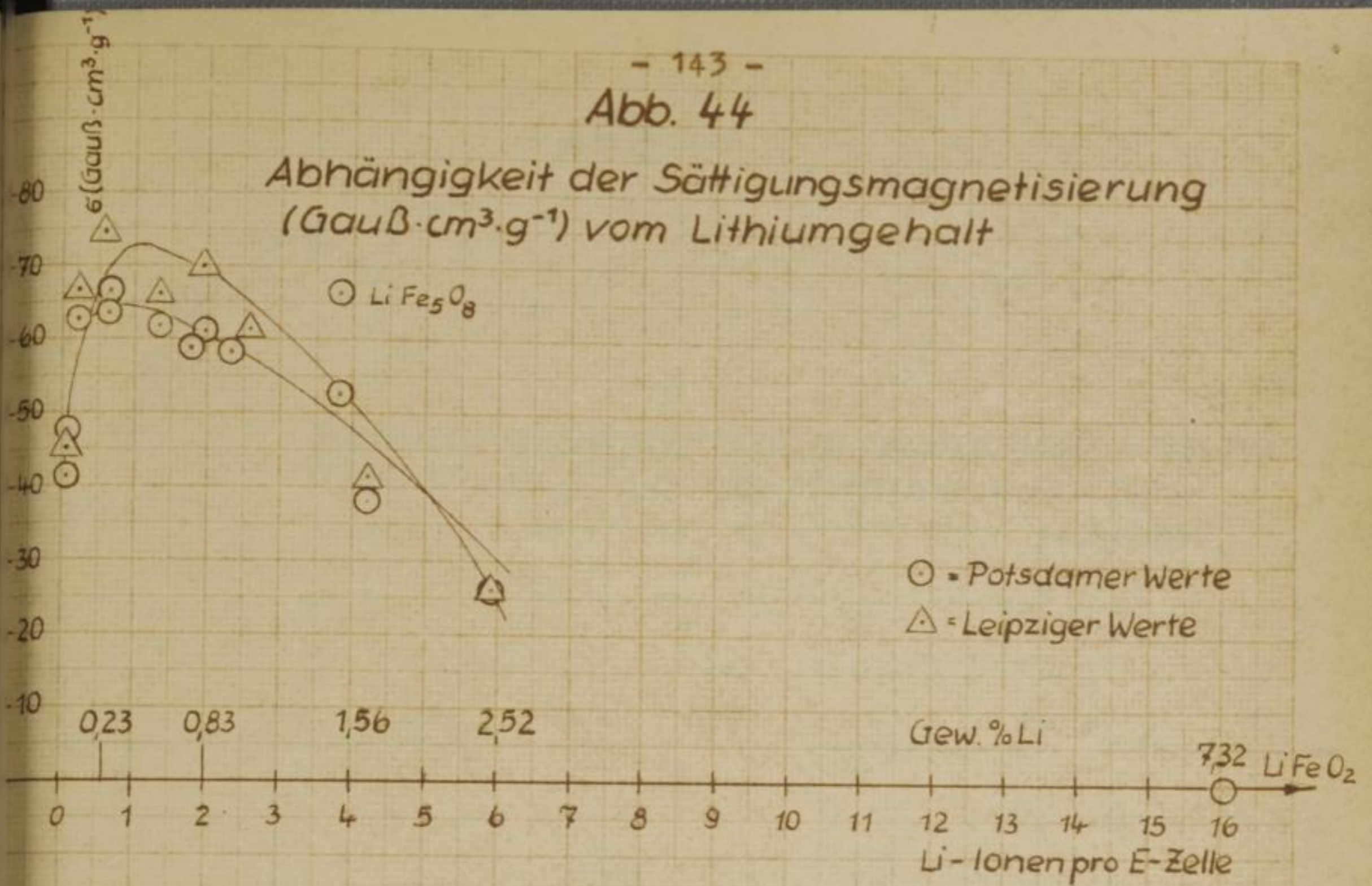
Handwritten symbol or mark.

Bohr-Massenerformel

023

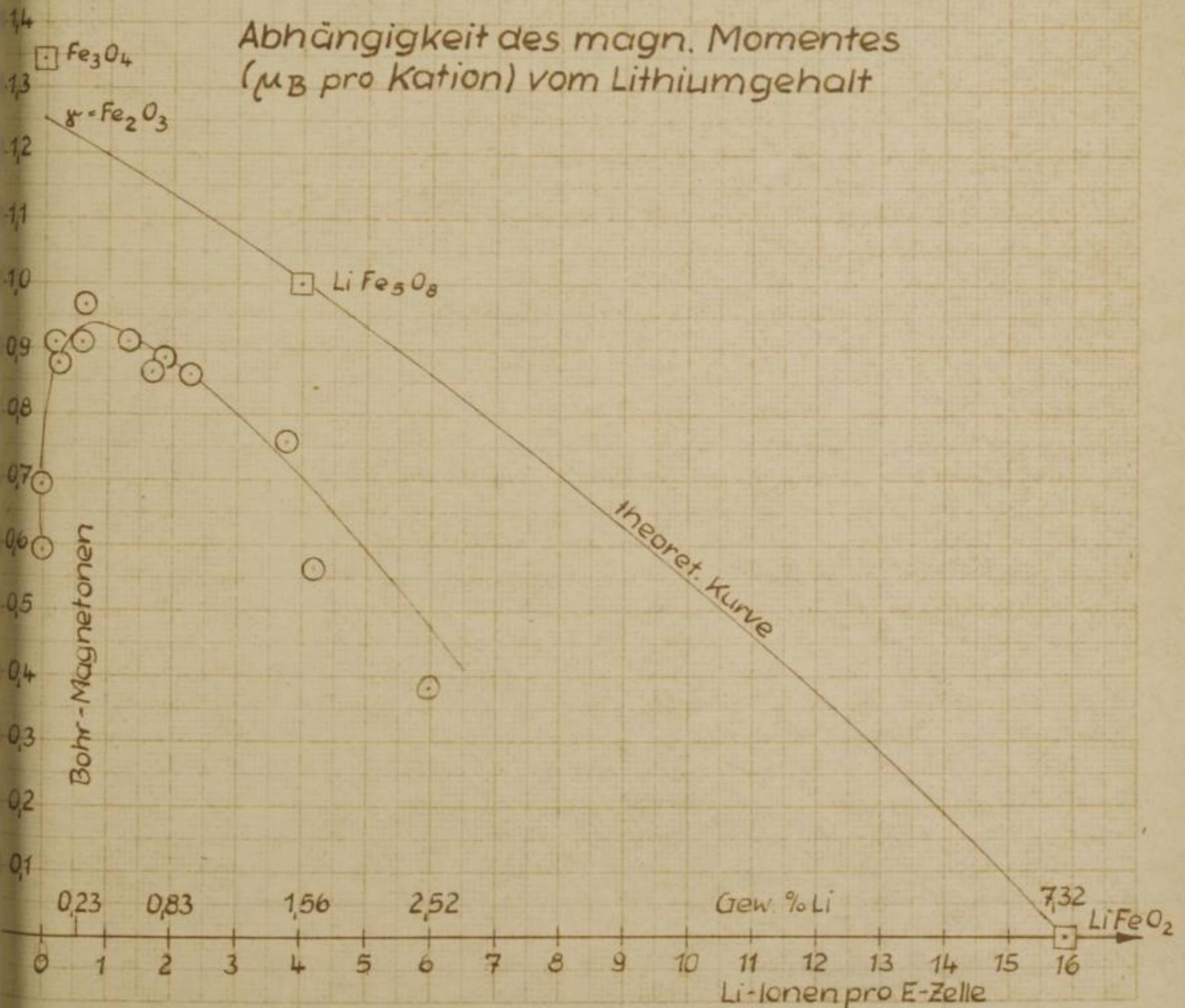
Abb. 44

Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung
(Gauß·cm³·g⁻¹) vom Lithiumgehalt

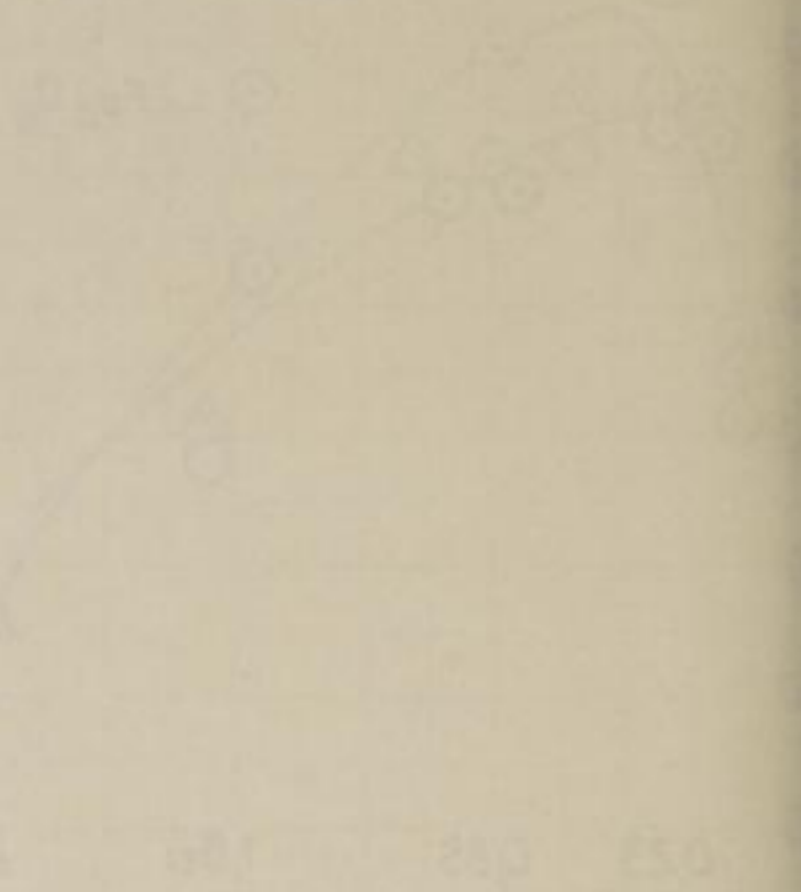


44a

Abhängigkeit des magn. Momentes
(μ_B pro Kation) vom Lithiumgehalt



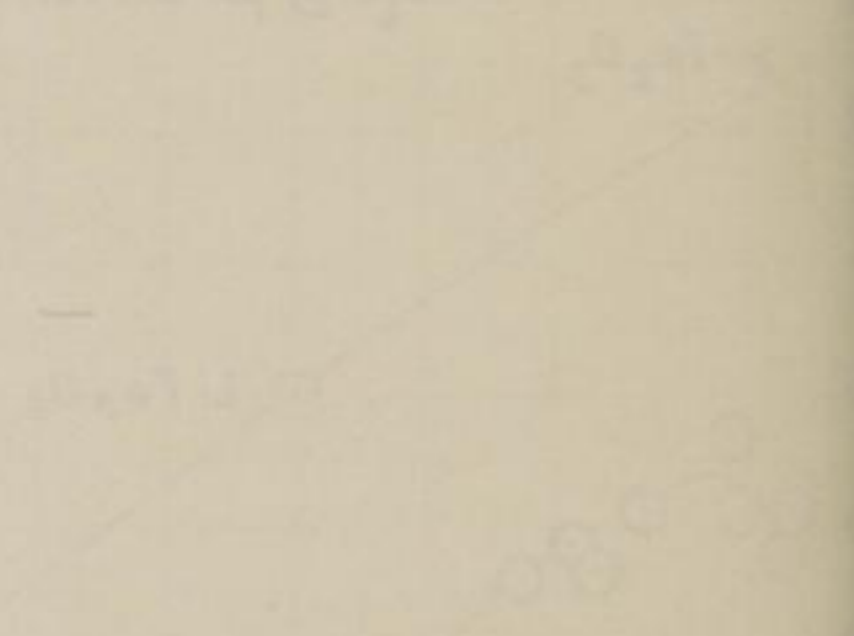
Abhängigkeit der Steigungsmomentenleistung
(Gleichung 1) vom Umlaufzeit



Ergebnisse der
Berechnungen

Umlaufzeit	Steigungsmomentenleistung
1	10
2	5
3	3.3
4	2.5
5	2
6	1.7
7	1.4
8	1.2
9	1.1
10	1

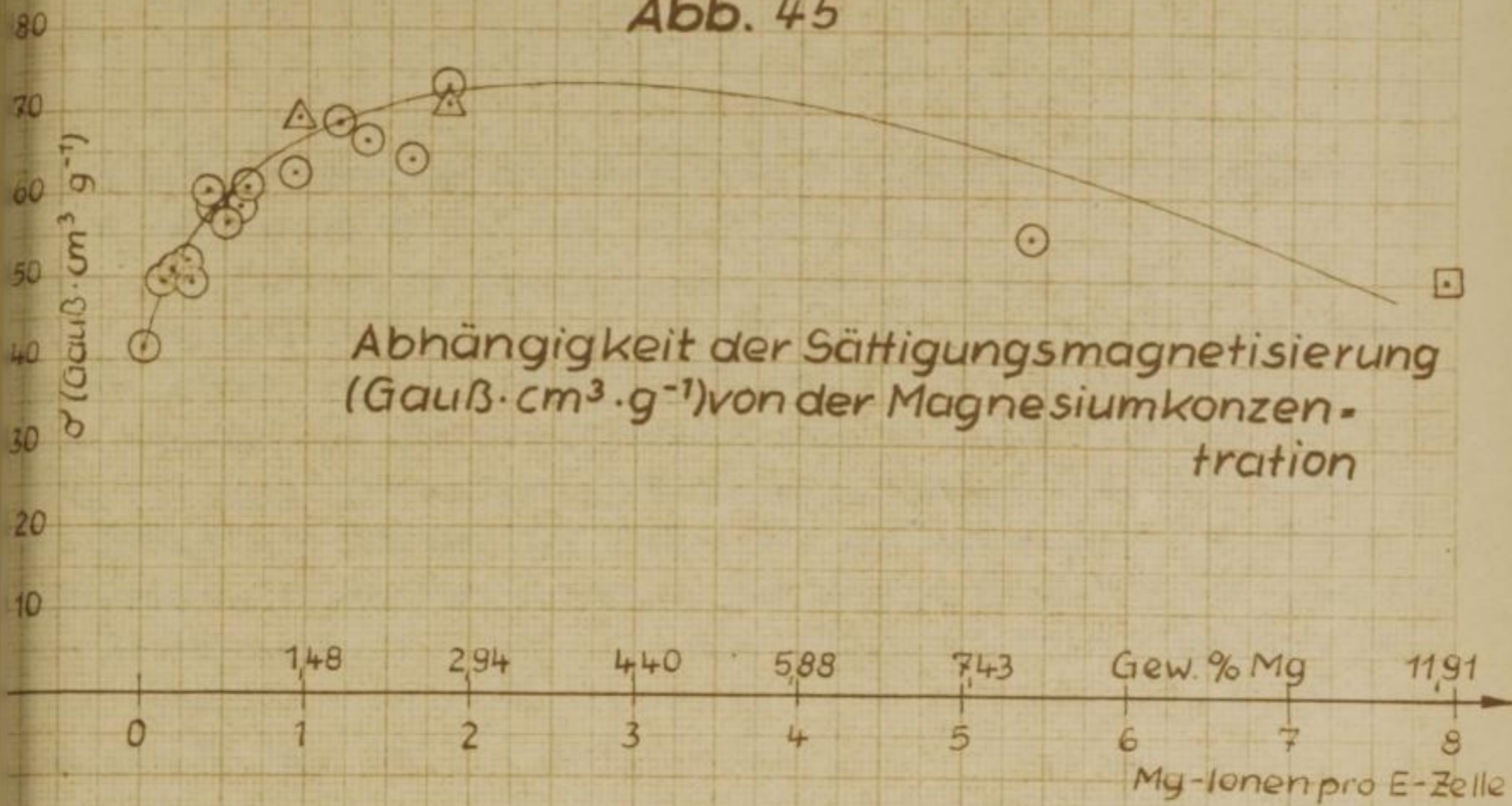
Abhängigkeit des magnetischen
Lagereihenwertes vom Umlaufzeit



Umlaufzeit	Lagereihenwert
1	10
2	5
3	3.3
4	2.5
5	2
6	1.7
7	1.4
8	1.2
9	1.1
10	1

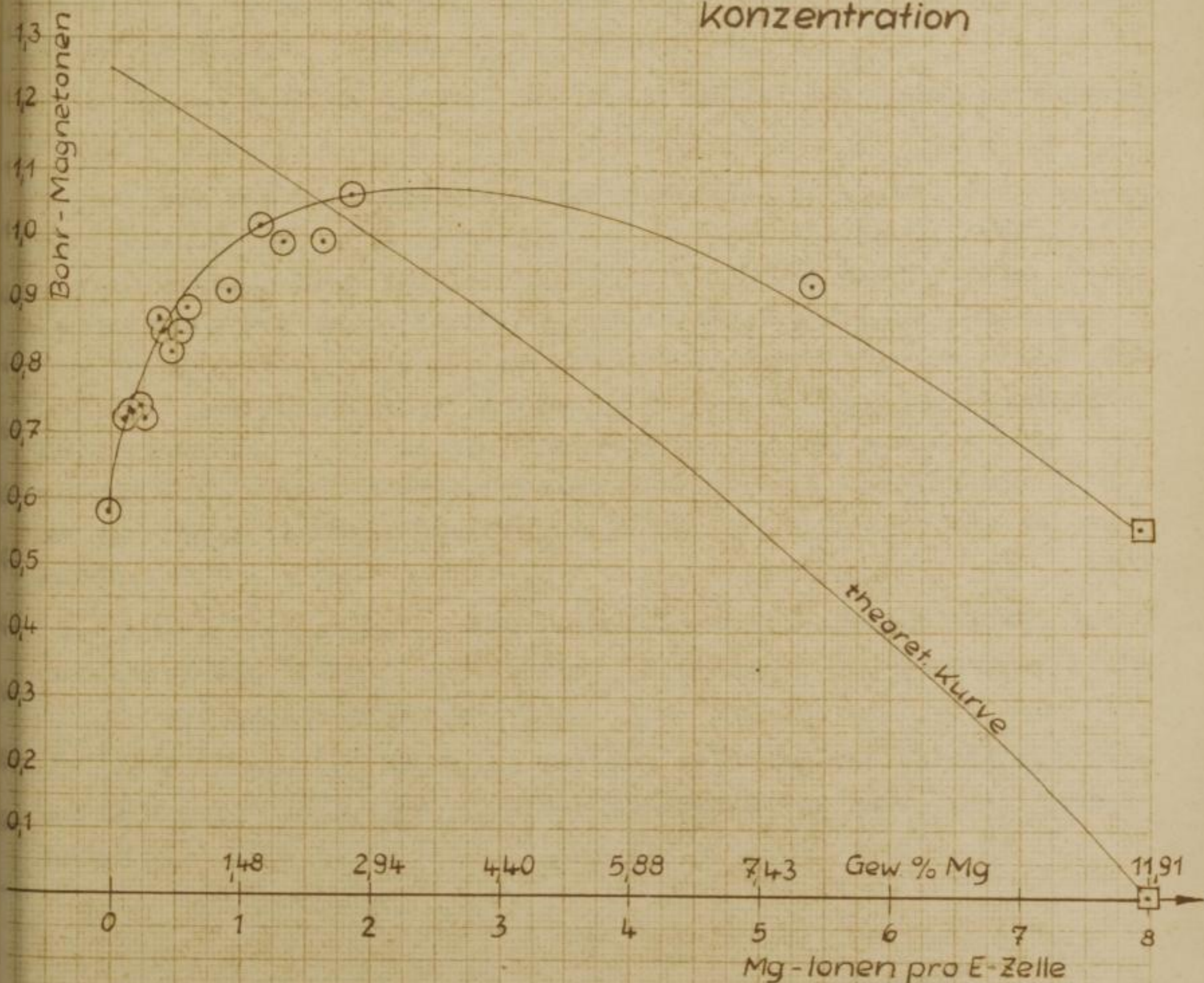
Umlaufzeit	Lagereihenwert
1	10
2	5
3	3.3
4	2.5
5	2
6	1.7
7	1.4
8	1.2
9	1.1
10	1

Abb. 45



45a

Abhängigkeit des magn. Momentes (μ_B pro kation) von der Magnesiumkonzentration



9.543 Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen der Lithiumreihe

Die spezifischen Sättigungsmagnetisierungen als Funktion des Lithiumgehaltes ergeben für reines Lichtbogenoxid als Ausgangspunkt einen relativ niedrigen σ -Wert von $41,22 \text{ Gau\ss cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Mit Zunahme des Lithiumgehaltes nehmen zunächst auch die Werte für die spezifischen Sättigungsmagnetisierungen zu. Bei einem Lithiumgehalt von ca. 0,5 Gew.-% ist der Maximalwert der Sättigungsmagnetisierungen erreicht. Bei weiterer Zunahme des Lithiumgehaltes nehmen die Werte für die Sättigungsmagnetisierungen ab und gehen für die Probe mit dem höchsten Lithiumgehalt (2,52 Gew.-%) auf $25,14 \text{ Gau\ss cm}^3 \text{ g}^{-1}$ zurück.

Das Lithiumferrit (LiFeO_2), durch Sintern hergestellt, dürfte theoretisch kein meßbares magnetisches Moment aufweisen. Aus den Messungen ergab sich jedoch ein geringes Moment von ca. $0,04 \text{ Gau\ss cm}^3 \text{ g}^{-1}$, welches aus der vermutlich nicht vollkommen reinen Strukturvariante (Kochsalztyp) resultiert.

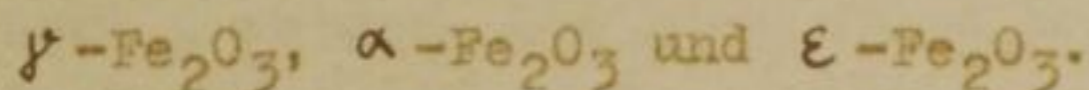
Alle Proben stellen definierte, nicht-stöchiometrische Verbindungen dar.

Vergleicht man die gemessenen Werte dieser Proben mit der theoretischen Kurve, so erkennt man im Gebiet zwischen 0,5 und 2,52 Gew.-% Lithium weitestgehende Parallelität der Kurven. Eine Übereinstimmung der Meßwerte mit der theoretischen Kurve ist wegen des Entmagnetisierungsfaktors bei der gegebenen Meßanordnung nicht möglich. Der Unterschied zwischen der wahren Magnetisierung und der gescherten Kurve wurde bereits unter (9.53) erklärt. Die Proben enthielten außerdem freies Lithiumoxid, welches die Masse an ferrimagnetischer Substanz verdünnt, wie unter (5.2) bewiesen wurde.

Der Unterschied zwischen den Potsdamer und Leipziger Werten ist auf die verschiedenen Feldstärken (Potsdam: 8 500 Oe und Leipzig: 10 000 Oe) zurückzuführen.

Es ist zu erwarten, daß eine weitere Erhöhung der Feldstärke Meßwerte ergeben wird, die sich der theoretischen Kurve noch besser nähern.

Das Gebiet zwischen reinem Lichtbogenoxid und dem Lichtbogenoxid mit ca. 0,50 Gew.-% Lithium enthält die 3 Phasen:



Die Zunahme der Magnetisierung in diesem Bereich, ausgehend vom reinen Lichtbogenoxid ist auf die Abnahme der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase mit zunehmendem Lithiumgehalt zurückzuführen. Das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wird als paramagnetischer Anteil des 3-Phasen-Gemisches angesehen.

In der gleichen Weise, wie der Gehalt an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ abnimmt, verschwindet auch der Anteil an $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Jedoch konnte gezeigt werden (1), daß $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ferromagnetisch bzw. ferrimagnetisch ist.

Hieraus wird verständlich, daß der Kulminationspunkt der σ /Lithiumkurve nicht auch bei einem Gehalt von 0,83 Gew.-% Lithium liegt, wie er röntgenographisch gefunden wurde.

Bei diesem Gehalt von 0,83 Gew.-% Lithium erschien im Röntgenintensitätsdiagramm nur noch eine Phase ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

9.544 Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen der Magnesiumreihe

Die spezifischen Sättigungsmagnetisierungen als Funktion des Magnesiumgehaltes zeigen die gleiche charakteristische Kurvenform wie die Lithiumreihe. Wie bereits unter (9.543) gesagt, beträgt der Wert für die spezifische Sättigungsmagnetisierung des Ausgangspunktes (reines Lichtbogenoxid) $41,22 \text{ Gauß cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Die Sättigungsmagnetisierungen nehmen mit Erhöhung des Magnesiumgehaltes zu und erreichen bei der Probe mit 2,73 Gew.-% Magnesium einen Maximalwert von $\sigma = 74,60 \text{ Gauß cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Eine weitere Erhöhung des Magnesiumgehaltes ergibt für die Probe mit dem höchsten Magnesiumgehalt von 11,91 Gew.-% eine Magnetisierung von $\sigma = 50,07 \text{ Gauß cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Reines Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) besitzt einen Magnesiumgehalt von 12,13 Gew.-%. Das Lichtbogenoxid mit dem höchsten Magnesiumgehalt ist demzufolge beinahe reines Magnesiumferrit.

(1) G. Büttner, Dissertation (1961), Freiberg

Für den Fall, daß Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) als reiner, inverser Spinell auftritt, muß er für das magnetische Moment den Wert 0 zeigen. Die Diskrepanz zwischen dem Meßwert (50,07 Gauß $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) und der Theorie ist nur dann verständlich, wenn man für Magnesiumferrit nur teilweise eine inverse Spinellstruktur annimmt. Es wird bei einem Magnesiumferrit ein Mischsystem vorliegen, welches aus normaler und inverser Spinellstruktur besteht. Den Hauptanteil wird die normale Spinellstruktur bilden. Auf diese Erscheinung ist in der Literatur (l. c.) mehrfach hingewiesen. Auch die Tab. 30 gibt hiervon ein klares Bild.

Bei der Magnesiumreihe stellen ebenso wie bei der Lithiumreihe alle Proben definierte, nicht-stöchiometrische Ferrite dar.

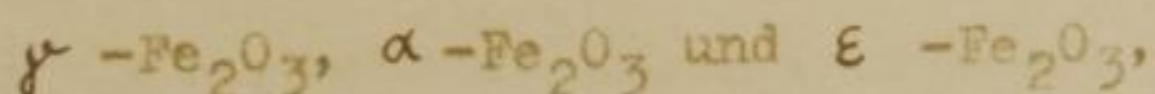
Die Meßwerte der Sättigungsmagnetisierungen liegen im Gebiet zwischen 2,73 und 11,91 Gew.-% Magnesium weitestgehend parallel zur theoretischen Kurve. Auch in dieser Probenreihe sind zunächst tiefere Magnetisierungen, als die Theorie verlangt, zu erwarten, da ja nur eine gescherte Kurve gemessen werden kann.

Daß die Werte höher liegen als die Theorie postuliert, ist also darauf zurückzuführen, wie bereits am MgFe_2O_4 gezeigt wurde, daß die gemessenen Proben ein Mischsystem aus normaler und inverser Spinellstruktur darstellen.

Auch bei den Magnesiumproben tritt freies Magnesiumoxid auf, welches die Masse an ferrimagnetischer Substanz verdünnt.

Alle magnesiumhaltigen Lichtbogenoxide wurden bei 8 500 Oe gemessen. Zwei Proben wurden bei 10 000 Oe gemessen, sie zeigten im wesentlichen Übereinstimmung mit den bei 8 500 Oe gemessenen Werten.

Das Gebiet zwischen reinem Lichtbogenoxid und dem Lichtbogenoxid mit 2,73 Gew.-% Magnesium enthält die 3 Phasen:



analog der Lithiumreihe.

Mit Zunahme des Magnesiumgehaltes ergeben sich die gleichen Erscheinungen wie bei der Lithiumreihe. Die σ /Magnesiumkurve kulminiert bei einem Magnesiumgehalt von 2,73 Gew.-%. Röntgenographisch ist das α - Fe_2O_3 und das ϵ - Fe_2O_3 bereits ab 1,73 Gew.-% Magnesium nicht mehr nachzuweisen. Auch hier ist der ferromagnetische Anteil (ϵ - Fe_2O_3) für dieses Ergebnis verantwortlich.

Bei niedrigen Magnesiumgehalten liegt den experimentellen Ergebnissen entsprechend (die Meßwerte liegen tiefer als die Theorie fordert) weitestgehend die inverse Spinellstruktur vor. Zudem ist der Gehalt an α - Fe_2O_3 noch so groß, daß eine erhebliche paramagnetische Verdünnung der Proben gegeben ist.

9.545 Die Bestimmung der Curie-Temperatur

Es ist bekannt, daß ferromagnetische Substanzen bei tiefen Temperaturen keine starke Temperaturabhängigkeit zeigen. Jedoch gibt es bei höheren Temperaturen ein Gebiet, in welchem der Ferromagnetismus plötzlich sehr stark abnimmt und in Paramagnetismus übergeht. Dieses enge Temperaturgebiet wird in der Literatur als CURIE-Temperatur bezeichnet.

An diesem Punkt hat die Energie der Wärmebewegung gerade den Betrag erreicht, der erforderlich ist, um die Kräfte der gegenseitig ausgerichteten Elementarmagnete zu überwinden.

Wie bereits beschrieben, wurden die Proben vor der Messung in Tiegelchen aus Silber bzw. aus Sinterkorund gegeben, dann in das Meßgerät eingesetzt und mit einer Geschwindigkeit von ca. 10^0 /min aufgeheizt. Die I/T-Kurven mußten Punkt für Punkt gemessen werden, so daß nur in relativ großen Intervallen abgelesen werden konnte.

Die erhaltenen I/T-Kurven wurden mit einem OTT'schen Derivimeter graphisch differenziert, um die Wendepunkte der Stammkurve als Maxima zu erhalten.

Da ja γ - Fe_2O_3 bekanntlich beim Tempern in das stabile paramagnetische α - Fe_2O_3 übergeht, ist es schwer, einen CURIE-Punkt für γ - Fe_2O_3 anzugeben. Einige Autoren (1) geben die Umwandlungstemperatur γ - Fe_2O_3 in α - Fe_2O_3 mit 275^0 C an.

(1) R. Forrer, G. Chaudron, A. Michel, J. Physique Radium
7 (1933) 4

Andere
natur
3.545
Betrach
man bei
kennt m
bei 582
des Lie
Taten P
bei 660
Das dur
eine ei
JUBH-P
Das Lie
zeigt m
Diese E
Die ver
nieren
Da lieg
genisch
Die Int
quantit
Der kle
kann de
gleic
bogen
gestell
Flx ab
so erke
der UB
Diese
Antau
dianay
(1) B.
B.

Andere Autoren (1) wiederum behaupten, die Umwandlungstemperatur liege zwischen 400 und 800° C.

9.5451 Die I/T-Kurven der Lithiumreihe

Betrachtet man die Form der differenzierten Kurven, so erkennt man beim reinen Lichtbogenoxid vier Piks. In der Abb. 46 erkennt man bei 180° C, bei 360° C und bei 638° C markante Piks. Bei 582° C erscheint ein kleiner Pik.

Das Lichtbogenoxid mit 1,05 Gew.-% Lithium gibt einen angedeuteten Pik bei 380° C. Der markante Pik dieser Kurve erscheint bei 660° C, wie aus Abb. 47 zu ersehen ist.

Das durch Sintern hergestellte Lithiumferrit (LiFe_5O_8) ergibt eine eindeutige I/T-Kurve entsprechend der Abb. 48 mit einem CURIE-Punkt von 640° C.

Das Lichtbogenoxid mit dem höchsten Lithiumgehalt von 2,52 Gew.-% zeigt markante Piks bei 140° C, bei 520° C und bei 638° C. Diese Kurve ist in der Abb. 49 gezeigt.

Die Wendepunkte der I/T-Kurven bzw. die Maxima der differenzierten Kurven entsprechen Änderungen der magnetischen Momente. Es liegen demnach bei den untersuchten Proben zum Teil Phasengemische vor.

Die Intensitäten der Piks lassen Rückschlüsse zu über die quantitative Phasenzusammensetzung der Proben.

Der kleine Pik bei 582° C des reinen Lichtbogenoxids (Abb. 46) kann dem γ - Fe_2O_3 -Anteil der Probe zugeordnet werden. Ein Vergleich mit der Abb. 49, in welcher die I/T-Kurve des Lichtbogenoxids mit dem höchsten Lithiumgehalt von 2,52 Gew.-% dargestellt ist, zeigt den markanten Pik bei 520° C. Wird dieser Pik ebenfalls wieder dem γ - Fe_2O_3 -Anteil der Probe zugeordnet, so erkennt man mit Zunahme des Lithiumgehaltes eine Abnahme der CURIE-Temperatur.

Diese Meßergebnisse entsprechen der Theorie der HEISENBERG'schen Austauschwechselwirkung, der zufolge die CURIE-Temperatur bei diamagnetischer Verdünnung abnehmen muß (vgl. unter 9.21).

(1) R. Collongues, Thesis, Paris (1954)

H. Sinha, H. P. B. Sinha, l. c.

Abb. 46

J/T Kurve

Probe: reines Lichtbogenoxid

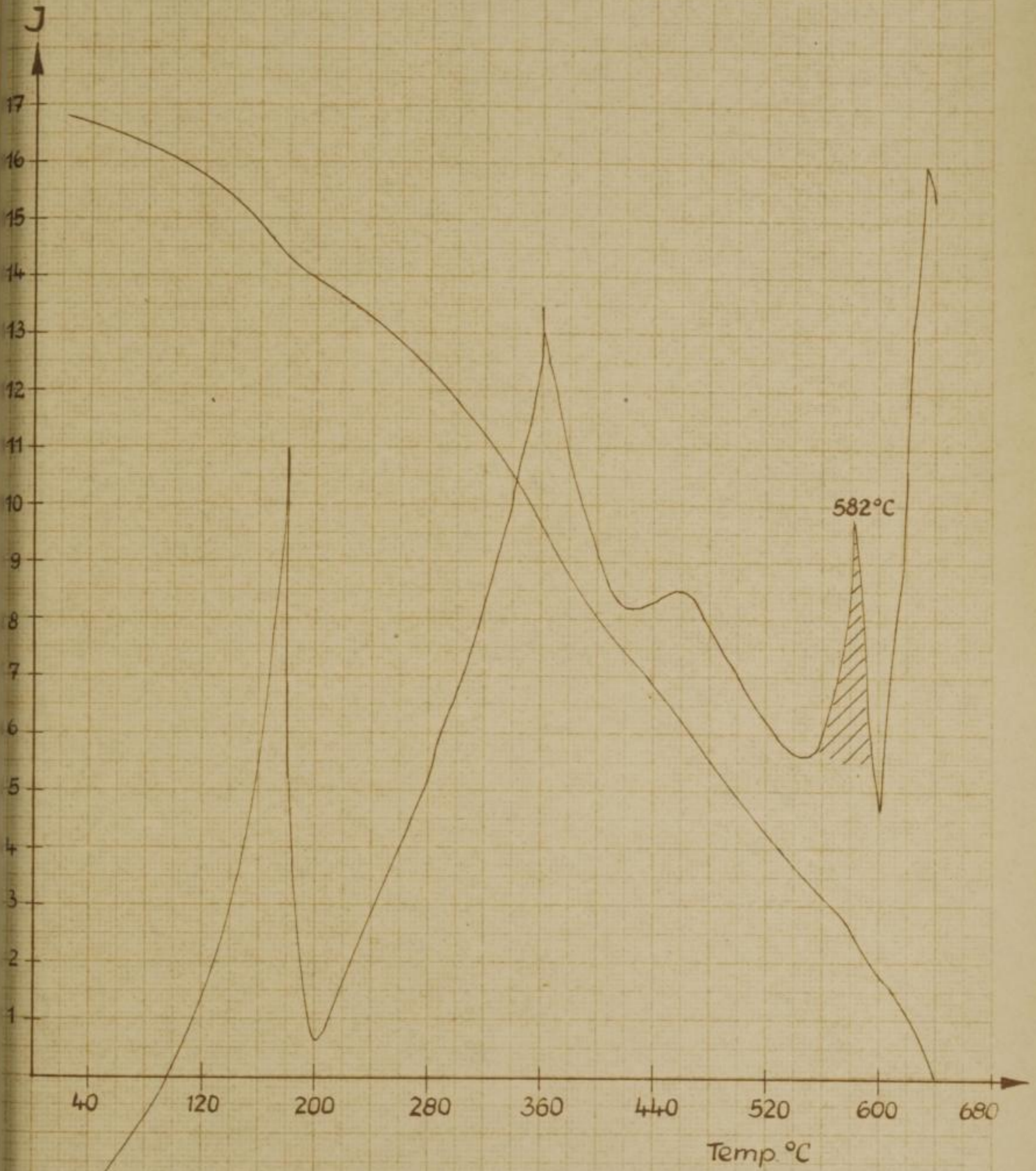
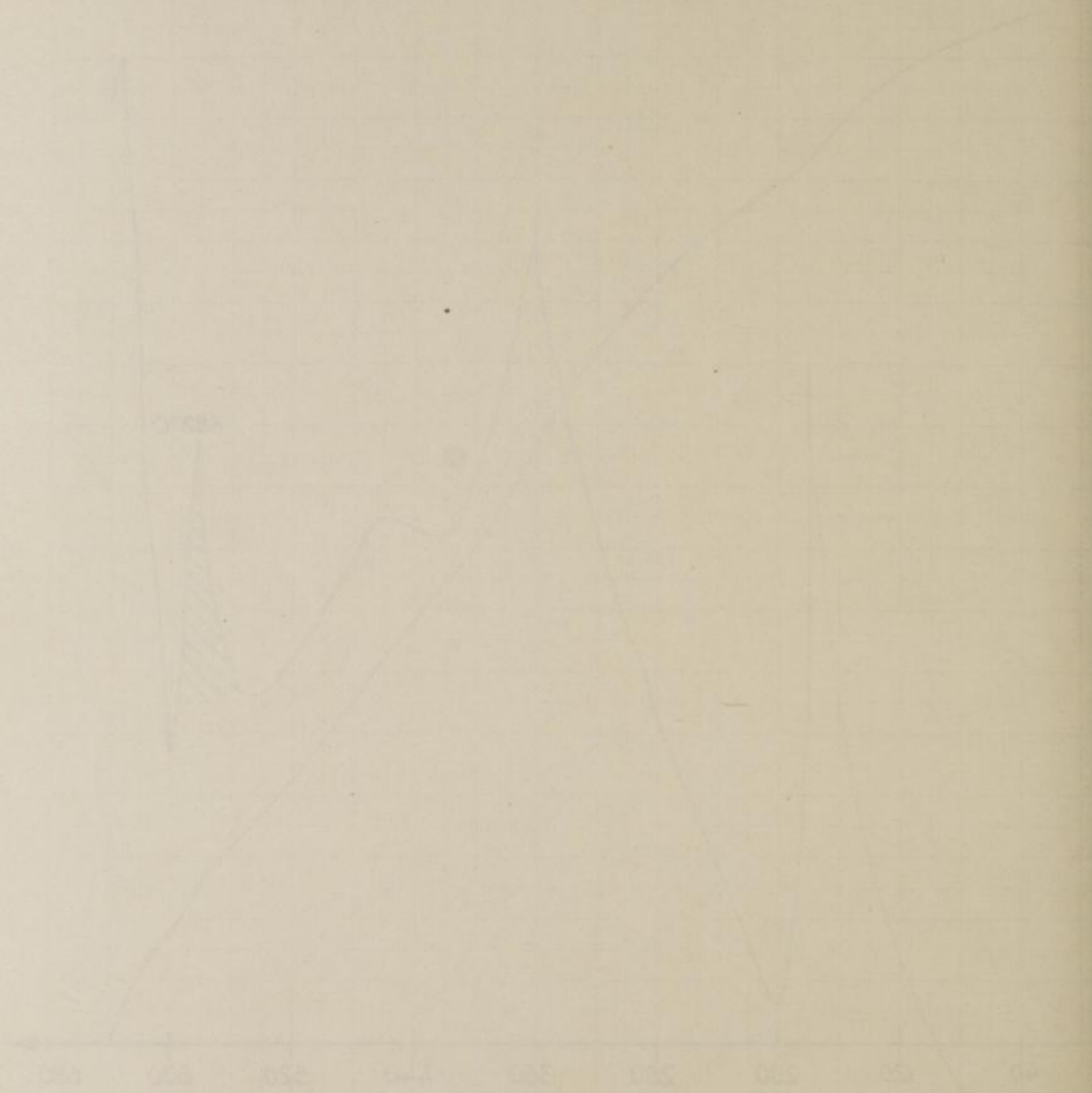


Abb. 46

JIT Kurve

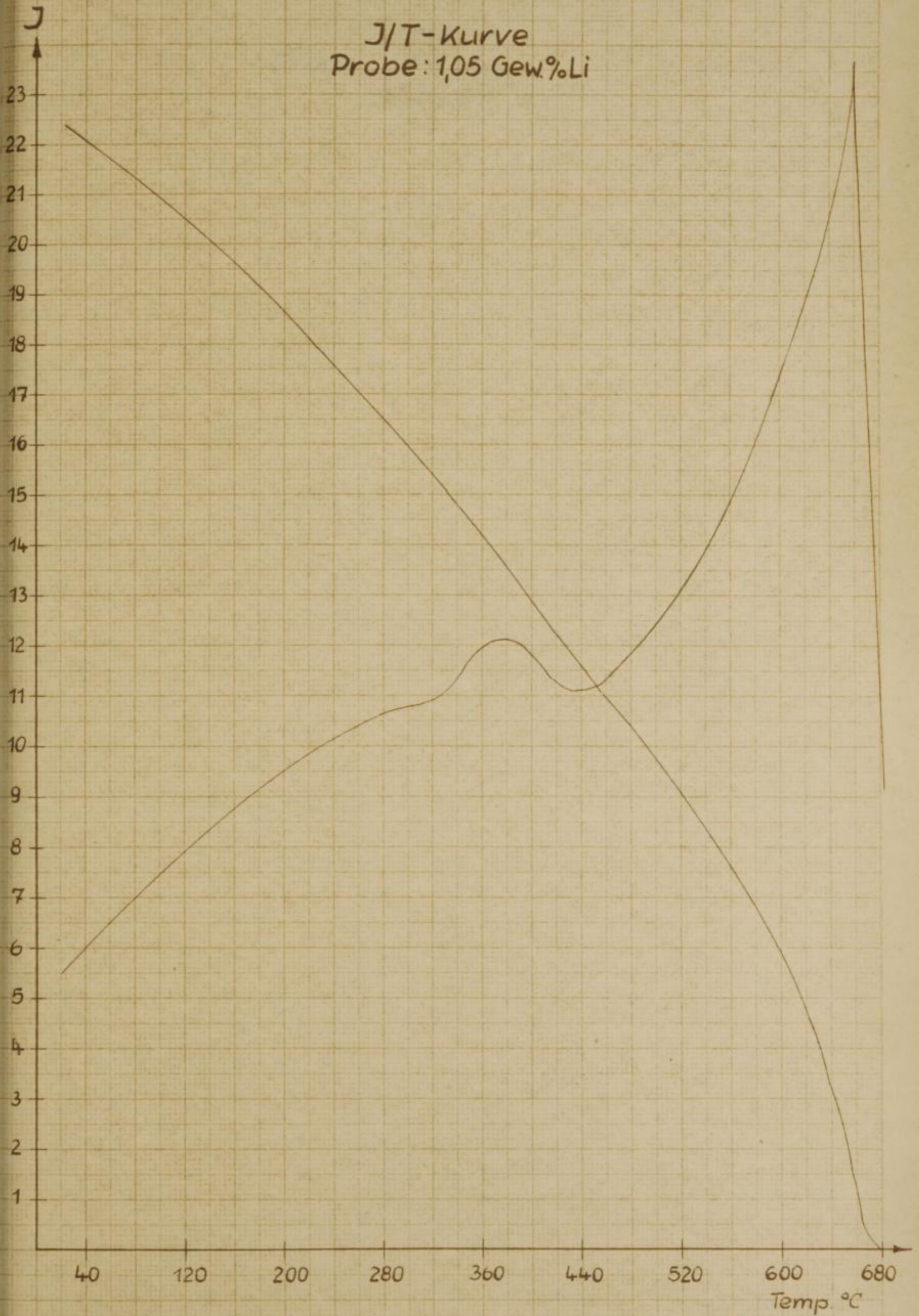
Probe: reines Lithiogenoxid



Temperatur

Abb. 47

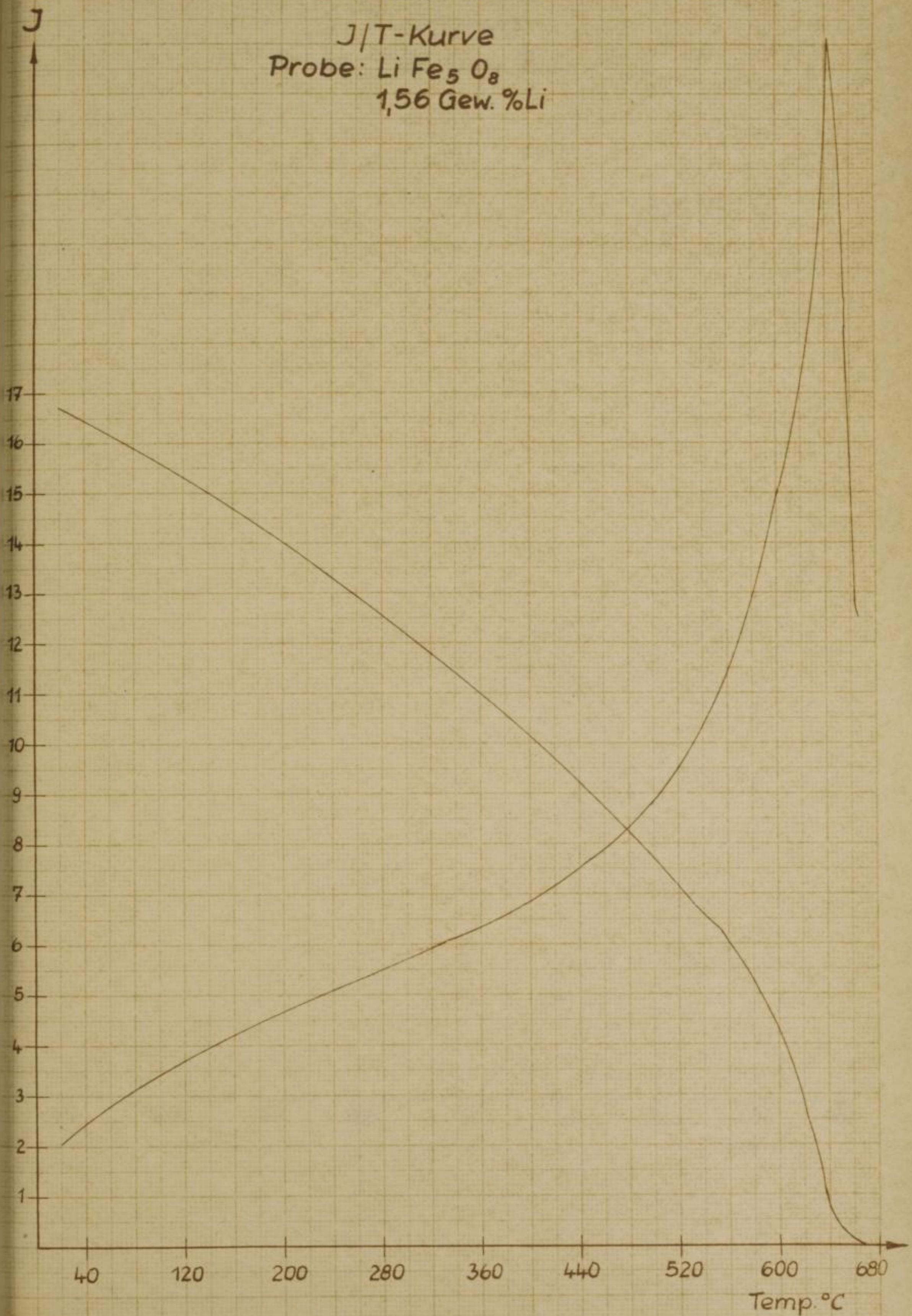
J/T-Kurve
Probe: 1,05 Gew.%Li



1871
Abt. V
J. H. K. v. d. H. v. d. H.
Prop. 105. 6. 11

Abb. 48

J/T-Kurve
Probe: $\text{Li Fe}_5 \text{O}_8$
1,56 Gew. %Li



1860
1861
1862
1863
1864
1865
1866
1867
1868
1869
1870



08
07
06
05
04
03
02
01
40

Abb. 49
J/T-Kurve
Probe : 2,52 Gew. % Li

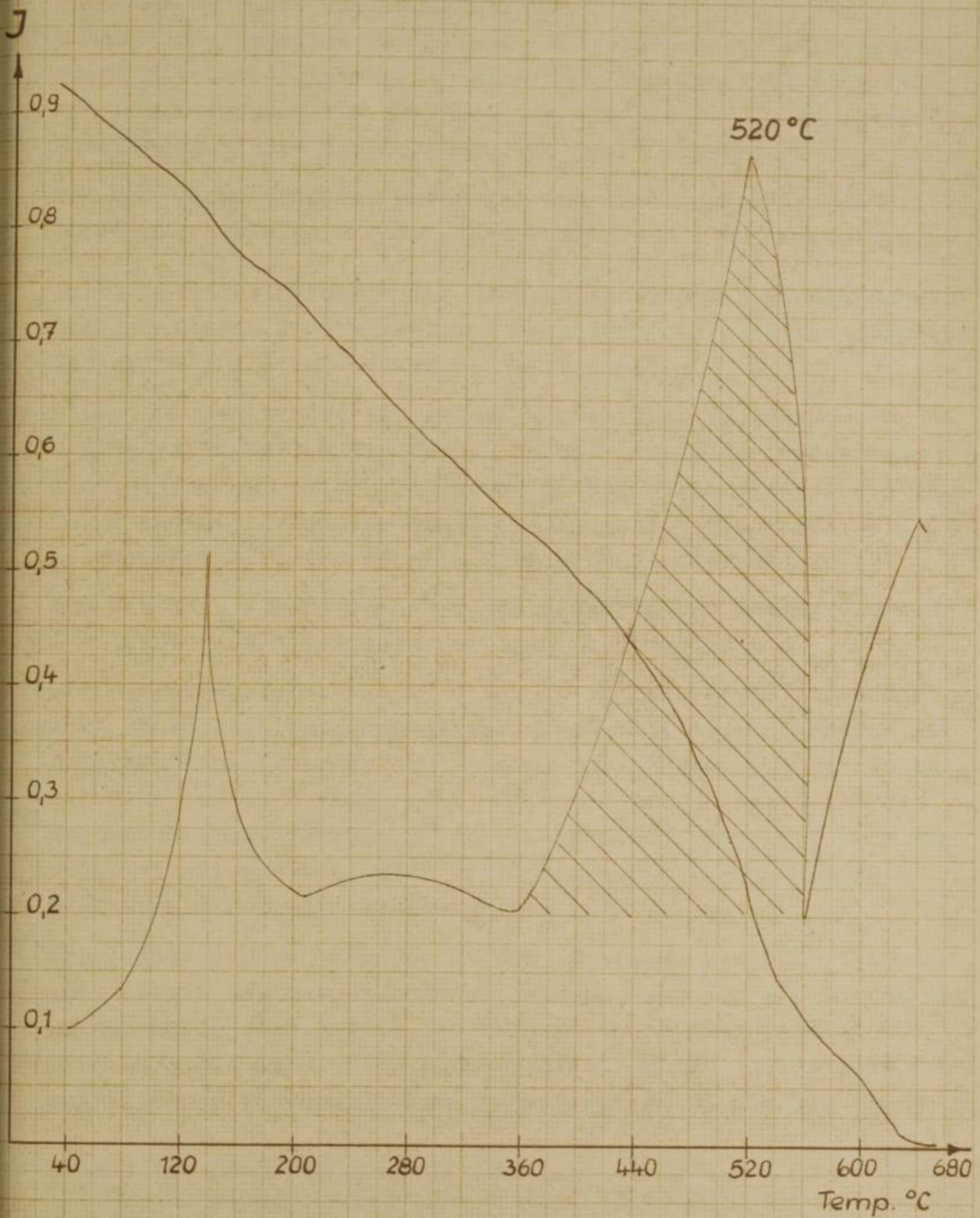


Abb. 43
J/T-Kurve
Probe 252 Gew. 2.11



Auch
Lunab
st
des
die
bei d
punkt
9.54
Die
Verl
Kinn
Knl
Wech
den
die
Die
der
Die
keit
CUH
der
Mag
beip
CUH
Verg
Ab
Mag
Litt
mag
(1)
(2)

Auch der röntgenographische Befund:

Zunahme des Gehaltes an γ - Fe_2O_3 mit steigendem Lithiumgehalt steht mit dieser Aussage in Einklang. Der Literaturwert (1) des CURIE-Punktes für γ - Fe_2O_3 ist mit $572 \pm 7^\circ \text{C}$ angegeben. Die Vorgeschichte der Substanz ist nicht erwähnt.

Bei den durchgeführten Messungen ist eine Angabe der Wendepunkte der I/T-Kurven mit einem Fehler von $\pm 20^\circ$ verbunden.

9.5452 Die CURIE-Punkte der Lichtbogenoxide der Magnesiumreihe
Die I/T-Kurven der Magnesiumreihe zeigen den gleichen typischen Verlauf wie die I/T-Kurven der Lithiumreihe.

Einen solchen typischen Verlauf deutet NEEL (2) durch sehr ähnliches Verhalten der Proben in der Stärke der relativen Wechselwirkung und der Temperaturabhängigkeit der Momente in den Teilgittern. Somit weisen die Lithiumlichtbogenoxide und die Magnesiumlichtbogenoxide gleichen Charakter auf.

Die Tabellen 43 und 44 geben die Meßwerte für die I/T-Kurven der lithium- und magnesiumhaltigen Lichtbogenoxide.

Die Magnesiumlichtbogenoxide zeigen in der Temperaturabhängigkeit ihrer Sättigungsmagnetisierungen eine starke Abnahme des CURIE-Punktes (letzter Wendepunkt). Diese Erscheinung ist aus der Tatsache zu erklären, daß zwischen dem γ - Fe_2O_3 und dem Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) keine Verbindung existiert, die wie beispielsweise das Lithiumferrit (LiFe_5O_8) einen höheren CURIE-Punkt besitzt als das γ - Fe_2O_3 .

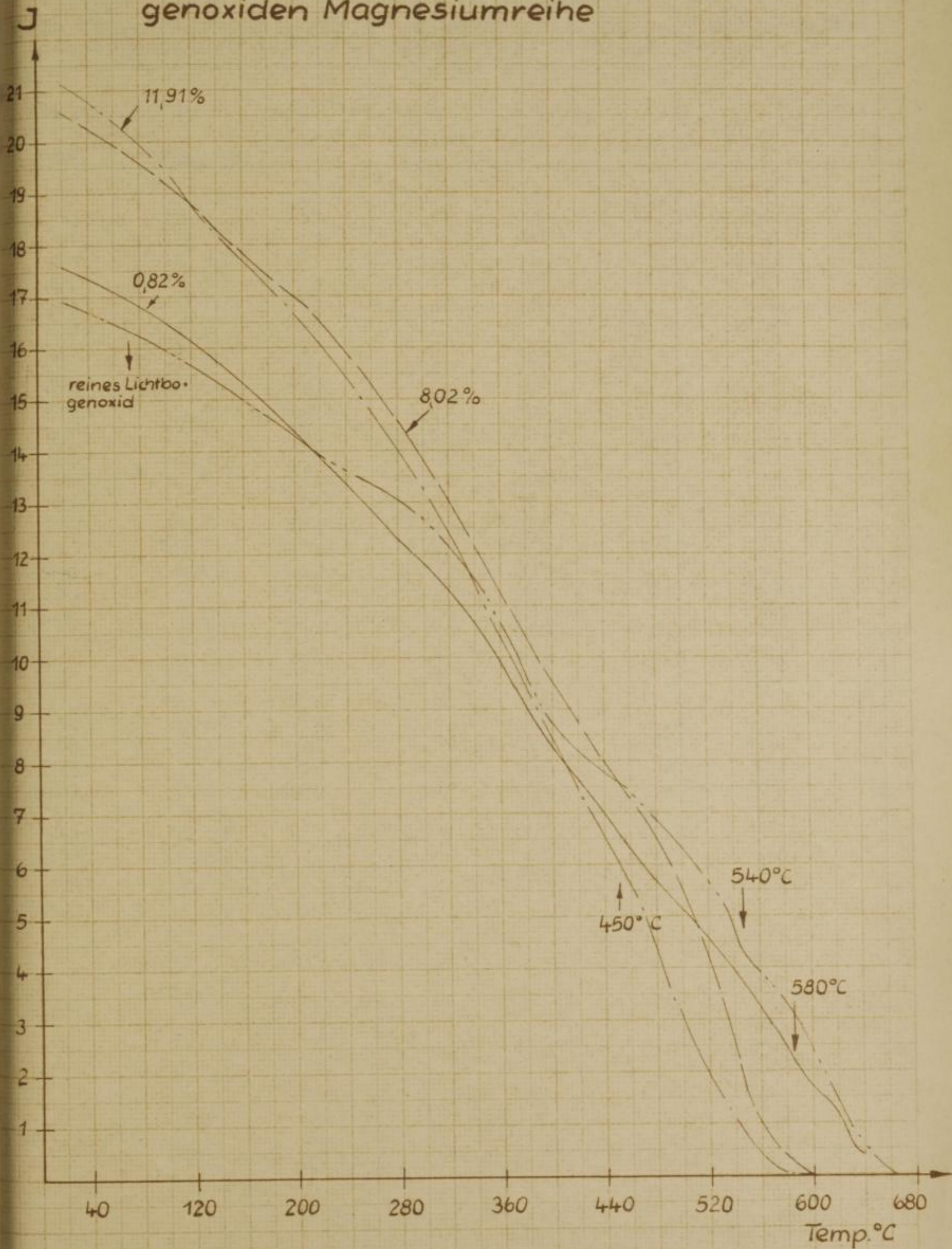
Vergleicht man den Wendepunkt des γ - Fe_2O_3 von 580°C in der Abb. 46 mit den entsprechenden Wendepunkten der I/T-Kurven der Magnesiumlichtbogenoxide, so kann man auch hier (analog der Lithiumreihe) eine CURIE-Punkt-Depression mit zunehmender diamagnetischer Verdünnung erkennen, entsprechend Abb. 50.

(1) P. W. Selwood, Magnetochemistry (1956) 38

(2) L. Néel, l. c.

Abb. 50

J/T-Kurven von verschiedenen Lichtbo-
genoxiden Magnesiumreihe



JIT-Kurven von verschiedenen Lichtbo-
genenden Magnetisierkurven



Die für
Lichtbo-
genenden
Magnetisier-
kurven

20
30
41
54
74
90
108
121
135
156
178
202
226
256
282
310
343
380
419
458
494
531
570
608
647
686
725
764
803
843
883

Tabelle 43

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung an 3 ausgewählten Lichtbogenoxiden und am Lithiumferrit (LiFe_5O_8) gezeigt

Reines Lichtbogenoxid		1,05 Gew.-% Li		LiFe_5O_8		2,52 Gew.-% Li	
Temp. °C	Komp. mA	Temp. °C	Komp. mA	Temp. °C	Komp. mA	Temp. °C	Komp. mA
20	16,95	20	22,39	20	16,7	40	0,92
30	16,9	33	22,20	27,	16,6	50	0,91
41	16,7	43	21,99	44	16,4	60	0,90
54	16,55	61	21,60	60	16,2	70	0,89
74	16,3	83	21,17	75	16,0	80	0,88
90	16,1	113	20,53	90	15,7	100	0,86
108	15,9	145	19,85	112	15,4	110	0,84
121	15,65	181	19,03	133	15,1	120	0,84
135	15,4	205	18,48	150	14,85	130	0,82
156	15,1	236	17,62	175	14,45	140	0,81
178	14,7	268	16,71	202	14,1	150	0,79
202	14,3	293	16,02	221	13,6	170	0,77
226	13,7	319	15,32	259	13,0	180	0,76
256	12,9	351	14,26	284	12,45	190	0,75
282	12,2	371	13,68	318	11,85	205	0,73
310	11,6	397	12,84	374	11,3	210	0,72
343	10,6	429	11,87	376	10,65	220	0,71
380	8,85	463	10,78	398	10,1	230	0,70
419	7,6	491	9,92	426	9,5	240	0,69
436	7,0	525	8,64	454	8,85	250	0,67
454	6,35	558	7,47	482	8,25	260	0,66
472	5,8	586	6,45	507	7,6	280	0,63
491	5,2	617	4,79	531	6,85	300	0,61
510	4,6	640	2,95	560	6,00	330	0,58
534	3,85	667	0,15	591	4,80	350	0,55
558	3,1	684	0,04	602	4,15	370	0,53
574	2,78	689	0,02	618	3,1	380	0,52
581	2,3	706	0,01	629	2,34	400	0,49
593	1,84			639	0,73	420	0,47
611	1,48			650	0,24	440	0,43
623	0,88			660	0,1	480	0,34
636	0,46			680	0	515	0,23
						530	0,18
						550	0,12
						570	0,10
						580	0,08
						600	0,05
						610	0,03
						620	0,02
						630	0,01
						640	0,01
						650	0,007

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a title or header.

Second line of faint, illegible text.

Main body of faint, illegible text, appearing to be a list or table of entries.

20
30
41
54
74
90
108
121
135
156
179
202
226
256
282
310
343
380
419
458
497
540
584
630
674
714
753
793
833
871
908
944
979
1014
1048
1081
1114
1146
1178
1209
1239
1268
1296
1323
1350
1376
1401
1426
1450
1474
1497
1519
1540
1560
1579
1596
1611
1625
1638
1650
1661
1671
1680
1688
1695
1701
1706
1710
1713
1715
1716
1717
1718
1719
1720
1721
1722
1723
1724
1725
1726
1727
1728
1729
1730
1731
1732
1733
1734
1735
1736
1737
1738
1739
1740
1741
1742
1743
1744
1745
1746
1747
1748
1749
1750
1751
1752
1753
1754
1755
1756
1757
1758
1759
1760
1761
1762
1763
1764
1765
1766
1767
1768
1769
1770
1771
1772
1773
1774
1775
1776
1777
1778
1779
1780
1781
1782
1783
1784
1785
1786
1787
1788
1789
1790
1791
1792
1793
1794
1795
1796
1797
1798
1799
1800

Tabelle 44

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung an 4 ausgewählten Lichtbogenoxiden der Magnesiumreihe gezeigt

Reines Licht- bogenoxid		0,82 Gew.-% Mg		8,02 Gew.-% Mg		11,91 Gew.-% Mg	
Temp. °C	Komp. mA	Temp. °C	Komp. mA	Temp. °C	Komp. mA	Temp. °C	Komp. mA
20	16,95	20	17,76	20	20,65	20	21,23
30	16,9	40	17,58	50	20,18	48	20,62
41	16,7	50	17,39	74	19,68	68	20,20
54	16,55	59	17,23	102	19,15	94	19,57
74	16,30	109	16,49	128	18,58	114	19,04
90	16,10	120	16,28	158	17,90	136	18,46
108	15,90	145	15,65	176	17,48	161	17,79
121	15,65	161	15,09	216	16,58	180	17,28
135	15,40	184	14,64	243	15,82	212	16,42
156	15,1	213	14,04	271	14,90	237	15,62
178	14,70	285	13,61	323	12,92	256	14,98
202	14,30	289	13,01	346	11,87	287	13,81
226	13,70	326	12,00	385	10,25	320	12,42
256	12,9	370	10,33	460	9,01	338	11,57
282	12,20	410	9,11	435	8,12	370	9,91
310	11,6	445	7,90	461	7,25	398	8,49
343	10,60	472	7,19	488	6,10	416	7,71
380	8,85	500	6,32	502	5,31	437	6,81
419	7,60	529	5,42	532	3,18	466	5,34
436	7,00	541	4,43	548	1,62	483	4,17
455	6,35	591	2,91	573	0,46	500	2,97
472	5,80	628	1,07	588	0,16	510	2,33
491	5,20	647	0,15	599	0,08	533	1,25
510	4,60	661	0,04	618	0,05	548	0,57
534	3,85	684	0	633	0,02	566	0,21
558	3,10			642	0,02	576	0,13
574	2,78					582	0,10
581	2,30					588	0,09
593	1,84					608	0,07
611	1,48					625	0,06
623	0,88						
636	0,46						

Bergakademie
- Bucherei -
Freiberg i. Sa.

10. Die
Die
Fremd
welche
Drenth
magnet
11. 1 Die
In der
mit ein
a) /
b) /
c) /
Da kom
7-7e
2,52 Ge
darste
Lithium
Nicht
waren
Das Ge
scheint
dunne
Die
taler
ist der
ca. 1,
gitter
lassen
(Lithi
In der
tischen
tieren
stellt.

10. Zusammenhängende Betrachtungen der röntgenographischen und magnetischen Aussagen

Die in der Problemstellung erhobenen 2 Hauptfragen, bei welchem Fremdionengehalt im Lichtbogen nur noch eine Phase auftritt und welcher Veränderung das Gitter des γ - Fe_2O_3 in Abhängigkeit vom Fremdionengehalt unterliegt, können durch röntgenographische und magnetische Untersuchungen gleichlautend beantwortet werden.

10.1 Die Lichtbogenoxide der Lithiumreihe

In der Lithiumreihe existieren 3 stöchiometrische Verbindungen mit einem kubisch-dichtgepackten Sauerstoffgitter:

- a) γ - Fe_2O_3 Spinellgitter mit tetragonaler Überstruktur
- b) LiFe_5O_8 Spinellgitter (durch Sintern hergestellt und abgeschreckt)
- c) LiFeO_2 Kochsalzgitter (durch Sintern hergestellt)

Es konnte experimentell gezeigt werden, daß man, ausgehend vom γ - Fe_2O_3 bis zu einem Lichtbogenoxid mit einem Lithiumgehalt von 2,52 Gew.-% alle beliebigen nichtstöchiometrischen Lithiumferrite darstellen kann. Eine Ausnahme bildet das unter (b) genannte Lithiumferrit (LiFe_5O_8) mit 1,56 Gew.-% Lithium.

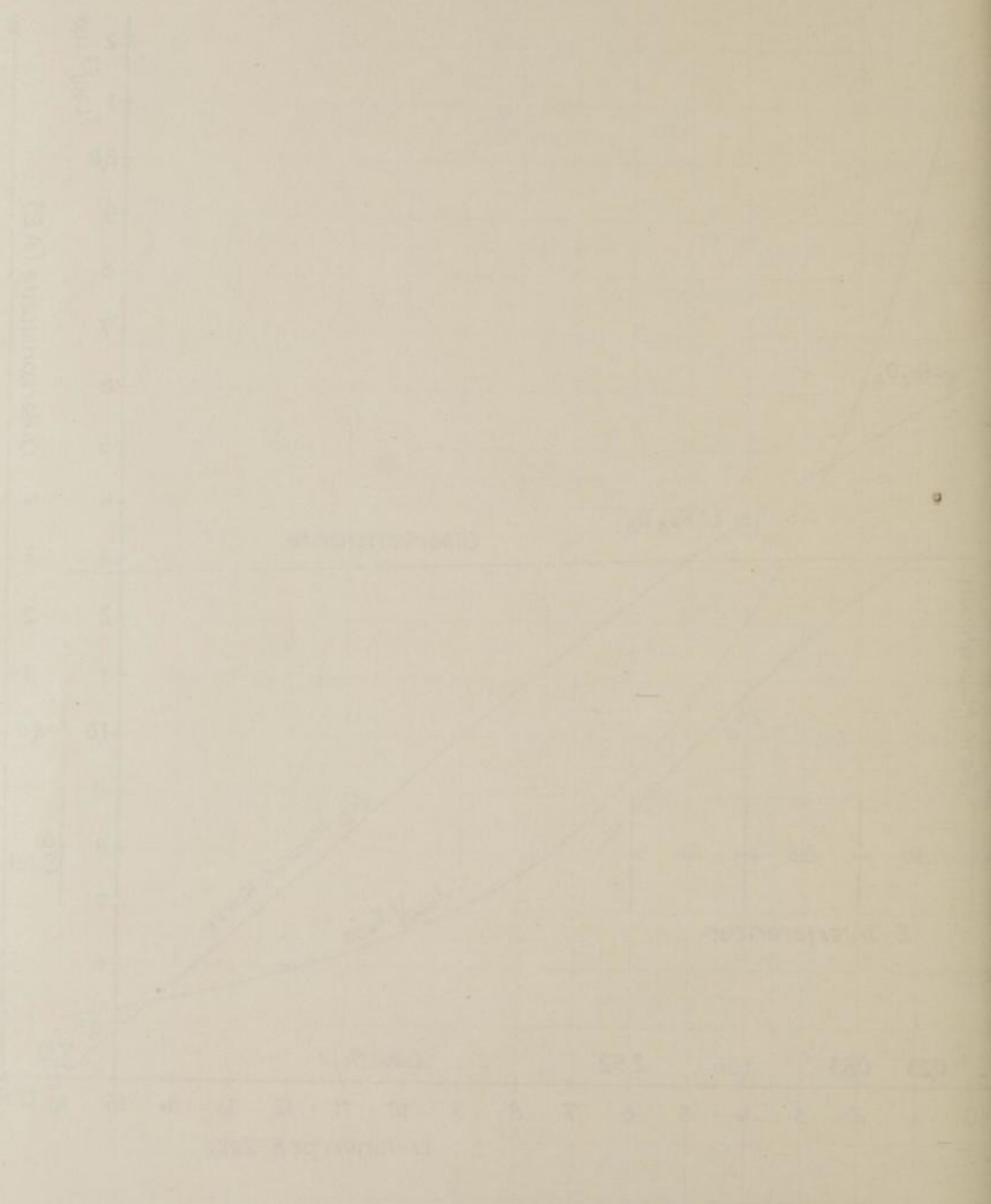
Lichtbogenoxide mit einem höheren Lithiumgehalt als 2,52 Gew.-% waren auf diesem Wege experimentell nicht zugänglich.

Das Gebiet von 2,52 bis 7,52 Gew.-% Lithium (LiFeO_2) wird wahrscheinlich ebenso alle möglichen nichtstöchiometrischen Verbindungen zulassen.

Die Elementarzelle des γ - Fe_2O_3 wird einem Gitter mit tetragonaler Überstruktur angehören. Das eigentliche Translationsgitter ist der Spinelltyp. Mit zunehmendem Lithiumgehalt wird bei ca. 1,6 Gew.-% Lithium die wahre Elementarzelle des Translationsgitters (Spinelltyp) erreicht. Höhere Lithiumkonzentrationen lassen das Spinellgitter in das kubisch-flächenzentrierte Gitter (Kochsalztyp) kontinuierlich übergehen.

In der Abb. 51 sind die markanten röntgenographischen und magnetischen Parameter, welche aus den einzelnen Ergebnissen resultieren, zusammenfassend als Funktion des Lithiumgehaltes dargestellt.

Die Formänderung, die bei der
Zerlegung in Abhängigkeit von der
Temperatur



Die
3,33
3,33
Die
tatar
drück
Gehal
Lithi
Die I
bewal
Sinte
vor.
Die G
&
Die w
Cern
form
Lithi
Für
2,52
Lithi
4-7
ca.
un d
(Lithi
Die
Eise
gele
para
zole

Die Gitterkonstante des Gamma Eisen-(III)-Oxid a_0 ist gleich 8,323 AE nimmt sukzessive ab und erreicht einen Grenzwert von 8,286 AE ($2 \cdot 4,143$ AE) bei 7,32 Gew.-% Lithium (LiFeO_2).

Die mit dieser Gitterkonstantenänderung einhergehende Intensitätsverschiebung wird durch den Quotienten I_{440}/I_{400} ausgedrückt. Das Intensitätsverhältnis wird mit zunehmendem Lithiumgehalt kleiner und erreicht einen Wert von 0,5 bei 7,32 Gew.-% Lithium (Lithiumferrit, LiFeO_2).

Die Intensitätsveränderung und die Abnahme der Gitterkonstante a_0 beweisen den allmählichen Übergang zum Kochsalzgitter. Das durch Sintern hergestellte Lithiumferrit (LiFeO_2) lag im Kochsalztyp vor.

Die Gesamtzahl der Interferenzen im Glanzwinkelbereich von $\vartheta = 10$ bis 60° beträgt für das Gitter der Überstruktur 35. Die wahre Elementarzelle (reines Spinellgitter) ist an 16 Interferenzen zu erkennen (ab 1,6 Gew.-% Lithium). Die obere Grenzform ist der Kochsalztyp mit 6 Interferenzen (Lithiumferrit, LiFeO_2 , 7,32 Gew.-% Lithium).

Für die magnetischen Betrachtungen wird das Gebiet von 0,83 bis 2,52 Gew.-% Lithium herausgegriffen. Unterhalb von 0,83 Gew.-% Lithium liegt das Dreiphasengebiet, bestehend aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, vor. Ab 0,83 Gew.-% Lithium liegt bis ca. 1,6 Gew.-% Lithium das Gitter der Überstruktur und von da an die Elementarzelle des reinen Spinells, Lithiumferrit (LiFe_5O_8) vor.

Die berechneten Werte für das magnetische Moment pro Kation Eisen-(III) (μ_B) der entsprechenden diskreten Verbindungen gehen mit den gemessenen Werten (gescherte Kurve) weitestgehend parallel und lassen sich dadurch mit dem Leerstellen-Strukturmodell in Einklang bringen.

10.2 Die Lichtbogenoxide der Magnesiumreihe

Für die Magnesiumreihe ergeben sich zwei stöchiometrische Verbindungen mit kubisch-dichtgepacktem Sauerstoffgitter:

- a) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Spinellgitter mit tetragonaler Überstruktur
- b) MgFe_2O_4 Spinellgitter (durch Sintern hergestellt)

Auch für diese Reihe konnte experimentell gezeigt werden, daß man, ausgehend vom $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bis zu einem Lichtbogenoxid mit einem Magnesiumgehalt von 11,91 Gew.-%, alle beliebigen nichtstöchiometrischen Magnesiumferrite darstellen kann. Auf diesem Wege ist also auch das Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) experimentell zugänglich.

Wie schon in (10.1) darauf hingewiesen wurde, wird das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ einem Gitter mit tetragonaler Überstruktur angehören. Das eigentliche Translationsgitter ist der Spinelltyp. Mit zunehmendem Magnesiumgehalt wird bei 8,02 Gew.-% Magnesium die wahre Elementarzelle des Translationsgitters (Spinelltyp) erreicht, welche dem Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) entspricht.

In der Abb. 52 sind die wesentlichen röntgenographischen und magnetischen Parameter, welche aus den Einzelergebnissen resultieren, zusammenfassend als Funktion des Magnesiumgehaltes dargestellt.

Die Gitterkonstante des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit a_0 gleich 8,323 AE nimmt sukzessive zu und erreicht bei 12,13 Gew.-% Magnesium (MgFe_2O_4) einen Grenzwert von 8,366 AE.

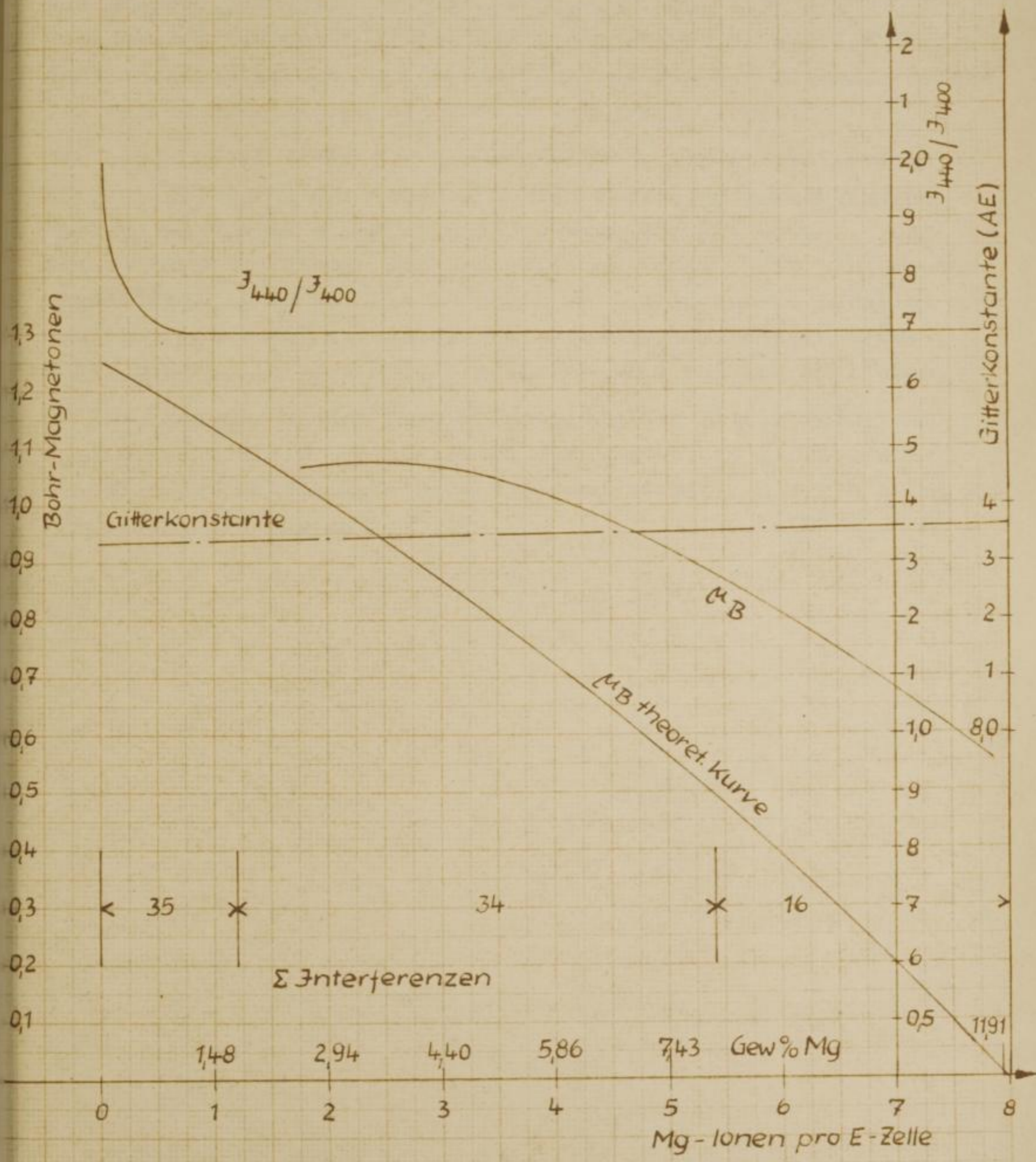
Das Intensitätsverhältnis I_{440}/I_{400} hat für reines $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ den Wert 2,0. Ab einem Magnesiumgehalt von ca. 1,40 Gew.-% ist der Quotient I_{440}/I_{400} nahezu konstant und besitzt den Wert 1,7.

Die Größe des Intensitätsverhältnisses und die Zunahme der Gitterkonstante a_0 beweisen den Übergang zum reinen Spinellgitter des Magnesiumferrit (MgFe_2O_4).

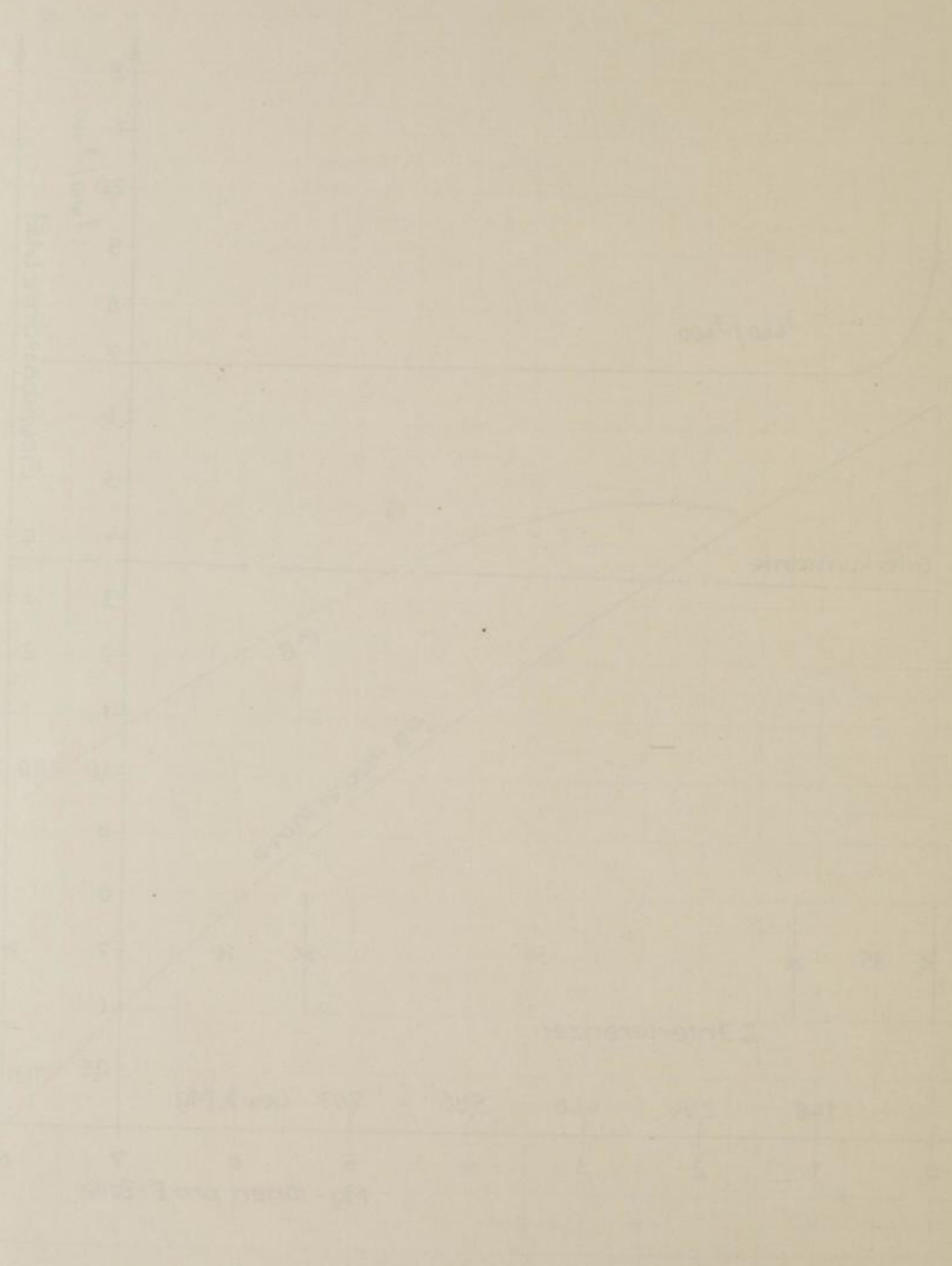
Die Gesamtzahl der Interferenzen im Glanzwinkelbereich von $\vartheta = 10$ bis 60° beträgt für das Gitter der Überstruktur 35. Die wahre Elementarzelle des Spinellgitters zeigt im Röntgenintensitätsdiagramm 16 Interferenzen. Diese Elementarzelle entspricht der Verbindung Magnesiumferrit (MgFe_2O_4).

Abb. 52

Die Parameter μ_B , a_0 , f_{440}/f_{400} und Σ Interferenzen in Abhängigkeit vom Magnesiumgehalt



Die Polymerisation von Methylmethacrylat
in Abhängigkeit von der Temperatur
Z. Interferenz



Für die magnetischen Betrachtungen wird das Gebiet von 1,73 bis 11,91 Gew.-% Magnesium herausgegriffen. Unterhalb von 1,73 Gew.-% Magnesium liegt das Dreiphasengebiet, bestehend aus δ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃ und ϵ -Fe₂O₃, vor. Von 1,73 bis 8,02 Gew.-% Magnesium liegen die Lichtbogenoxide mit dem Gitter der Überstruktur und von diesem Punkt an mit der Elementarzelle des reinen Spinells Magnesiumferrit (MgFe₂O₄) vor.

Die berechneten Werte für das magnetische Moment pro Kation Eisen-(III) (μ_B) der entsprechenden diskreten Verbindungen steigen an bis zu einem Magnesiumgehalt von 2,94 Gew.-%. Von diesem Punkt an nehmen die magnetischen Momente mit Zunahme des Magnesiumgehaltes ab. Die Meßwerte verlaufen nahezu parallel mit der theoretischen Kurve. Aus der Tatsache, daß die Meßwerte höher liegen als theoretisch erwartet wird muß man schließen:

Im Gegensatz zu den Lichtbogenoxiden der Lithiumreihe mit *i n v e r s e r* Spinellstruktur treten die Lichtbogenoxide der Magnesiumreihe weitestgehend mit *n o r m a l e r* Spinellstruktur auf.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

11.2
11.3
11.4
11.5
11.6

11. Zusammenfassung der Ergebnisse

11.1 Beim Abbrennen eines Lichtbogens zwischen Reinsteisenelektroden in Sauerstoffatmosphäre entsteht ein Dreiphasengemisch, in welchem der Hauptanteil γ - Fe_2O_3 darstellt. Die beiden anderen Phasen sind α - Fe_2O_3 und ε - Fe_2O_3 .

11.2 Unter den gleichen Bedingungen wurden lithiumhaltige (Lithiumgehalt zwischen 0,015 und 2,52 Gew.-%) und magnesiumhaltige (Magnesiumgehalt zwischen 0,09 und 11,91 Gew.-%) Lichtbogen - Eisen(III)-oxide hergestellt.

Die hergestellten Lichtbogenoxide entsprechen diskreten, nichtstöchiometrischen Verbindungen.

11.3 Elektronenoptische Untersuchungen ergaben für den Hauptanteil der Lichtbogenoxide eine Primärteilchengröße um 500 Å.

11.4 Durch Extraktionsversuche kann im Vergleich zu Lithiumferrit (LiFe_5O_8) und Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) - beide Ferrite verhielten sich bei den Extraktionsversuchen nahezu inert - gezeigt werden, daß nicht alles angebotene Lithium bzw. Magnesium im Eisen(III)-oxid-Gitter eingebaut wird.

11.5 Die Lichtbogenoxide der Lithiumreihe

11.51 Mit zunehmendem Lithiumgehalt nehmen die Konzentrationen an α - Fe_2O_3 und ε - Fe_2O_3 ab.

Bei einem Lithiumgehalt zwischen 0,83 bis 1,50 Gew.-% liegt die Überstruktur des Spinelltyps LiFe_5O_8 vor.

Ab 1,60 Gew.-% Lithium zeigt das Röntgenintensitätsdiagramm nur noch reine Spinell-Linien.

11.52 Mit Zunahme des Lithiumgehaltes ist eine Glanzwinkelverschiebung der spinellmäßig indizierbaren Linien nach höheren Werten (Abnahme der Gitterkonstante a_0) festzustellen.

11.53

11.54

11.55

11.56

11.6

11.61

11.62

11.63

11.53 Die ausgewählten Intensitäten der hkl 222, 400, 440, 622, 444 und 800 zeigen Intensitätsänderungen in Richtung Kochsalzstruktur. Die hkl 440 zeigt Intensitätsabnahme, die hkl 222, 400, 622, 444 und 800 zeigen Intensitätszunahme mit steigendem Lithiumgehalt.

11.54 Die Messungen der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen ergeben für reines Lichtbogenoxid einen Wert von $41,2 \text{ Gauß cm}^3 \text{ g}^{-1}$, durchlaufen bei ca. 0,5 Gew.-% Lithium ein Maximum von ungefähr $60 \text{ Gauß cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und zeigen bei einem Lichtbogenoxid mit 2,52 Gew.-% Lithium einen Wert von $25,1 \text{ Gauß cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

11.55 Thermomagnetische Untersuchungen lassen eine Abnahme der CURIE-Temperatur mit steigendem Lithiumgehalt erkennen.

11.56 Differentialthermoanalytische Untersuchungen zeigen für Proben mit einem größeren Lithiumgehalt als 1,2 Gew.-% zwei endotherme Piks zwischen 80 und 140° C und 420 und 480° C . Im Gebiet von 300° C erscheint eine breite Exothermie.

Durch thermogravimetrische Messungen lassen sich die endothermen Piks als Gewichtsabnahme belegen.

11.6 Die Lichtbogenoxide der Magnesiumreihe

11.61 Mit zunehmendem Magnesiumgehalt nehmen die Konzentrationen an $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ab.

11.62 Bei einem Magnesiumgehalt von 1,73 bis 8,02 Gew.-% erscheinen im Röntgenintensitätsdiagramm Linien der Überstruktur des Spinellgitters MgFe_2O_4 .

Von einem Magnesiumgehalt ab 8,1 Gew.-% ist nur noch die reine Spinellphase nachzuweisen.

11.63 Mit Zunahme des Magnesiumgehaltes tritt eine Glanzwinkelverschiebung der spinellmäßig indizierbaren Linien nach niederen Werten (Zunahme der Gitterkonstante a_0) auf.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

11.64

11.65

11.66

11.67

- 11.64 Die ausgewählten Intensitäten der hkl 200, 400, 511/333, 440 nehmen bis zu einem Magnesiumgehalt von 2,41 Gew.-% zu und bleiben von dieser Magnesiumkonzentration ab konstant.
- 11.65 Die Werte der spezifischen Sättigungsmagnetisierungen durchlaufen bei einem Magnesiumgehalt von 2,73 Gew.-% ein Maximum mit $74,6 \text{ Gauß cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und gehen dann für ein Lichtbogenoxid mit 11,91 Gew.-% Magnesium auf einen Wert von $50,1 \text{ Gauß cm}^3 \text{ g}^{-1}$ zurück.
- 11.66 Thermomagnetische Messungen lassen eine Abnahme der CURIE-Temperatur mit steigendem Magnesiumgehalt erkennen.
- 11.67 Differentialthermoanalytische Untersuchungen zeigen für alle magnesiumhaltigen Lichtbogenoxide im wesentlichen zwei schwache exotherme Paks zwischen 160 und 230° C und 380 und 440° C .

Bergakademie
- Bucherei -
Freiberg i. Sa.

