

Zur Natur von γ -Fe₂O₃

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

im Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften

der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Jörg Huber

aus Wabern

Gießen, 2004

1	Einführung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Aufgabenstellung	4
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Eisenoxide	5
2.2	Theorie der Festkörperkinetik am Beispiel der Magnetitoxidation	11
2.2.1	Vorüberlegung zum Mechanismus der Magnetitoxidation	11
2.2.2	Chemische Diffusion in Eisenoxiden mit Spinellstruktur: Chemischer Diffusionskoeffizient und Komponentendiffusions- koeffizient des Eisens	15
2.2.3	Komponentendiffusionskoeffizient und Defektkonzentration	19
2.2.4	Parabolisches Zeitgesetz: Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante	21
2.2.5	Adaption des parabolischen Zeitgesetzes auf die Belange von Pulverreaktionen	23
2.3	Einfluss ausgewählter Parameter auf die Teilchengröße von nasschemisch hergestellten Magnetitkristalliten	
2.3.1	Keimbildung und Keimwachstum: Kolloid- bzw. Solbildung	25
2.3.2	Kristallitgröße und Löslichkeitsverhalten: Ostwaldreifung	27
2.3.3	Koagulation	29
3	Apparativer Teil	33
3.1	Apparative Grundlagen	33
3.1.1	Thermogravimetrie	33
3.1.2	Pulverdiffraktometrie	35
3.1.3	Mößbauerspektroskopie	36
3.1.4	Stickstoffphysisorption	40
3.1.5	Cerimetrie	41
3.1.6	Herstellung von Gasmischungen	42
3.1.7	Trocknung von Gasen	42
3.1.8	Messung von Sauerstoffpartialdrücken	42
3.1.9	CO-CO ₂ -Sauerstoffpuffer	44
3.2	Verwendete Geräte	45
3.2.1	Öfen	45
3.2.2	Kugelmühle	46
3.2.3	Rasterelektronenmikroskop (REM)	46
3.2.4	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	46
3.2.5	EDX-Spektrometer	46
3.2.6	EELS-Spektrometer	47
3.2.7	Hochdruckautoklav	47
3.3	Verwendete Rechnerprogramme	47

4	Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse	49
4.1	Untersuchung der Bildung von Maghemit durch Oxidation von nasschemisch dargestelltem Magnetit	49
4.1.1	Nasschemische Darstellung von Magnetitteilchen mit definierter Teilchengröße	49
4.1.2	Charakterisierung des nasschemisch erzeugten Magnetits	51
4.1.2.1	Trocknungsverhalten	53
4.1.2.2	Mößbauerspektroskopie an ungetempertem und getempertem M6	56
4.1.2.3	Konsequenzen der Ergebnisse aus 4.1.2.1 und 4.1.2.2	59
4.1.2.4	Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit Hilfe der Stickstoffphysisorption	62
4.1.3	Oxidation von nasschemisch dargestelltem Magnetit	63
4.1.3.1	Temperaturabhängigkeit der Oxiadtionsgeschwindigkeit	64
4.1.3.2	Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit	69
4.1.3.3	Untersuchung der Oxidationsprodukte	73
4.1.4	Interpretation der Ergebnisse der Experimente an nasschemisch hergestelltem Magnetit	76
4.1.4.1	Teilchengrößenabhängigkeit der Aktivierungsenergien für die Oxidation der Magnetite M1, M6.2 und M6	76
4.1.4.2	Berechnung des Diffusionskoeffizienten der Eisenionen aus den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten	77
4.1.4.3	Vergleich der berechneten Diffusionskoeffizienten mit dem aus Literaturdaten für Magnetit abgeschätzten Wert (für 200°C)	80
4.1.4.4	Interpretation der ermittelten Unabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit der Magnetite M1 und M6.2 vom Sauerstoffpartialdruck	81
4.2	Untersuchung des Oxidationsverhaltens von trockenchemisch hergestelltem Magnetit (ME)	85
4.2.1	Darstellung von ME	85
4.2.2	Thermogravimetrische Untersuchung des Oxidationsverhaltens	87
4.2.3	Cerimetrische Bestimmung des Umsatzgrades	89
4.2.4	Ergebnisse der Diffraktometrie	90
4.2.5	Interpretation der Ergebnisse der Untersuchung des Oxidationsverhaltens von ME	96
5	Zusammenfassung	99
6	Literaturverzeichnis	101

1 Einführung

1.1 Einleitung

Die Verwendung von Eisenoxiden besitzt seit langer Zeit große Bedeutung. Schon in prähistorischer Zeit nutzte der Mensch natürliche Vorkommen. So dienten beispielsweise natürlicher Hämatit und Goethit als Pigmente zur Farbherstellung. Diese Anwendung hat sich bis zum heutigen Tag erhalten, wobei allerdings die Verwendung von natürlichen Vorkommen hinter die Verwendung von synthetisch erzeugten Pigmenten zurückgetreten ist.

Darüberhinaus haben sich im Laufe der industriellen Entwicklung auch noch andere Anwendungsgebiete für industriell hergestellte Eisenoxide herausgebildet. Diese lassen sich im Wesentlichen in zwei Bereiche unterteilen. Zum Einen ist dies der Einsatz als Katalysatoren - meist in der heterogenen Katalyse. Die Verwendung erstreckt sich sowohl auf den anorganischen Bereich, beispielsweise beim Haber-Bosch-Verfahren oder bei der katalytischen Oxidation von Kohlenstoffmonoxid [1], als auch auf den organischen Bereich, etwa bei der Dehydratisierung von Ethylbenzol zu Styrol [2].

Ein weiterer Anwendungsbereich ergibt sich aufgrund der ferrimagnetischen Eigenschaften der Eisenoxide mit Spinellstruktur, namentlich Magnetit und Maghemit. So ist Maghemit seit den 50-er Jahre des letzten Jahrhunderts das dominierende Material bei der Herstellung magnetischer Speichermedien. In jüngerer Zeit wurden den magnetischen Eisenoxiden, nicht zuletzt aufgrund ihrer toxikologischen Unbedenklichkeit, neue Einsatzmöglichkeiten aufgetan. So werden heute eisenoxidhaltige Suspensionen (Ferrofluide) als Flüssigmagnete zum Beispiel im Lautsprecherbau eingesetzt. Auch im Bereich der Medizin wird an der Einsetzbarkeit von Magnetit bzw. Maghemit gearbeitet:

Suspensionen feinteiliger Magnetit- bzw. Maghemit-Kristallite (Teilchendurchmesser ca. 10nm), die mit organischen Hüllen (engl.: Coatings) und daran gebundenen Effektoren - häufig Antikörper - versehen sind, werden im sog. Magnetozytolyse-Verfahren [3] zur Krebsbekämpfung eingesetzt. Aufgrund der spezifischen Bindung zwischen dem Ferrofluid und der Membran der Krebszellen werden sie dort in weitaus grösserer Menge gebunden als an Membranen gesunder Zellen. Durch Exposition des Gewebes gegenüber einem genau dosierten alternierenden magnetischen Feld kann die Temperatur der befallenen

und mit ferrimagnetischem Eisenoxid angereicherten Zellen gezielt über ein kritisches Maß erhöht werden, wodurch diese vernichtet werden.

Die aufgeführten Anwendungsbeispiele erklären ein nach wie vor hohes wissenschaftliches Interesse an den Eisenoxiden, deren chemische und physikalische Charakterisierung in vielen Belangen noch nicht vollständig ist. Es ist offensichtlich, dass die neuzeitlichen Anwendungen in erster Linie hohe Ansprüche an die Präparationsverfahren stellen. Aber auch die Kenntnis thermodynamischer Daten sowie Einblicke in die Bildungs- und Reaktionskinetik der Eisenoxide sind Gegenstand der Forschungsbemühungen. Letzteres nicht zuletzt wegen der Bedeutung für die Korrosionsforschung.

Neben den bekannten Eisenoxiden Wüstit, Magnetit und Hämatit existiert im Eisen-Sauerstoff-System noch ein weiteres Oxid. Dabei handelt es sich um den sog. Maghemit, das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dieses Oxid ist jedoch in keinem der geläufigen Phasen-Diagramme für das Fe-O-System, wie zum Beispiel in dem von Darken und Gurry aufgestellten (siehe Abb. 1), berücksichtigt. Dies hängt mit den unzulänglichen Kenntnissen bezüglich der Thermodynamik des Maghemits zusammen.

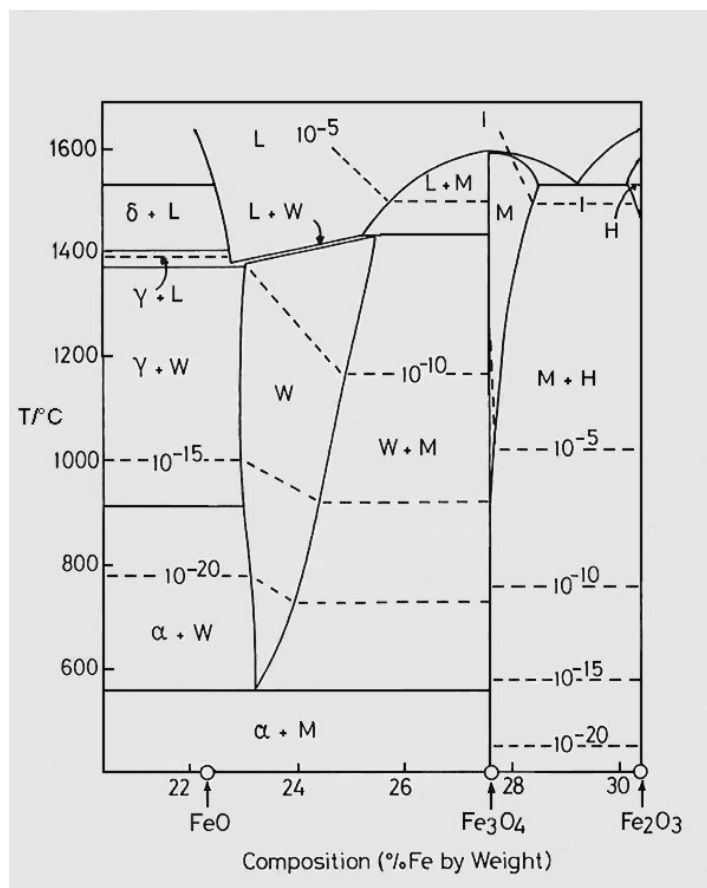


Abb. 1.1: Phasendiagramm des Fe-O-Systems nach Darken und Gurry [4]

α : $\alpha\text{-Fe}$
 γ : $\gamma\text{-Fe}$
 δ : $\delta\text{-Fe}$
 W : Wüstit
 M : Magnetit
 H : Hämatit
 L : Schmelze

gestrichelte Linie:
 Sauerstoffisobare
 (Einheit: bar)

Maghemit ist die metastabile Modifikation des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit). Seine Struktur ähnelt der des Inversspinells Magnetit (Fe_3O_4). Die Summenformel des Maghemits wird daher oft mit $\text{Fe}_{2\frac{2}{3}}\text{O}_4$ angegeben. Jahrzehntlang war man bemüht, die Frage nach der thermodynamischen Stabilität des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gegenüber $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit der Suche nach einer diskreten Umwandlungstemperatur zu beantworten. Heute geht man davon aus, dass hier eine kinetische Stabilität vorliegt und daher eher die Umwandlungsgeschwindigkeit und deren Temperaturabhängigkeit von Interesse ist. In diesem Zusammenhang wurde bereits von mehreren Autoren festgestellt, dass die Geschwindigkeit der $\gamma\text{-}\alpha$ -Umwandlung eine Funktion der Teilchengröße ist, wobei die Umwandlungsgeschwindigkeit umso größer ist, je kleiner die Maghemit-Partikel sind [5] [6]. Demgegenüber findet man aber auch in der neueren Literatur die Behauptung, dass die Umwandlungstemperatur mit abnehmender Teilchengröße steigt [7]. Auch bei der Darstellung von Maghemit durch Oxidation von Magnetit ist ein Teilchengrößeneinfluss feststellbar. Im Gegensatz zur $\gamma\text{-}\alpha$ -Umwandlung wirkt sich hierbei jedoch die Größe der Magnetit-Kristallite ungünstig auf die Darstellbarkeit des Maghemits aus. Es wird eine Obergrenze der Teilchengröße des Magnetits von 0,3 bis 0,5 μm postuliert, bei deren Überschreiten eine vollständige Oxidation zu Maghemit, d.h. ohne gleichzeitige Bildung von Hämatit, nicht mehr möglich ist [8] [9].

Strukturell kann Maghemit als ein kationendefizienter Magnetit (Fe_3O_4) aufgefasst werden. Die Kationenleerstellen sind im Idealfall auf Oktaederplätzen lokalisiert und weisen eine geordnete Verteilung auf, was zu einer tetragonalen Überstruktur führt [10]. Die zusätzlichen Reflexe im Beugungsdiagramm des Maghemits können zur Unterscheidung von Maghemit und Magnetit herangezogen werden.

Obwohl der Maghemit seit Jahrzehnten Objekt intensiver Untersuchungen ist, gibt es noch eine Reihe von Unklarheiten bezüglich seiner Eigenschaften:

So ist zum Beispiel der Mechanismus der Phasenumwandlung zum Hämatit wenig gesichert. Auch über den Mechanismus der Bildung des Maghemits im Allgemeinen und dem der Bildung durch Oxidation von Magnetit im Speziellen fehlen noch eindeutige Erkenntnisse. So ist beispielsweise die Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck nicht eindeutig geklärt. In der Literatur findet man Hinweise auf ein Ansteigen der Oxidationsgeschwindigkeit mit steigendem Sauerstoffpartialdruck [11] [12]. Dieser Sachverhalt wird bisweilen mit den angeblichen p-Typ-Halbleiter-Eigenschaften des Maghemits im

Bereich der eingestellten Sauerstoffpartialdrücke begründet. Andererseits gibt es Arbeiten zur Leitfähigkeit des Maghemits an Luft, in denen über n-Typ-Halbleitereigenschaften des Maghemits berichtet wird [13].

Schließlich ist die Einflussnahme des Wassers in Bezug auf die Bildung und die Stabilität des Maghemits noch nicht geklärt. Man geht allgemein davon aus, dass für die Bildung von Maghemit das Vorliegen von Wasser im jeweiligen Ausgangsmaterial erforderlich ist [14] [15]. Einige Autoren postulieren, dass Protonen für die Stabilität der Maghemit-Struktur verantwortlich sind [16]. Die Präsenz von Protonen im Maghemit konnte jedoch selbst mit Hilfe der Neutronenbeugung nicht nachgewiesen werden [10] [17] [18].

1.2 Aufgabenstellung

Im Hinblick auf die genannten Unklarheiten bezüglich des Maghemits schien es interessant, die Bildung des Maghemits durch Oxidation von Magnetit als Funktion von Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und Teilchengröße zu untersuchen. In Anbetracht des diskutierten möglichen Einflusses von Wasser sowohl auf die Bildung von Maghemit als auch auf dessen Stabilität wurde in dieser Arbeit bei allen Untersuchungen auf den Ausschluss von Wasser geachtet. Lediglich zu Vergleichszwecken wurden auch Experimente an wasserhaltigen Proben bzw. in wasserhaltiger Umgebung durchgeführt. Bei der Untersuchung der Bildungskinetik von Maghemit ist zu beachten, dass die Bildung in Konkurrenz zur Umwandlung in die stabilere $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Modifikation steht. Auf entsprechend niedrige Oxidationstemperaturen von unter 250°C war deswegen größter Wert zu legen, um die gleichzeitige Bildung von Hämatit zu unterdrücken.

Als Ausgangsmaterial kam zum Einen nasschemisch hergestellter Magnetit in Frage. Hierbei stand die Präparation von Magnetitchargen einheitlicher Teilchengröße im Teilchengrößenbereich von $0,1 - 0,5 \mu\text{m}$ im Vordergrund.

Zum Anderen sollte auch a priori wasserfreier Magnetit zum Einsatz kommen, der über Festkörperreaktion aus Reineisen in einem Sauerstoffpuffer hergestellt werden sollte.

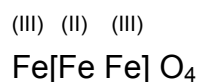
Der Verlauf der Oxidation sollte durch Verfolgen der Masseänderung als Funktion thermodynamischer Variablen und der Präparationsbedingungen mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Eisenoxide

Magnetit (Fe_3O_4)

Magnetit weist unterhalb seiner Curie-Temperatur von 850 K Ferrimagnetismus auf. Er besitzt Spinellstruktur mit inverser Kationenverteilung. Die Sauerstoffionen bilden eine kubisch dichteste Packung. Die Fe^{2+} - Ionen und die Hälfte der Fe^{3+} - Ionen befinden sich in der Hälfte der Oktaederlücken. Die andere Hälfte der Fe^{3+} - Ionen befindet sich in einem Achtel der Tetraederlücken. In der Literatur wird dieser Sachverhalt häufig durch folgende Schreibweise wiedergegeben:

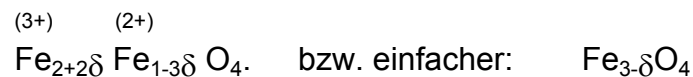


Oberhalb der Verwey-Temperatur von 118 K findet ein schneller Elektronenaustausch zwischen den Fe^{2+} - Ionen und den Fe^{3+} - Ionen in oktaedrischer Koordination statt. Diese Delokalisierung ist für die sehr gute elektronische Leitfähigkeit des Magnetits verantwortlich.

Magnetit kristallisiert im kubischen Kristallsystem und weist die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ auf. Die Elementarzelle weist eine 32-zählige Punktlage für die Sauerstoffionen sowie eine 16-zählige für die Eisenionen in oktaedrischer Koordination und eine 8-zählige für die Eisenionen in tetraedrischer Koordination auf. In der Elementarzelle befinden sich somit 8 Formeleinheiten. Die FeO_6 - Oktaeder weisen untereinander lediglich Kantenverknüpfungen auf. Die FeO_4 - Tetraeder sind mit benachbarten Oktaedern eckenverknüpft. Untereinander bilden sie keine Verknüpfung aus.

Magnetit kann unter bestimmten Herstellungsbedingungen eine nennenswerte Nichtstöchiometrie aufweisen. Die Stöchiometrieabweichung δ ist dabei auf das Überwiegen einer der beiden möglichen kationischen Defektarten nämlich Leerstellen im Kationenteilgitter sowie Eisenionen auf Zwischengitterplätzen zurückzuführen. Die Stöchiometrieabweichung ist daher genau wie die Konzentration der beiden Defekte eine Funktion von Sauerstoffpartialdruck und Temperatur [19]. Bei einer Temperatur von 1000°C und Sauerstoffpartialdrücken

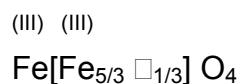
über 10^{-10} bar überwiegen die Leerstellen-Defekte. Die Stöchiometrieabweichung nimmt dann positive Werte an und ist auf ein Kationendefizit zurückzuführen, das dadurch zu Stande kommt, dass ein Teil der Eisen(II)-ionen fehlt und durch so viele Eisen(III)-ionen ersetzt ist, wie zur Wahrung der Elektroneutralität erforderlich ist. Bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken überwiegen die Zwischengitter-Defekte; die Stöchiometrieabweichung nimmt dann negative Werte an. Lediglich beim Übergang von einem Defektregime in das andere liegt stöchiometrischer Magnetit ($\delta=0$) vor. Der Übergang wird bei sinkenden Temperaturen zu immer niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken verschoben, so dass bei den gebräuchlichen Herstellungsbedingungen das Vorliegen einer positiven Stöchiometrieabweichung gesichert ist. Für die Summenformel von nicht stöchiometrischem Magnetit ergibt sich dann:



Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Maghemit ist das metastabile Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) und weist eine braune Farbe auf. Der Farbton variiert dabei mit der Teilchengröße. Dieses Eisenoxid zeigt wie der Magnetit Ferrimagnetismus. Seine Curie-Temperatur ist jedoch unbekannt, weil sie oberhalb des Temperaturbereichs liegt, in dem die Umwandlung zum stabilen Hämatit erfolgt.

Maghemit wird in der Literatur strukturell häufig als kationendefizienter Magnetit aufgefasst, was auch in folgender oft benutzter Summenformel zum Ausdruck kommt:



Diese Schreibweise erweckt den Eindruck, dass sich die Fehlstellen ausschließlich in Oktaederlücken befinden, was nicht belegt ist. Es werden in der Hauptsache zwei verschiedene Ausprägungen der Struktur des Maghemits unterschieden. Die Unterscheidung basiert darauf, dass sich die Fehlstellen statistisch oder geordnet im Kristall verteilen können.

Verteilen sich die Fehlstellen statistisch im Kristall, wobei jedoch unklar ist, ob sie lediglich auf den Oktaederplätzen der Spinellstruktur lokalisiert sein können oder ob sie auch Tetraederplätze einnehmen können, weist der solchermaßen aufgebaute Maghemit die gleiche Kristallstruktur auf wie der Magnetit. Er besitzt jedoch eine kleinere Gitterkonstante (siehe Tabelle 2.1).

Im Falle geordneter Fehlstellenverteilung kommt es zur Ausbildung einer tetragonalen Überstruktur mit der Raumgruppe $P4_32_12$, die sich von der Struktur des Lithiumferrits (LiFe_5O_8) ableitet. Die Gitterkonstanten sind a : 8.34 Å; c : 8.322 Å [10]. Die Ähnlichkeit der Röntgendiffraktogramme von Maghemit und Lithiumferrit führte in der Vergangenheit zu der fälschlichen Annahme, dass Maghemit keine binäre Phase sei, sondern eine ternäre Phase der Zusammensetzung HFe_5O_8 [10]. Die Verfeinerung der Maghemit-Struktur mit Hilfe der Rietveld-Methode anhand von Daten aus Neutronenbeugungsexperimenten ging von der Struktur des Lithiumferrits aus [10].

In der Elementarzelle des Maghemits (mit geordneter Fehlstellenverteilung) existieren vier Punktlagen für die Eisenionen. Zwei Punktlagen weisen eine Zähligkeit von 8 auf. Eine dieser beiden Punktlagen definiert die Eisenionen auf Tetraederplätzen; die andere definiert die Hälfte der Eisenionen auf Oktaederplätzen.

Die beiden übrigen Punktlagen, also die, die die restlichen Eisenionen auf Oktaederplätzen definieren, weisen eine Zähligkeit von 4 auf, wobei eine dieser letztgenannten Punktlagen nur zu einem Drittel besetzt ist. Außerdem gibt es 4 Punktlagen, die die Lage der Sauerstoffionen definieren. Sie weisen jeweils eine Zähligkeit von 8 auf. Damit ergibt sich für die Elementarzelle folgende Zusammensetzung:



Ein Ausschnitt aus der Struktur des Maghemits mit geordneter Fehlstellenverteilung ist in der folgenden Abbildung 2.1 dargestellt. Die Koordinationspolyeder der vier unterscheidbaren Typen von Eisenionen sind hier unterschiedlich gefärbt. Oktaedrische Koordinationspolyeder, die nur zu einem Drittel besetzten Atomlage sind rot hervorgehoben. Gut zu erkennen ist ihre Anordnung entlang einer 4-zähligen Schraubenachse in c -Richtung mit dem Translations-

vektor $1/4$. Die übrigen oktaedrischen Koordinationspolyeder sind gelb beziehungsweise grün, die tetraedrischen Koordinationspolyeder blau gefärbt.

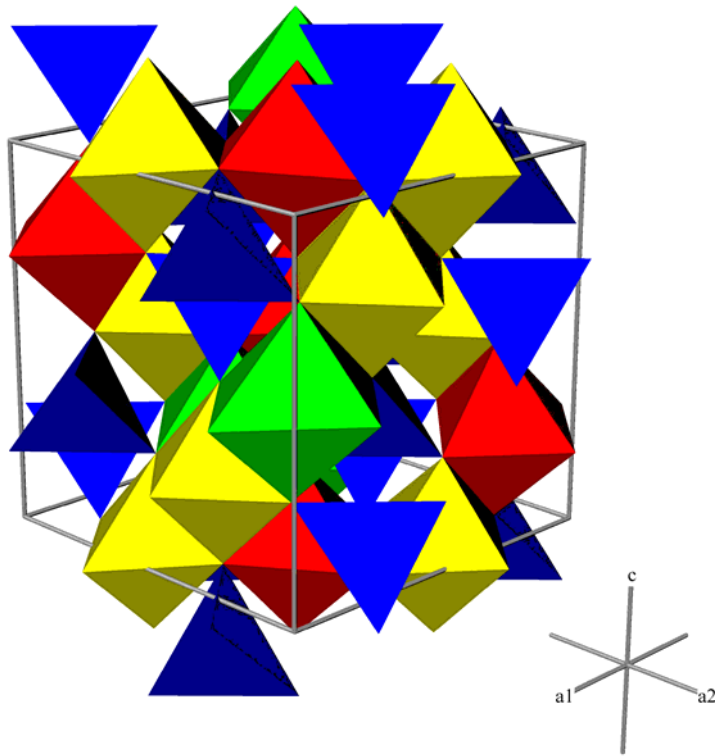


Abb. 2.1: Elementarzelle des Maghemits, erweitert um die Sauerstoffatome der Koordinationspolyeder der am Rand der Zelle gelegenen Eisenatome

Die Ausbildung der Überstruktur findet nicht in jedem Fall statt. Sie unterbleibt im Falle, dass der Maghemit sehr kleine Kristallite ausbildet (<20 nm) [20].

Das Vorliegen der geordneten Fehlstellenverteilung im Maghemit wirkt sich auf die röntgenografische Unterscheidbarkeit von Magnetit und Maghemit aus. Der Maghemit mit geordneter Fehlstellenverteilung weist grundsätzlich ein ähnliches Pulverdiffraktogramm auf wie der Magnetit. Es bilden sich aber zusätzliche Reflexe aus, die durch den Symmetrieabbau von der kubischen Symmetrie des Magnetits zur tetragonalen Symmetrie des Maghemits hervorgerufen werden. Die folgende Abbildung (2.2) zeigt einen Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Magnetit (schwarz) und Maghemit (rot).

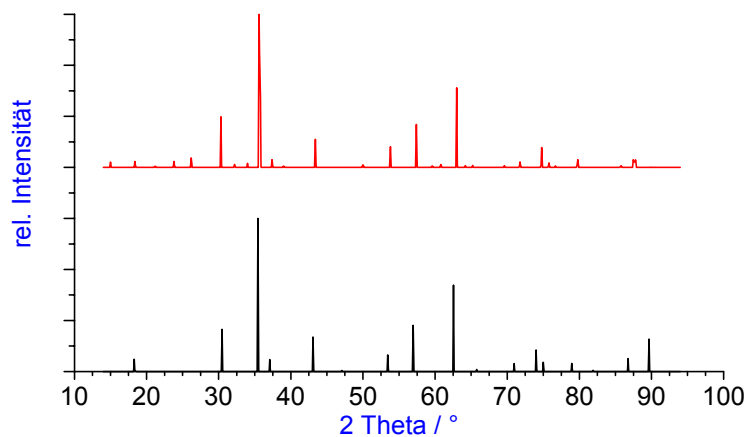


Abb. 2.2: Vergleich der simulierten Röntgenpulverdiffraktogramme von Maghemit (rot) und Magnetit (schwarz)

Es wird vermutet, dass die Fehlstellenanordnung in der erwähnten vierzähligen Punktlage ebenfalls geordnet erfolgt, was wiederum zu einer Überstruktur der tetragonalen (Über-)Struktur führt, bei der der Gitterparameter c verdreifacht wird [10]. Indiz hierfür ist das Vorhandensein von zusätzlichen schwachen Reflexen im Beugungsdiagramm des Maghemits (mit geordneter Fehlstellenverteilung), die in der entsprechenden Simulation eines solchen Beugungsdiagramms (Abb. 2.2) unter Verwendung der verfügbaren kristallographischen Daten nicht existieren.

Hämatit (α - Fe_2O_3)

Der Hämatit (α - Fe_2O_3), das unter Standardbedingungen thermodynamisch stabile Oxid des Eisens, besitzt eine rote Farbe. Auch hier ist der Farbton teilchengrößenabhängig. In Bezug auf seine magnetischen Eigenschaften finden sich widersprüchliche Angaben. Während in der allgemeinen Literatur von Paramagnetismus die Rede ist, findet man in der spezielleren Literatur zwei magnetische Phasenübergänge: Beim Überschreiten der Morin-Temperatur von 260K findet der Übergang vom Antiferromagnetismus zu einem schwachen Ferromagnetismus statt. Der Übergang zum Paramagnetismus erfolgt beim Überschreiten der Curie-Temperatur von 956 K.

Hämatit kristallisiert in der Korund-Struktur. Die Sauerstoffionen bilden eine hexagonal dichteste Packung. Die Eisenionen besetzen zwei Drittel der vorhandenen Oktaederlücken. Die Koordinationspolyeder sind untereinander sowohl ecken-, kanten- als auch flächenverknüpft.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die kristallographischen Daten der Strukturen der oben angeführten Eisenoxide.

Tabelle 2.1: Kristallographische Daten der Eisenoxide

	Magnetit [21]	Lithiumferrit [22]	Maghemit [10]	Hämatit [21]
Raumgruppe (H.M.)	Fd3m (kub.)	P4 ₃ 32 (kub.)	P4 ₃ 2 ₁ 2 (tetr.)	R $\bar{3}$ c (hexag.)
Gitterparameter	a = 8.396 Å	a = 8.314 Å	a = 8.34 Å c = 8.32 Å	a = 5.034 c = 13.752
Atomlagen	Fe ₁ : 0.125, 0.125, 0 Fe ₂ : 0.5, 0.5, 0.5 O: 0.25468, x, x	Li: 0.625, 0.625, 0.625 Fe ₁ : 0.9981, x, x Fe ₂ : 0.125, 0.3674, 0.8826 O ₁ : 0.3849, x, x O ₂ : 0.1169, 0.1272, 0.3835	Fe ₁ : 0.744, 0.996, 0.120 Fe ₂ : 0.62, 0.62, 0 Fe ₃ : 0.364, 0.867, 0.984 Fe ₄ : 0.140, 0.140, 0 O ₁ : 0.615, 0.869, 0.986 O ₂ : 0.119, 0.377, 0.995 O ₃ : 0.137, 0.861, 0.993 O ₄ : 0.383, 0.631, 0.997	Fe: 0, 0, 0 O: 0.3059, 0, 0.25
Formeleinheiten in der Elementarzelle	8	8	10.66	6

2.2 Theorie der Festkörperkinetik am Beispiel der Maghemitbildung durch Magnetitoxidation

2.2.1 Vorüberlegungen zum Mechanismus der Magnetit-Oxidation

Ziel der Untersuchungen ist die Entwicklung eines plausiblen Modells für den Mechanismus der Oxidation von Magnetit zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Folgende Untersuchungsergebnisse und Annahmen fließen in die hier dargelegten theoretischen Überlegungen zum Mechanismus ein:

Der zeitliche Verlauf der Oxidation gehorcht der Jander-Gleichung. Dies setzt die Gültigkeit des Parabolischen Wachstumsgesetzes und damit einen Mechanismus, dem Festkörper-Diffusion zugrunde liegt, voraus.

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen [23] [24] an teilweise oxidierten Magnetitproben weisen auf das gleichzeitige Vorliegen von Magnetit und Maghemit hin. Die Ausbildung einer nicht stöchiometrischen Phase $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (x maximal $1/3$) während der Magnetit-Oxidation wird daher ausgeschlossen. Stattdessen kann man von der Ausbildung einer Produktphase aus Maghemit ausgehen. Für den Transport der Ionen und Elektronen durch die Produktphase werden die im Folgenden dargelegten Überlegungen angestellt.

Ionentransport: Anionen- oder Kationendiffusion?

Die Raumerfüllung der Sauerstoffionen in der Spinellstruktur des Magnetit beträgt ca. 62%. In der defekten Spinellstruktur des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist sie sogar noch etwas größer. Die Diffusion von Sauerstoffionen durch den Festkörper wird aufgrund der dichten Anionen-Packung von vornherein ausgeschlossen.

Die Struktur des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ weist, wenn man sie als defekte Spinellstruktur auffasst ($\text{Fe}_{8/3} \square_{1/3}\text{O}_4$), gegenüber der des idealen Spinells eine Fehlstellenkonzentration von $1/9$ bezogen auf die Kationenplätze auf.

Eine Diffusion von Eisenionen über diese Fehlstellen ist daher als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Oxidation anzunehmen.

Elektronentransport

Maghemit wird in der Literatur als n-Typ-Halbleiter beschrieben [25]. Auch die eigenen Thermokraftmessungen an Maghemit, der aus den Oxidationsexperimenten stammt, führen zu diesem Ergebnis:

Hier wurde die Thermokraft an einer Maghemit-Probe (Länge ca. 1cm), die einem Temperaturgradienten von 7,1 K ausgesetzt war, zu $-18.122 \mu\text{V}$ bestimmt. Daraus resultiert ein **Seebeck-Koeffizient** $\alpha = -2,25 \mu\text{V/K}$.

Die Frage, ob Band-Leitung oder ein Hopping-Mechanismus vorliegt, kann zur Zeit nicht beantwortet werden und ist auch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Die beschriebenen Überlegungen münden in das folgende theoretische Modell für die Magnetit-Oxidation:

Modell

Die Oxidation erfolgt durch Einbau von Sauerstoff an eine sich während der Oxidation bildende Maghemit-Schicht. Die Eisenionen diffundieren über Kationen-Fehlstellen in der Maghemit-Schicht nach außen. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Diffusion von quasifreien Elektronen in die gleiche Richtung. Dies wird in folgendem Schema (Abb. 2.3) verdeutlicht:

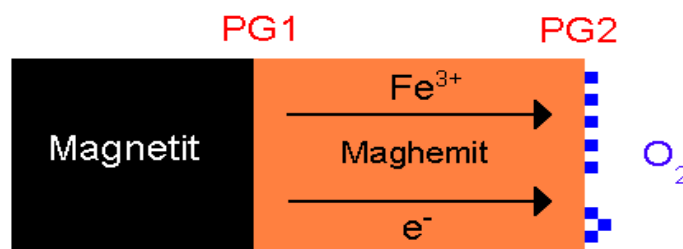


Abb. 2.3: Schema zur Magnetit-Oxidation (PG = Phasengrenze)

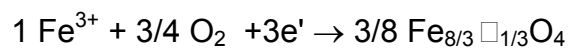
Dieses grobe Modell soll im Folgenden noch etwas präzisiert werden:

Die Maghemit-Bildung erfolgt nicht ausschließlich durch epitaktischen Sauerstoffanbau an die Ausgangsphase Magnetit. Dieses Anwachsen wird nur den kleineren Teil der Maghemit-Bildung ausmachen. Ein weitaus größerer Teil muss durch die Oxidation von Fe^{2+} -Ionen und Herausschmelzen von Fe^{3+} -Ionen aus der Magnetitphase an der Phasengrenze 1 (PG1) entstehen. Dies soll durch die nachfolgende Phasenbilanz skizziert werden.

Bilanz des Phasenwachstums für beide Phasengrenzen der gebildeten Maghemit-Schicht

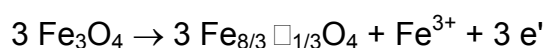
Es soll eine Bilanz des Phasenwachstums für beide Phasengrenzen (PG1 und PG2) der gebildeten Maghemit-Schicht bezogen auf den Durchtritt von einem Mol Fe^{3+} -Ionen durch die Phasengrenzen PG1 und PG2 aufgestellt werden.

PG2: Der Durchtritt von einem Mol Fe^{3+} -Ionen, verbunden mit dem Einbau eines $3/4$ Mols O_2 , bedeutet die Bildung eines $3/8$ Mols $\text{Fe}_{8/3} \square_{1/3} \text{O}_4$ nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Elektronen können dabei über einen Hopping-Mechanismus transportiert werden. In der Kröger-Vink-Schreibweise könnte man das Elektron folgendermaßen formulieren: $\text{e}' = \text{Fe}_{\text{Fe}^{3+}}^{2+}$

PG1: Der Ausbau von einem Mol Fe^{3+} -Ionen aus dem Magnetit, verbunden mit der Oxidation von 3 Molen Fe^{2+} -Ionen, bedeutet die Bildung von drei Molen $\text{Fe}_{8/3} \square_{1/3} \text{O}_4$ nach folgender Reaktionsgleichung:



Insgesamt ergibt sich für den betrachteten Fall die Bildung von $27/8$ Mol $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, von denen $3/8$ Mol (= $1/9$ des insgesamt gebildeten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) an PG2 anwachsen, während $24/8$ Mol (= $8/9$ des insgesamt gebildeten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) an PG1 entstehen.

Dies bedeutet für das Phasenwachstum der $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase, dass es zu $8/9$ nach innen, also in die Magnetit-Phase hinein, und lediglich zu $1/9$ nach außen, also an der Phasengrenze zur Gasphase, stattfindet.

Unter der Voraussetzung, dass die Durchtrittsflächen an beiden Phasengrenzen gleich groß sind, ist damit der Anteil des nach innen gerichteten Schichtdickenwachstums am Gesamtschichtdickenwachstum (Δx) der $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht achtmal so groß wie der des nach außen gerichteten Wachstums. Dies ist in Abbildung 2.4 veranschaulicht.

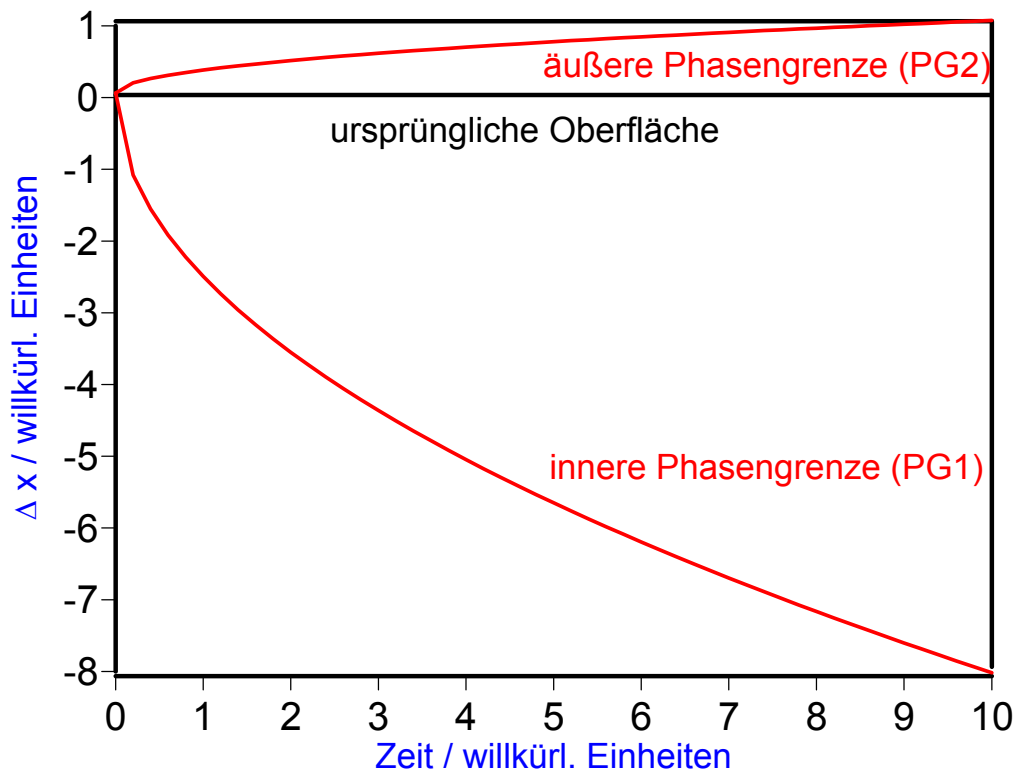


Abb. 2.4: Wachstum der γ - Fe_2O_3 -Schicht an den Phasengrenzen Maghemit/Sauerstoff (PG2) und Maghemit/Magnetit (PG1)

Dieser Sachverhalt wirkt sich dahingehend aus, dass ionische Defekte, die im Magnetit vorliegen, die Kinetik der Magnetitoxidation beeinflussen werden, weil diese Defekte auch in der sich ausbildenden Produktschicht vorhanden sein werden.

Unter Berücksichtigung der in Kap. 2.2.5 angestellten geometrischen Überlegungen für das Schichtdickenwachstum in kugelförmigen Kristalliten wird offensichtlich, dass die Bilanz des Phasenwachstums bei Festkörpern mit Kugelsymmetrie, um die es sich im Zusammenhang mit dieser Arbeit handelt, nur annähernd und auch nur bei nicht zu großer Schichtdicke gelten kann.

2.2.2 Chemische Diffusion in Eisenoxiden mit Spinellstruktur: Chemischer Diffusionskoeffizient des Eisens und Komponentendiffusionskoeffizient des Eisens [26] [27] [28]

Es wird angenommen, dass die Oxidation durch epitaxialen Anbau von Sauerstoff an die Produktphase und Auswärtsdiffusion von Kationen erfolgt. Als Träger der zur Wahrung der Elektroneutralität erforderlichen elektronischen Leitfähigkeit werden quasifreie Elektronen angenommen.

Als Triebkraft der Reaktion tritt der Gradient des chemischen Potentials des Eisens zwischen den beiden Phasengrenzen der Produktschicht auf, der einen Transport von Materie entgegen diesem Gradienten zur Folge hat. Ziel ist der vollständige Abbau des Gradienten. Das hierbei auftretende Transportphänomen wird als chemische Diffusion bezeichnet. Hierbei handelt es sich um die gekoppelte Diffusion ionischer und elektronischer Ladungsträger.

Im betrachteten Fall soll angenommen werden, dass die Teilleitfähigkeit der Elektronen wesentlich größer ist als die der Eisenionen. Demgegenüber soll die Teilleitfähigkeit der Sauerstoffionen als vernachlässigbar angesehen werden. Unter diesen Voraussetzungen kann der Fluss des Eisens j_{Fe} relativ zu dem als ortsfest angesehenen Anionenteilgitter mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes beschrieben werden:

$$j_{Fe} = -\tilde{D}_{Fe} \frac{dc_{Fe}}{dx} \quad (2.1)$$

$\tilde{D}_{Fe}$: chemischer Diffusionskoeffizient des Eisens

$\frac{dc_{Fe}}{dx}$: Gradient der Konzentration des Eisens

Diese Gleichung enthält den Konzentrationsgradienten des Eisens. Dieser ist experimentell schwer zugänglich. Einfacher ist es, die Transportvorgänge mit Hilfe von Transportgleichungen zu beschreiben, die dem Gebiet der irreversiblen Thermodynamik entstammen. Hierbei treten als Triebkräfte die Gradienten des elektrochemischen bzw. chemischen Potentials der diffundierenden Spezies auf. Die fundamentale Gleichung für den Materiefluss einer Teilchensorte i im Gradienten eines chemischen Potentials bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes lautet:

$$j_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.2)$$

L_i : Transportkoeffizient der Teilchensorte i

$\frac{d\mu_i}{dx}$: Gradient des chemischen Potentials der Teilchensorte i

Außerdem ist die Elektroneutralitätsbedingung zu beachten, die für die Korrelation der Flüsse der einzelnen Komponenten sorgt. So muss für die Summe der Flüsse gelten:

$$\sum_i z_i j_i = 0 \quad (2.3)$$

Betrachtet seien hier der Fluss der Kationen $j_{Fe^{3+}}$ sowie der der Elektronen j_{e^-} :

$$j_{Fe^{3+}} = -L_{Fe^{3+}} \frac{d\mu_{Fe^{3+}}}{dx} \quad (2.2a)$$

$$j_{e^-} = -L_{e^-} \frac{d\mu_{e^-}}{dx} \quad (2.2b)$$

Unter Beachtung von (2.3) ergibt sich zwischen ihnen folgender Zusammenhang:

$$3 \cdot j_{Fe^{3+}} + (-1) \cdot j_{e^-} = 0 \Leftrightarrow j_{Fe^{3+}} = \frac{j_{e^-}}{3} \quad (2.4)$$

Darüber hinaus lässt sich für den aus (2.2a) und (2.2b) resultierenden Fluss von Eisenatomen j_{Fe} formulieren:

$$j_{Fe} = -L_{Fe} \frac{d\mu_{Fe}}{dx} \quad (2.2c)$$

Auch die chemischen Potentiale der drei Spezies sind miteinander korreliert:

$$\mu_{Fe} = \mu_{Fe^{3+}} + 3 \mu_{e^-} \quad (2.5)$$

Ersetzt man in (2.2c) das chemische Potential des Eisens durch (2.5), ergibt sich:

$$j_{Fe} = -L_{Fe} \frac{d\mu_{Fe^{3+}} + 3 \cdot d\mu_{e^-}}{dx} \quad (2.6)$$

bzw:

$$j_{Fe} = -L_{Fe} \left(\frac{d\mu_{Fe^{3+}}}{dx} + 3 \frac{d\mu_{e^-}}{dx} \right) \quad (2.6a)$$

Formt man die Flussgleichungen für die Eisenionen und Elektronen (2.2a) und (2.2b) nach den jeweiligen Potentialgradienten um und setzt diese in (2.6a) ein, gelangt man zu:

$$j_{Fe} = -L_{Fe} \left(\frac{j_{Fe^{3+}}}{-L_{Fe^{3+}}} + 3 \frac{j_{e^-}}{-L_{e^-}} \right) \quad (2.7)$$

Ersetzt man j_{e^-} mit Hilfe von Gleichung (2.4) und berücksichtigt außerdem, dass $j_{Fe} = j_{Fe^{3+}}$ sein muss, ergibt sich aus (2.7):

$$j_{Fe^{3+}} = -L_{Fe} \left(\frac{j_{Fe^{3+}}}{-L_{Fe^{3+}}} + 3^2 \frac{j_{Fe^{3+}}}{-L_{e^-}} \right) \quad (2.7a)$$

Umformen von (2.7a) nach dem Transportkoeffizienten für das atomare Eisen L_{Fe} liefert:

$$L_{Fe} = \frac{L_{Fe^{3+}} \cdot L_{e^-}}{3^2 L_{Fe^{3+}} + L_{e^-}} \quad (2.8)$$

Einsetzen von (2.8) in (2.2c) führt zu:

$$j_{Fe} = - \frac{L_{Fe^{3+}} \cdot L_{e^-}}{3^2 L_{Fe^{3+}} + L_{e^-}} \frac{d\mu_{Fe}}{dx} \quad (2.9)$$

Im vorliegenden Fall soll die Beweglichkeit der Elektronen als groß im Vergleich zu der der Kationen angesehen werden: $L_{e^-} \gg L_{Fe^{3+}}$

Gleichung (2.9) vereinfacht sich dadurch zu:

$$j_{Fe} = -L_{Fe^{3+}} \frac{d\mu_{Fe}}{dx} \quad (2.10)$$

Der Vergleich von (2.10) mit (2.2c) macht deutlich, dass $L_{Fe^{3+}} \approx L_{Fe}$ sein muss. Daher soll in der Folge nur der Transportkoeffizient der ungeladenen Spezies L_{Fe} betrachtet werden. Für j_{Fe} ist also (2.2c) maßgeblich.

Mit dem Ausdruck für das chemische Potential $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ kann man in (2.2c) $d\mu_{Fe}$ durch $RT d \ln a_{Fe}$ ersetzen:

$$j_{Fe} = -L_{Fe}RT \frac{d \ln a_{Fe}}{dx} \quad (2.11)$$

Erweitern des letzten Terms von (2.11) mit $d c_{Fe}$ liefert:

$$j_{Fe} = -L_{Fe}RT \frac{d \ln a_{Fe}}{d c_{Fe}} \frac{d c_{Fe}}{dx} \quad (2.12)$$

Mit $dc_{Fe} = c_{Fe} \cdot d \ln c_{Fe}$ wird daraus:

$$j_{Fe} = - \left[\left(L_{Fe} \cdot \frac{RT}{c_{Fe}} \right) \frac{d \ln a_{Fe}}{d \ln c_{Fe}} \right] \frac{d c_{Fe}}{dx} \quad (2.12a)$$

Der Vergleich von (2.12a) mit dem 1. Fickschen Gesetz (2.1) führt zu folgender Identifizierung für den chemischen Diffusionskoeffizienten:

$$\tilde{D}_{Fe} = \left(L_{Fe} \cdot \frac{RT}{c_{Fe}} \right) \frac{d \ln a_{Fe}}{d \ln c_{Fe}} \quad (2.13)$$

Den Term in den runden Klammern bezeichnet man als Komponentendiffusionskoeffizienten D_{Fe} des Eisens:

$$D_{Fe} = L_{Fe} \cdot \frac{RT}{c_{Fe}} \quad (2.14)$$

Dieser ist experimentell zugänglich. Gleichung (2.12a) lässt sich damit alternativ ausdrücken:

$$j_{Fe} = -D_{Fe} \frac{d \ln a_{Fe}}{d \ln c_{Fe}} \cdot \frac{d c_{Fe}}{dx} \quad (2.12b)$$

Gesucht wird eine Flussgleichung, die den Gradienten des chemischen Potentials als Triebkraft aufweist. Dazu wird in Gleichung (2.2c) der Transportkoeffizient des Eisens mit Hilfe von (2.14) ausgedrückt:

$$j_{Fe} = - \frac{D_{Fe} c_{Fe}}{RT} \frac{d \mu_{Fe}}{dx} \quad (2.15)$$

Den Term $\frac{d \ln a_{Fe}}{d \ln c_{Fe}}$ bezeichnet man als thermodynamischen Faktor. Er lässt sich mit Hilfe des zugrundeliegenden Defektmodells ermitteln. Dies ist notwendig, um $\tilde{D}_{Fe}$ in D_{Fe} zu überführen. Durch Einführung des Aktivitätskoeffizienten $f_i = \frac{a_i}{c_i}$ lässt sich der thermodynamische Faktor auch alternativ formulieren:

$$\frac{d \ln a_{Fe}}{d \ln c_{Fe}} = 1 + \frac{d \ln f_{Fe}}{d \ln c_{Fe}} \quad (2.16)$$

Falls der Aktivitätskoeffizient des Eisens keine Funktion der Eisenkonzentration ist, wird der thermodynamische Faktor eins. Das heißt, es herrscht Identität zwischen der Aktivität und der Konzentration des Eisens. Der chemische Diffusionskoeffizient ist dann gleich dem Komponentendiffusionskoeffizienten.

In der Literatur wird genau dieser Fall für Magnetit beschrieben [29]. Begründet wird diese Feststellung mit dem Vorhandensein von Fe^{2+} - und Fe^{3+} - Ionen. Dies führt zu einem verschwindend kleinen Diffusionspotential, wodurch der Beschleunigungsfaktor, gemeint ist der Wert des thermodynamischen Faktors, eins wird.

2.2.3 Komponentendiffusionskoeffizient und Defektkonzentration

Zur Herstellung eines Zusammenhanges zwischen dem Komponentendiffusionskoeffizienten und der Defektkonzentration, im betrachteten Fall also der Konzentration der Fehlstellen im Kationenteilgitter, muss man eine atomistische Deutung des Diffusionskoeffizienten heranziehen. Setzt man einen Diffusionsmechanismus voraus, bei dem Ionen über Fehlstellen im betreffenden Teilgitter springen, lässt sich der Diffusionskoeffizient der Fehlstellen mit folgender Gleichung beschreiben:

$$D_V = \frac{1}{6} \cdot a^2 \cdot \Gamma_V \quad (2.17)$$

a : mittlerer Sprungabstand

Γ_V : Sprungfrequenz der Fehlstellen zu den nächst benachbarten Kationenplätzen

Analog lässt sich für den Diffusionskoeffizienten der diffundierenden Ionen formulieren:

$$D_{Ion} = \frac{1}{6} \cdot a^2 \cdot \Gamma_{Ion} \quad (2.18)$$

Γ_{Ion} : Sprungfrequenz der Ionen zu den nächst benachbarten Fehlstellen

Die Sprungfrequenzen der Ionen und der Fehlstellen sind über eine simple Sprungbilanz miteinander verknüpft: Pro Zeiteinheit muss die Zahl der Sprünge der Ionen gleich der der Fehlstellen sein. Es gilt also:

$$\Gamma_V \cdot n_V = \Gamma_{Ion} \cdot n_{Ion} \quad (2.19)$$

n_i : Zahl der Teilchen der Sorte i im Kristallgitter

Damit ergibt sich für die Sprungfrequenz der Kationen:

$$\Gamma_{Ion} = \Gamma_V \cdot \frac{n_V}{n_{Ion}} \quad (2.20)$$

Für den Diffusionskoeffizienten der Kationen folgt dann:

$$D_{Ion} = \frac{1}{6} \cdot a^2 \cdot \Gamma_V \cdot \frac{n_V}{n_{Ion}} \quad (2.21)$$

Das Verhältnis der Anzahl der Fehlstellen zur Anzahl der Kationen ist gleich dem Verhältnis der Molenbrüche der beiden Teilchensorten:

$$\frac{n_V}{n_{Ion}} = \frac{x_V}{x_{Ion}} \quad (2.22)$$

x_i : Molenbruch der Teilchensorte i im Kristallgitter

Setzt man (2.22) in (2.21) ein, erhält man:

$$D_{Ion} = \frac{1}{6} \cdot a^2 \cdot \Gamma_V \cdot \frac{x_V}{x_{Ion}} \quad (2.21a)$$

Der Vergleich von (2.21a) mit (2.17) liefert:

$$D_{Ion} = D_V \cdot \frac{x_V}{x_{Ion}}$$

bzw.:

$$D_V \cdot x_V = D_{lon} \cdot x_{lon} \quad (2.23)$$

Im Allgemeinen ist x_{lon} nahezu eins, weswegen sich (2.23) vereinfacht ausdrücken lässt:

$$D_{lon} = D_V \cdot x_V \quad (2.23a)$$

2.2.4 Parabolisches Zeitgesetz: Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante

Für den Fluss der Teilchensorte i gilt folgende allgemeine Definition:

$$j_i = \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} \quad (2.24)$$

A : Grenzfläche, über die der Transport erfolgt
 t : Zeit
 n_i : Stoffmenge der Komponente i

Die Stoffmenge und die Grenzfläche lassen sich durch folgende geometrische Betrachtung in Beziehung setzen:

$$n_i = c_i \cdot V = c_i \cdot \Delta x \cdot A \quad (2.25)$$

c_i : Konzentration der Komponente i in der Produktschicht
 V : Volumen der Produktschicht
 Δx : Dicke der Produktschicht

Setzt man Gleichung (2.25) in Gleichung (2.24) ein, erhält man:

$$j_i = c_i \frac{d\Delta x}{dt} \quad (2.26)$$

Umformen nach dem Schichtdickenwachstum ergibt:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{j_i}{c_i} \quad (2.26a)$$

Die differentielle Form des parabolischen Wachstumsgesetzes lautet:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{1}{\Delta x} k_p \quad (2.27)$$

k_p : parabolische Geschwindigkeitsskonstante

Eine analog zu Gleichung (2.26a) aufgebaute Gleichung lässt sich von der vereinfachten Flussgleichung (2.15) ausgehend formulieren:

$$j_{Fe} = - \frac{D_{Fe} c_{Fe}}{RT} \frac{d\mu_{Fe}}{d\Delta x} \quad (2.15)$$

Separieren der Variablen liefert:

$$j_{Fe} \cdot d\Delta x = - \frac{D_{Fe} c_{Fe}}{RT} \cdot d\mu_{Fe} \quad (2.28)$$

Die bestimmte Integration in den nachstehend angegebenen Grenzen:

$$\int_0^{\Delta x} j_{Fe} \cdot d\Delta x = - \int_{\mu'}^{\mu''} \frac{D_{Fe} c_{Fe}}{RT} \cdot d\mu_{Fe} \quad (2.29)$$

μ' : chemisches Potential des Eisens an der inneren Phasengrenze

μ'' : chemisches Potential des Eisens an der äußeren Phasengrenze

liefert folgendes Zwischenergebnis:

$$j_{Fe} \cdot \Delta x = - \int_{\mu'}^{\mu''} \frac{D_{Fe} c_{Fe}}{RT} \cdot d\mu_{Fe}$$

bzw.:

$$j_{Fe} = - \frac{1}{\Delta x} \cdot \int_{\mu'}^{\mu''} \frac{D_{Fe} c_{Fe}}{RT} \cdot d\mu_{Fe} \quad (2.29a)$$

Einsetzen der Flussgleichung (2.29a) in die Gleichung für das Schichtdickenwachstum (2.26a) führt zu:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{1}{\Delta x} \cdot \frac{1}{c_{Fe}} \cdot \int_{\mu'}^{\mu''} \frac{D_{Fe} c_{Fe}}{RT} \cdot d\mu_{Fe} \quad (2.30)$$

c_{Fe} : Konzentration des Eisens im Maghemit

Unter der vereinfachenden Annahme, dass der Komponentendiffusionskoeffizient des Eisens keine Funktion des chemischen Potentials des Eisens ist, gilt:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{1}{\Delta x} \cdot \frac{D_{Fe}}{RT} \cdot \int_{\mu'}^{\mu''} d\mu_{Fe} \quad (2.30a)$$

Der Vergleich von Gleichung (2.30a) mit der differentiellen Form des parabolischen Wachstumsgesetzes führt zu folgender Identifizierung für k_p :

$$k_p = -\frac{D_{Fe}}{RT} \cdot \int_{\mu'}^{\mu''} d\mu_{Fe} \quad (2.31)$$

Die bestimmte Integration liefert dann:

$$k_p = -\frac{D_{Fe}}{RT} \cdot (\mu''_{Fe} - \mu'_{Fe}) \quad (2.32)$$

bzw.:

$$k_p = \frac{D_{Fe}}{RT} \cdot (\mu'_{Fe} - \mu''_{Fe}) \quad (2.32a)$$

μ' : chemisches Potential des Eisens an der inneren Phasengrenze

μ'' : chemisches Potential des Eisens an der äußeren Phasengrenze

2.2.5 Adaption des parabolischen Zeitgesetzes auf die Belange von Pulverreaktionen [30]

Ein Zeitgesetz, das den Verlauf der Reaktion von pulverförmigen uniformen Feststoffteilchen mit anderen Feststoffteilchen oder der Gasphase beschreibt, wurde von W. Jander [30] entwickelt. In die Herleitung dieses Zeitgesetzes fließen folgende fundamentalen Annahmen ein:

1. Es gilt das parabolische Wachstumsgesetz:

$$x^2 = 2kt \quad (2.33)$$

2. Die Feststoffteilchen besitzen kugelförmige Gestalt

3. Die Molvolumina von Edukt und Produkt sind in etwa gleich.

Gerade die letzte Annahme trifft in den seltensten Fällen zu, was zur Entwicklung verbesserter Zeitgesetze wie zum Beispiel der Carter-Gleichung [30] geführt hat. Bei der Oxidation von Magnetit zu Maghemit ist die dritte Annahme jedoch annähernd gewährleistet. Hier tritt eine Volumenzunahme von lediglich ca. 4 %

auf. Daher kann die Magnetit-Oxidation mit Hilfe des Janderschen Zeitgesetzes beschrieben werden.

Die Herleitung des Zeitgesetzes basiert auf folgender geometrischer Betrachtung:

Eine Kugel aus Eduktmaterial mit dem Radius r weist nach einer bestimmten Reaktionsdauer eine bestimmte Dicke der Reaktionsschicht x auf (Abb. 2.5).

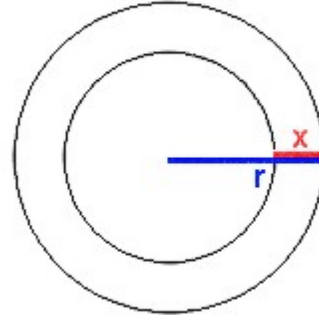


Abb. 2.5: schematische Darstellung der Deckschichtbildung auf einem kugelförmigen Eduktkristallit

Für das Volumen V_{Rest} des noch nicht umgesetzten Eduktes im Inneren der Kugel ergibt sich daraus:

$$V_{Rest} = \frac{4}{3}\pi(r-x)^3 \quad (2.34)$$

Ausgehend vom Umsatzgrad α , der das Verhältnis der Stoffmenge des Produktes und der des ursprünglich vorhandenen Eduktes darstellt, lässt sich außerdem eine Volumenbilanz aufstellen:

Mit:
$$V_{Produkt} = \alpha \cdot V_{Anfang} \quad (2.35)$$

ergibt sich für das Restvolumen an nicht umgesetzten Eduktmaterial V_{Rest} :

$$V_{Rest} = V_{Anfang} - V_{Produkt} = V_{Anfang}(1-\alpha) \quad (2.36)$$

bzw.:
$$V_{Rest} = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3(1-\alpha) \quad (2.37)$$

Gleichsetzen von (2.34) und (2.37) und Umformen nach der Schichtdicke x liefert:

$$x = r\left(1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right) \quad (2.38)$$

Durch Einsetzen von (2.38) in (2.33) erhält man:

$$r^2 \left(1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right)^2 = 2k_p t$$

bzw.:

$$\left(1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right)^2 = \frac{2k_p}{r^2} t \quad (2.39)$$

Gleichung (2.39) wird als **Jander-Gleichung** bezeichnet. Die zeitliche Änderung des Umsatzgrades lässt sich bei Feststoff-Gas-Reaktionen mit Hilfe der Thermogravimetrie verfolgen. Dabei errechnet sich der Umsatzgrad aus der Division der Masseänderung durch den Endwert der Masseänderung.

Die Eignung der Jander-Gleichung zur Linearisierung der Umsatzgrad-Zeit-Diagramme bei der Magnetitoxidation ist aus der Literatur bekannt. Gallagher et al. [31] stellten bei der Interpretation ihrer Untersuchungen an Magnetit (mit einer Teilchengröße von 0.088-0.125 mm !!) im Temperaturbereich von 500 bis 720°C mit Hilfe der Thermogravimetrie fest, dass die Jander-Gleichung die besten Linearisierungsergebnisse liefert.

2.3 Einfluss ausgewählter Parameter auf die Teilchengröße von nass-chemisch hergestellten Magnetitkristalliten

Die nasschemische Darstellung von Magnetit, wie sie im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit erfolgte, lässt sich thematisch auf Grund der hierbei erreichten Teilchengrößen (0,1 – 0,4 µm) in den Bereich der Kolloidchemie einordnen. Ziel war die Bildung möglichst einheitlicher (monodisperser), einkristalliner Teilchen bis zu einer Obergrenze für die Teilchengröße von 0,5 µm. Ausgehend von einer bei pH 9,2 gepufferten, Eisen(II)-ionen enthaltenden Lösung ist der Startpunkt der nasschemischen Magnetitbildung die Ausbildung eines $\text{FeO}_x\text{OH}_{(2-2x)}$ -Gels auf Grund von Olations- und Oxolationsprozessen.

2.3.1 Keimbildung und Keimwachstum: Kolloid- bzw. Solbildung

Die Initiierung der Magnetitsolbildung erfolgt durch Oxidation von zwei Dritteln der vorhandenen Eisen(II)-ionen durch Zutropfen eines Oxidationsmittels (KNO_3) unter

starker Durchmischung. Durch die Erhöhung der Konzentration der Fe^{3+} -Ionen, kommt es nach Überschreiten der Gleichgewichtslöslichkeit auf ein kritisches Maß, man spricht dann von kritischer Übersättigung, zur Ausbildung von Magnetitkeimen. Schon dieser erste Schritt wirkt sich auf die spätere Teilchengröße des Magnetits aus. Die Erzeugung einer hohen Zahl von Keimen, zum Beispiel durch schnelle Oxidation oder hohe Ausgangskonzentration an Eisenionen, führt zur Ausbildung relativ kleiner Kristallite. Erfolgt die weitere Zugabe von Oxidationsmittel langsam, kann die kritische Konzentration wieder unterschritten werden. Die weitere Bildung von Magnetitkeimen unterbleibt in diesem Fall.

Den zweiten Schritt der Solbildung stellt das Keimwachstum dar. Dieser Vorgang wird auch als Kondensation bezeichnet. Dabei werden solange Eisenionen sowie Hydroxidionen oder Wassermoleküle (letztere werden auf Grund von Olations- bzw. Oxolationsprozessen bei ausreichend hohem pH zu Sauerstoffionen deprotoniert [32]) aus der Lösung in das Kristallgitter der sich ausbildenden Magnetitkristallite eingebaut, bis diese Eduktkomponenten aufgebraucht sind, beziehungsweise bis das Löslichkeitsprodukt unterschritten wird. Für diese ersten beiden Schritte stellte Von Weimarn [33] folgende empirische Regel auf: "Die Herstellung kolloider Dispersionen gelingt entweder in stark verdünnten oder hochkonzentrierten Lösungen. Aus Lösungen mittlerer Konzentration entstehen meist keine kolloidalen sondern grobdisperse Dispersionen." Zur Erläuterung: In hochkonzentrierten Lösungen bildet sich eine große Zahl von Keimen; aus stark verdünnten Lösungen erfolgt die Kondensation mit geringer Geschwindigkeit, so dass hier die Keimbildung weiter voranschreiten kann. Hat man das Ziel, möglichst große Partikel zu erzeugen, sollten also "mittlere" Konzentrationen gewählt werden. Bei der gewählten Methode (Erhöhung der Konzentration der Fe^{3+} -Ionen durch Zutropfen eines Oxidationsmittels zu einer Fe^{2+} -Ionen enthaltenden Lösung) ist auf starke Durchmischung zu achten, um die Konzentrationen der Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Ionen möglichst homogen zu halten. Nur dann sind überall in der Lösung gleiche Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeit zu erwarten. Dies ist die Voraussetzung für den Erhalt monodisperser Solteilchen.

2.3.2 Kristallitgröße und Löslichkeitsverhalten: Ostwaldreifung

Einen weiteren Wachstumsschritt markiert die Alterung der Sole, die auch als Ostwald-Reifung bezeichnet wird. Letztendlich können auch über dieses Phänomen keine genauen quantitativen Vorhersagen gemacht werden. Qualitativ lässt sich aber sagen, dass ein kleines Teilchen ($\varnothing < 10\text{nm}$), das in einem Lösungsmittel wie z.B. Wasser dispergiert ist, eine höhere Löslichkeit aufweist als ein größeres. Dies führt mit der Zeit zu einer Auflösung der kleineren Teilchen unter gleichzeitiger Vergrößerung der größeren Teilchen [21]. Die Begründung für diese qualitative Aussage ist in folgender thermodynamischer Betrachtung zu sehen.

Die Zerkleinerung eines kompakten Festkörpers in viele kleine kugelförmige Partikel führt zu einer Vergrößerung des chemischen Potentials der festen Phase. Die Differenz des chemischen Potentials der festen Phase vor und nach der Zerkleinerung und der damit verbundene Unterschied der Löslichkeitsprodukte von kompakter und zerkleinerter fester Phase lässt sich analog zur Herleitung der Kelvin-Gleichung (die den erhöhten Dampfdruck kleiner Tröpfchen beschreibt) aus der Änderung der Grenzflächenenergie unter Beachtung der Gleichgewichtsbedingung (Die differentielle Änderung dG der freien Enthalpie G des Gesamtsystems muss Null sein.) herleiten [33] [34]. Es gilt:

$$dG = \mu_I \cdot dn_I + \mu_{II} \cdot dn_{II} + \gamma \cdot dA = 0 \quad (2.40)$$

- μ_I : chemisches Potential der unzerkleinerten festen Phase
- μ_{II} : chemisches Potential der zerkleinerten festen Phase
- dn_I : Änderung der Stoffmenge an unzerkleinerter fester Phase
- dn_{II} : Änderung der Stoffmenge an zerkleinerter fester Phase
- γ : Grenzflächenpotential
- dA : Änderung der Grenzfläche

Mit $dn_I = -dn_{II}$ ergibt sich:

$$\mu_{II} - \mu_I = \gamma \frac{dA}{dn_{II}} \quad (2.41)$$

Die Differenz der chemischen Potentiale vor und nach der Zerkleinerung soll in der Folge als ΔG_Z bezeichnet werden:

$$\Delta G_Z = \mu_{II} - \mu_I \quad (2.42)$$

Der Differentialquotient in Gleichung (2.41) lässt sich nach einigen geometrischen

Betrachtungen lösen.

Für die Grenzfläche der festen Phase gilt: $A = z4\pi r^2$ (2.43)

z : Anzahl der Partikel

r : Radius der Partikel

Für das Volumen der festen Phase gilt: $V = V_m \cdot n_{II} = z \frac{4}{3} \pi r^3$ (2.44)

V_m : Molvolumen der festen Phase

Der Vergleich von (2.43) und (2.44) führt zu folgendem Ausdruck für die Stoff-

mengenabhängigkeit der Grenzfläche: $A = \frac{3 \cdot V_m \cdot n_{II}}{r}$ (2.45)

Da auch der Partikelradius r nach (2.44) selbst eine Funktion von n_{II} ist, ergibt sich unter Beachtung der Produkt- sowie der Kettenregel für den Differentialquotienten aus (2.41):

$$\frac{dA}{dn_{II}} = \frac{2 \cdot V_m}{r} \quad (2.46)$$

Damit wird aus Gleichung (2.42) : $\Delta G_z = \gamma \cdot \frac{2 \cdot V_m}{r}$ (2.47)

Für die freie Standardreaktionsenthalpie eines Auflösungsvorgangs ΔG_o gilt allgemein:

$$\Delta G_o = -RT \ln K_L \quad (2.48)$$

K_L : Gleichgewichtskonstante für das Auflösungsgleichgewicht eines ionisch aufgebauten Festkörpers

Für das Auflösungsgleichgewicht der zerkleinerten und der unzerkleinerten festen Phase gilt speziell:

$$\Delta G_{II}^o = -RT \ln K_{L(II)} \quad (2.48a)$$

bzw.: $\Delta G_I^o = -RT \ln K_{L(I)} \quad (2.48b)$

Der Unterschied der freien Enthalpien für das Auflösungsgleichgewicht von großen und kleinen Partikeln entspricht dem Unterschied der chemischen

Potentiale von zerkleinerter und unzerkleinerter Phase und damit der zusätzlichen Oberflächenenergie ΔG_Z . Die Bilanz für die freie Enthalpie lautet daher:

$$\Delta G_I^o - \Delta G_{II}^o = \Delta G_Z \quad (2.49)$$

Durch Einsetzen von (2.48a) und (2.48b) sowie (2.49) wird daraus:

$$-RT \ln \frac{K_{L(I)}}{K_{L(II)}} = \gamma \frac{2 \cdot V_M}{r}$$

bzw.:

$$\ln \frac{K_{L(II)}}{K_{L(I)}} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_M}{RT} \cdot \frac{1}{r} \quad (2.50)$$

Die qualitative Aussage dieser Bilanz lautet: Mit abnehmendem Teilchendurchmesser nimmt das Löslichkeitsprodukt einer festen Phase zu.

Resultat der Ostwald-Reifung sollte neben einer Vergrößerung eines Teils der Solteilchen auch eine Vereinheitlichung der Teilchengröße sein.

2.3.3 Koagulation

Ein wesentlicher Störfaktor bei der Solbildung, die wunschgemäß zu Einkristalliten führen soll, ist die Koagulation, also die Agglomeration von Solteilchen zu größeren Aggregaten. Diese Koagulate können im ungünstigen Fall polykristallin sein. Durch Kontaktrekristallisation kann es jedoch auch zur Ausbildung von Einkristallen kommen. Letzteres wurde mit Hilfe von TEM-Untersuchungen der Magnetitbildung während der Oxidation von Eisen(II)hydroxid-Gel beobachtet [35]. Die Koagulation erfolgt durch Zusammenstöße zwischen den Solteilchen aufgrund der Brownschen Bewegung. Im Folgenden sollen die Faktoren, die zur Koagulation führen können oder sie beeinflussen, beleuchtet werden.

Triebkraft

Die Triebkraft für die Koagulation stellt die Grenzflächenenergie dar. Durch die Koagulation kommt es zu einer spontanen Verringerung der Grenzflächenenergie. Daraus resultiert die Bildung von größeren Partikeln aus kleineren durch Zusammenlagerung und Ausbildung einer gemeinsamen Phasengrenze zum Lösungsmittel. Eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung kann durch eine

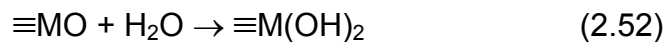
Erhöhung der Konzentration von Ionen oder Molekülen im Grenzflächenbereich erreicht werden. Den mathematischen Zusammenhang zwischen der Konzentration von Ionen bzw. Molekülen und der Grenzflächenspannung liefert die **Gibbs-Duhem-Gleichung**:

$$d\gamma = \sum_i -\Gamma_i d\mu_i \quad (2.51)$$

γ : Grenzflächenspannung
 Γ_i : Grenzflächenkonzentration der Komponente i
 μ_i : chemisches Potential der Komponente i

Oberflächenverhalten von Magnetitkristalliten in wässriger Dispersion

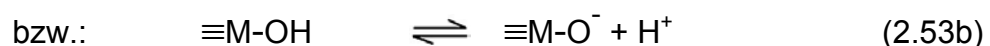
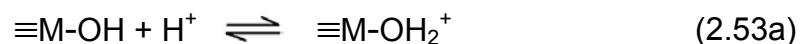
Die an der Oberfläche von Metalloxiden gelegenen Metallatome bilden durch Reaktion mit Wasser Hydroxylgruppen aus [21]. Dies ist in der folgenden schematischen Reaktionsgleichung veranschaulicht:



$\equiv$: Bindungen des Metallatoms zu Sauerstoffionen im Kristallgitter

Der Grund für dieses Verhalten ist darin zu sehen, dass die an der Oberfläche gelegenen Metallatome koordinativ ungesättigt sind. Sie stellen Lewis-Säuren dar. Angelagerte Wassermoleküle stellen dem Metallatom ein freies Elektronenpaar zur Verfügung. Sie stellen also Lewis-Basen dar.

Die bei dieser Reaktion gebildeten Hydroxylgruppen unterliegen einem Protonierungs-/Deprotonierungsgleichgewicht. Dieser Sachverhalt kann vereinfacht durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergegeben werden:



Eine quantitative Betrachtung dieser Säure-Base-Gleichgewichte ist aufgrund der Abhängigkeit einerseits von der Kristallitgröße und andererseits von der Art des umgebenden Elektrolyten nahezu unmöglich.

Die Oberflächenladung der hydroxylierten Oxid-Oberfläche hängt vom pH-Wert des Lösungsmittels ab. Sie variiert von stark positiver Ladungsdichte bei niedrigem pH über einen Zustand ohne jegliche Oberflächenladung am sog. Point of

Zero Charge (PZC) bis zu stark negativer Ladungsdichte bei hohem pH-Wert. Die Angaben für den PZC von Magnetit schwanken in einem weiten Bereich von 8,1 [34] über 7,1 bis 6,4 [21]. Für Eisenoxide generell erstreckt sich der Bereich für den PZC von 6-10 [17]. Sie sind damit nicht so sauer wie beispielsweise MnO_2 und SiO_2 ($\text{PZC} < 3$).

Die Oberflächenladung wird durch eine diffuse Schicht von Gegenionen aus der umgebenden wässrigen Lösung kompensiert. Es kommt zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht.

Stabilität einer Dispersion gegen Koagulation

Für die Stabilität einer Dispersion, d.h. für deren mehr oder weniger stark ausgeprägte Koagulationsneigung sind sowohl repulsive als auch attraktive Kräfte zwischen den dispergierten Teilchen verantwortlich. Nach der DLVO-Theorie (benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek [33]) tritt als repulsive Kraft die elektrostatische Abstoßung zwischen den in der Regel gleichartig geladenen Koagulationspartnern in Erscheinung. Als attraktive Kraft wird in der DLVO-Theorie die London- bzw. Van-der-Waals-Kraft zwischen den dispergierten Partikeln angeführt. Es soll an dieser Stelle nur die repulsive, das Sol stabilisierende Kraft betrachtet werden.

Die repulsive Kraft resultiert aus dem Potential der elektrischen Doppelschicht zwischen den Solteilchen und dem sie umgebenden Elektrolyten sowie der Dicke der elektrischen Doppelschicht. Das elektrische Potential an der Kolloidoberfläche ist um so größer, je höher die Oberflächenladungsdichte ist. Die Höhe der Oberflächenladungsdichte von in Wasser dispergierten Oxidpartikeln wird durch den pH festgelegt. Sie ist um so größer, je weiter der pH vom PZC entfernt ist. Innerhalb der Doppelschicht findet mit zunehmender Entfernung von der Kolloidoberfläche ein Potentialabfall statt.

Die Dicke der diffusen Doppelschicht wird von der Ionenstärke der wässrigen Phase bestimmt. Sie ist um so kleiner, je größer die Ionenstärke ist, weil mit steigender Ionenstärke die Oberflächenladungen immer besser abgeschirmt werden. Nach der Debye-Hückel-Theorie ist die Dicke der Doppelschicht willkürlich als diejenige Entfernung von der geladenen Oberfläche definiert, bei der das Potential der Doppelschicht Φ auf den e-ten Teil des Oberflächenpotentials Φ_0 gesunken ist. Der Zusammenhang für die Höhe des Oberflächenpotentials und

der Dicke der Doppelschicht d ist durch folgende Gleichung gegeben: [36]:

$$\Phi = \frac{z \cdot q_e}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot r} e^{-r/d} \quad \text{bzw.} \quad \Phi = \Phi_0 \cdot e^{-r/d} \quad (2.54)$$

ε : elektr. Feldkonstante z : Ladung des Elektrolyten
 q_e : elektr. Elementarladung r : Abstand von der Grenzfläche

Die Abhängigkeit der Dicke der Doppelschicht d von der Ionenstärke I :

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (2.55)$$

z_i : Ladung eines Ions der Sorte i

c_i : Konzentration der Ionen der Sorte i

wird durch nachstehende Gleichung genähert:

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot R \cdot T}{2 \cdot I \cdot F^2}} \quad (2.56)$$

F : Faradaykonstante

Weil die Doppelschicht gewissermaßen die Schutzschicht des Solteilchens gegen die Koagulation darstellt, gilt für die Stabilität der Dispersion: Je größer die Ionenstärke innerhalb des Dispersionsmittels ist, je kleiner also die Dicke der Doppelschicht ist, desto größer ist die Koagulationsneigung.

Es fällt auf, dass eine Erhöhung der Ionenstärke zwei Effekte verursacht, die sich auf die Koagulationsneigung der dispergierten Phase auswirken: Zum einen die gerade erwähnte Verringerung der Dicke der Doppelschicht, die die Koagulation erleichtert; zum anderen aber auch, wie weiter oben erwähnt, eine Herabsetzung der Oberflächenspannung, die die Koagulationsneigung der Partikel verringert. Eine quantitative Aussage über den Zusammenhang zwischen Konzentrationen der beteiligten Ionen, einschließlich pH-Wert, und der Koagulationsneigung und damit der resultierenden Teilchengröße wird somit erschwert bzw. unmöglich gemacht.

3 Apparativer Teil

3.1 Apparative Grundlagen

3.1.1 Thermogravimetrie (TG)

Die Thermogravimetrie stellt ein Analyseverfahren dar, bei dem die Masse einer Probe als Funktion der Temperatur oder der Zeit überwacht wird, wobei die Temperatur der Probe in einer festgelegten Atmosphäre vorgegeben ist [37].

Diese Methode eignet sich für die Untersuchung von Reaktionen, bei denen Materieaustausch zwischen einer Probe und ihrer gasförmigen Umgebung stattfindet. Mit Hilfe der Thermogravimetrie können also sowohl physikalische Phänomene wie das Verdampfen, Kondensieren, Sublimieren oder Resublimieren als auch chemische Vorgänge wie Zersetzungsreaktionen (Dehydratation, Decarboxylierung) oder Festkörperoxidation bzw. -reduktion untersucht werden.

Dabei kann prinzipiell zwischen zwei Vorgehensweisen unterschieden werden. Zum einen kann die Messung bei konstanter Heizrate erfolgen, zum anderen bei konstanter Temperatur. Die erste Vorgehensweise ist geeignet, Absolutwerte für Masseänderungen zu bestimmen oder, zusammen mit der DTA, Phasenumwandlungstemperaturen zu ermitteln bzw. Umwandlungen zu charakterisieren. Die isotherme Methode, die im Zuge der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kam, kann dagegen zur Ermittlung kinetischer Daten herangezogen werden.

Aufbau einer Thermowaage

Zur Verfolgung der Masseänderung während der Magnetitoxidation wurde eine Thermowaage vom Typ *LINSEIS* L81 mit senkrechter Ofengeometrie verwendet. Im Aufbau entspricht sie einer Balkenwaage. Auf der einen Seite des Waagebalkens befindet sich der senkrecht aufgehängte Probenhalter, auf der anderen Seite befinden sich Gegengewichte zum Ausgleich. Der Probenhalter taucht in einen Röhrenofen ein. Die Waage ist komplett gekapselt, um das Arbeiten in der gewünschten Gasatmosphäre zu ermöglichen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Der wassergekühlte Ofen besitzt ein Siliziumcarbid-Heizrohr und kann Temperaturen bis 1500°C erzeugen.

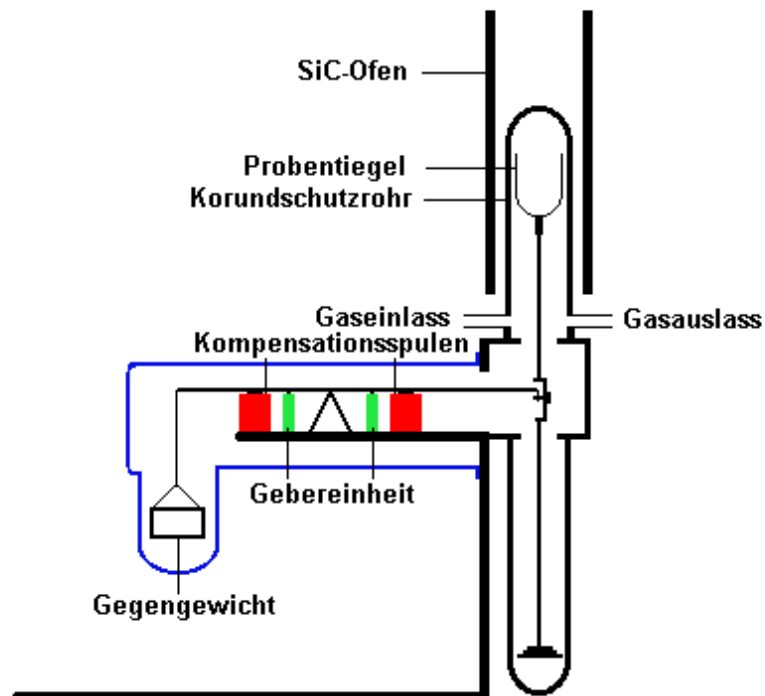


Abb 3.1: Schematischer Aufbau einer Thermowaage

Messwertaufzeichnung

Die Thermowaage arbeitet nach der Kompensationsmethode. Das heißt, der Waagebalken wird durch einen Regelkreis in der Gleichgewichtslage gehalten. Dieser Regelkreis besteht aus zwei Spulenpaaren, von denen jeweils eine Spule unter einem Schenkel des Waagebalkens angeordnet ist. In ein Spulenpaar, die sogenannte Gebereinheit, tauchen Ferritkerne, die am Waagebalken befestigt sind. Ihre Induktivitäten sind in der Gleichgewichtslage über eine Brückenschaltung abgeglichen. In das andere Spulenpaar, die sogenannte Kompensationseinheit, tauchen Permanentmagnete ein, die ebenfalls am Waagebalken befestigt sind. Tritt eine Änderung der Gleichgewichtslage ein, hervorgerufen durch eine Masseänderung der Probensubstanz, ändern sich die Induktivitäten der Geberspulen. Die Brücke wird verstimmt und dadurch eine Regelelektronik aktiviert. Diese erhöht die Stromstärke in einer der beiden Kompensationsspulen solange, bis sich aufgrund der Abstoßung zwischen Permanentmagnet und Spule

der Waagebalken wieder in der Gleichgewichtslage befindet. Die Stromstärke der Kompensationsspule dient dabei als Maß für die Masseänderung. Die Ermittlung der Proben - bzw. Ofentemperatur erfolgt durch Thermoelemente vom Typ S (Pt/PtRh(10)). Die Messgenauigkeit der Waage beträgt bei einer Last von 25 g noch $1 \cdot 10^{-5}$ g.

Durchführung der Messungen

Bei der Durchführung der TG-Messungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden Probenmengen zwischen 200 und 700 mg verwendet. Hierbei war zu beachten, dass bei der Verwendung von viel Probensubstanz der dadurch erreichbaren größeren Messgenauigkeit eine Verschlechterung der Temperaturhomogenität innerhalb des Materials gegenübersteht [38]. Es wurde durch Vergleichsmessungen sichergestellt, dass die Variation der Probenmenge innerhalb des oben genannten Bereichs keinen Einfluss auf den Verlauf der Experimente hat. Bei den zuletzt durchgeführten Experimenten wurden daher aus ökonomischen Gründen (Probenersparnis) ausschließlich niedrigere Probenmengen eingesetzt. Die Messungen wurden unter strömender Gasatmosphäre durchgeführt. Bei allen Experimenten wurde eine einheitliche Flussgeschwindigkeit von 0,1 Liter pro Stunde eingestellt.

3.1.2 Pulverdiffraktometrie

Das verwendete Pulverdiffraktometer vom Typ MK IV der Fa. *SEIFERT* ist in der Bragg - Brentano - Anordnung aufgebaut. Das Gerät besteht im Wesentlichen aus einem Zweikreisgoniometer, dessen konzentrische Kreise über Schrittmotoren bewegt werden. Der innere Kreis wird als Theta-Kreis bezeichnet. Auf seiner Achse befindet sich die Probe. Sie ist flach auf einem Probenteller aufgetragen und wird vom Strahl einer feststehenden Cu-Röntgenröhre getroffen. Der äußere Kreis wird als 2Theta-Kreis bezeichnet. Er bewegt sich mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit des Theta-Kreises. An ihm ist ein Zählrohr befestigt, mit dem die Intensität des von der Probe gebeugten Röntgenstrahles registriert wird. Bei Nullstellung des Goniometers befinden sich die Probenoberfläche und die

Einlassöffnung des Zählrohrs in einer Linie mit dem Primärstrahl der Röntgenröhre.

Sowohl die Steuerungseinheit für das Goniometer als auch die für das Zählrohr werden von einem PC angesteuert. Dieser speichert darüber hinaus die jeweilige Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung und die zugehörigen 2Theta-Winkel in Form von Wertepaaren.

Die Monochromatisierung der Röntgenstrahlung erfolgt erst nach Beugung an der Probe unmittelbar vor dem Zählrohr mit Hilfe eines Sekundärstrahlmonochromators. Diese Anordnung bietet den Vorteil, dass Messungen an eisenhaltigen Proben durchgeführt werden können, weil Eisen unter Einwirkung von Kupfer-Röntgenstrahlung eine Röntgenfluoreszenzstrahlung emittiert. Diese würde die Detektion der gebeugten Kupfer-Röntgenstrahlung erschweren bzw. unmöglich machen. Mit Hilfe des Sekundärstrahlmonochromators wird sie jedoch eliminiert.

3.1.3 Mößbauerspektroskopie

Grundlagen

Unter Mößbauer-Spektroskopie versteht man die rückstoßfreie Kernresonanzspektroskopie von Gammastrahlen. Die Resonanz findet dabei zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand der Kerne einer Atom- bzw. Isotopen-Spezies statt [39]. Als Primärstrahlung dient hochmonochromatische γ -Strahlung, deren Frequenz unter Ausnutzung des Doppler-Effektes geringfügig verändert werden kann. Das Mößbauerspektrum ergibt sich aus dem Auftrag der Transmission der γ -Strahlung durch die Probe gegen die Geschwindigkeit der Strahlungsquelle. Der schematische Aufbau eines Mößbauer-Spektrometers ist in Abbildung 3.2 gezeigt.

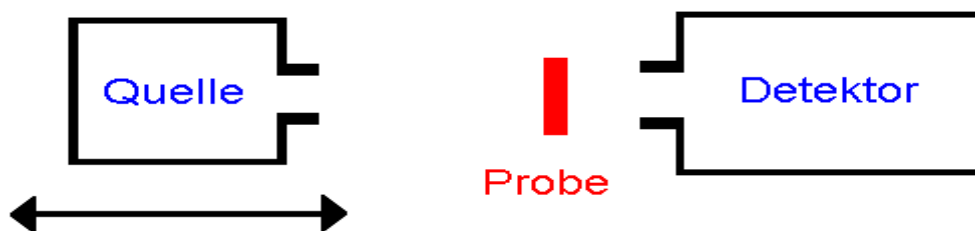


Abb. 3.2: schematischer Aufbau eines Mößbauer-Spektrometers

Als Strahlungsquelle wird meist eine radioaktive Substanz gewählt, die durch Zerfall in ein angeregtes Isotop des zu untersuchenden Elementes übergeht. Am Beispiel des Eisenisotops 57 soll die Methode eingehender erläutert werden. Als Strahlungsquelle wird hier ein ^{57}Co enthaltendes Präparat verwendet. ^{57}Co geht durch Elektroneneinfang mit einer Halbwertszeit von 207 Tagen in ^{57}Fe über. Die ^{57}Fe -Kerne befinden sich dabei aber nicht im energetischen Grundzustand sondern im ersten angeregten Zustand. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen des ^{57}Fe -Kerns beträgt 14,4 keV. Der Übergang zwischen beiden Zuständen erfordert die Absorption bzw. Emission eines γ -Quants mit der Frequenz $3,48 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$ bzw. mit einer Wellenlänge von 86 pm [34].

Aufgrund der relativ großen Lebensdauer des angeregten Zustands des ^{57}Fe -Isotops ergibt sich nach der Heisenbergschen Unschärferelation eine äußerst geringe Linienbreite des entsprechenden γ -Quants, die den 10^{12} -ten Teil der Frequenz desselben ausmacht. So würde der Energieverlust der Strahlung, der durch Impulsübertragungen während der Emission oder Absorption auftreten kann, dafür sorgen, dass Frequenzverschiebungen auftreten, die mehrere Größenordnungen über der Linienbreite der Resonanzenergie liegen. Eine Resonanz wäre in diesem Fall nicht mehr zu beobachten. Eine Grundvoraussetzung für das Zustandekommen einer Resonanz ist daher, dass Emission bzw. Absorption der Gammastrahlung weitgehend rückstoßfrei erfolgen. Dies ist gewährleistet, wenn die Kerne in einem Kristallverband vorliegen. Die Resonanz tritt dann mit einer durch den Debye-Waller-Faktor des Kristalls gegebenen Wahrscheinlichkeit auf. Dieser Effekt wird nach seinem Entdecker Mößbauereffekt genannt.

Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie lassen sich Aussagen über den Oxidationszustand und die elektronische Umgebung der untersuchten Kernspezies sowie über deren magnetische Ordnung machen. Dies ist möglich, weil die exakte Energie des Resonanzüberganges durch drei sogenannte Hyperfein-Wechselwirkungen festgelegt wird:

1. Elektrische Monopol-Wechselwirkung

Die elektrische Monopol-Wechselwirkung führt zur sogenannten Isomerieverschiebung δ der Gammalinie. δ bezieht sich dabei auf die Verschiebung der Absorptionsbande des Mößbaueratoms in der Probe gegenüber der des Mößbauer-

atoms in einem Standard. Im Falle der Mößbauer-Spektroskopie an ^{57}Fe ist dieser Standard üblicherweise $\alpha\text{-Fe}$. Die Verschiebung kommt durch die unterschiedlichen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Atomkern und dem auf ihn wirkenden elektrischen Feld zustande. Der wichtigste Einfluss auf die Isomerieverschiebung geht dabei von der Elektronenkonfiguration der untersuchten Spezies aus. Die Elektronenkonfiguration ist ihrerseits festgelegt durch den Oxidationszustand und die Spinmultiplizität. Die Isomerieverschiebung für Fe ist bei tetraedrischer Koordination etwas kleiner als bei oktaedrischer Koordination.

2. Quadrupol-Wechselwirkung

Die Quadrupol-Aufspaltung Δ tritt auf bei Vorhandensein eines Quadrupolmomentes am Atomkern und eines inhomogenen elektrischen Feldes am Kernort [40]. Resultat dieser Wechselwirkung ist das Auftreten von mehreren Absorptionslinien, die um so besser aufgelöst sind, je stärker die Wechselwirkung ist. Die Quadrupol-Aufspaltung für Fe auf Plätzen kubischer Symmetrie ist Null. Bei nichtkubischer Symmetrie gilt: $\Delta(\text{Fe}^{2+}) > \Delta(\text{Fe}^{3+})$.

3. Magnetische Wechselwirkung

Die magnetische Aufspaltung M resultiert aus der Aufspaltung der Kernniveaus bei Anwesenheit eines inneren oder äußeren Magnetfeldes. Im Falle von ^{57}Fe spaltet der Grundzustand $I = 1/2$ in zwei Subniveaus und der erste angeregte Zustand mit $I = 3/2$ in vier Subniveaus auf [41]. Erlaubt sind Übergänge zwischen den Subniveaus des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes, die der Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$ gehorchen, so dass sechs Resonanzlinien auftreten (siehe Abbildung 3.3). Beim Magnetit findet man für die Tetraederlage eine größere Aufspaltung als für die Oktaederlage [21]. Das Zustandekommen eines Multiplettspektrums einer ^{57}Fe -haltigen Verbindung ist in Abbildung 3.3 veranschaulicht.

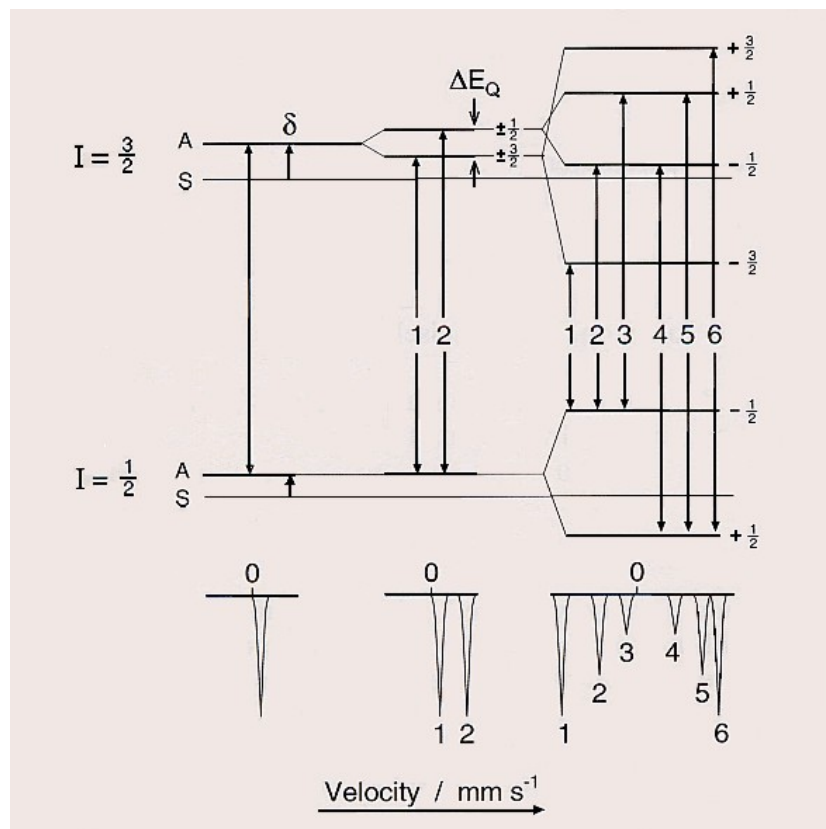


Abb. 3.3: Verschiebung und Aufspaltung der Energiezustände des ^{57}Fe -Kerns durch Monopolwechselwirkung (links), Quadrupolwechselwirkung (Mitte) und magnetische Dipolwechselwirkung (rechts) [21]

Auswertung eines Mößbauerspektrums

Die Auswertung eines Mößbauerspektrums erfolgt durch Anpassen von Subspektren für Mößbauerkerne auf unterscheidbaren kristallographischen Lagen im untersuchten Festkörper. Bei der Erstellung der Subspektren wird auf Literaturwerte für die Hyperfeinparameter sowie für den Absorptionsquerschnitt und Debye-Waller-Faktor beinhaltenden Absorptionskoeffizienten zurückgegriffen. Durch Variation der genannten Parameter werden die Subspektren bzw. die Summe ihrer Integrale an das gemessene Spektrum angepasst. Die Anpassung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Im Falle des Magnetits werden die Daten nach Häggström [42] verwendet. Dieser legt dem Magnetitspektrum drei Subspektren zugrunde. Eines wird von den

Eisenatomen auf den Tetraederlagen erzeugt, die anderen beiden von Eisenatomen auf physikalisch nicht äquivalenten Oktaederlagen.

Zur Quantifizierung, das heißt zur Bestimmung des Zahlenverhältnisses zwischen den unterscheidbaren Mößbauerspezies einer Probe, können die Flächen der Subspektren herangezogen werden, jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die Absorptionskoeffizienten für alle unterscheidbaren, Subspektren erzeugenden Kernspezies gleich sind. Im Falle des Magnetits muss das Gesamtintegral der Subspektren für die Oktaederlagen mit einem Korrekturfaktor (1,25 nach [42]) multipliziert werden, um mit dem Integral des Subspektrums für die Tetraederlage verglichen werden zu können.

Apparatives

Die Messungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig bei Prof. K. D. Becker durchgeführt. Verwendet wurde ein konventionelles Mößbauerspektrometer bestehend aus Komponenten der Firma *HALDER*. Es arbeitet in Transmissionsgeometrie und ist mit einer 50 mCi starken $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Quelle ausgestattet. Die Messzeit betrug jeweils zwölf Stunden.

3.1.4 Stickstoff-Physisorption

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der untersuchten Magnetit-Proben erfolgte mit Hilfe der Stickstoffphysisorption unter Verwendung der Geräte *Autosorb 1* und *Autosorb 6* der Firma *QUANTACHROME*.

Zur Vorbereitung der Messung werden die Proben 12h bei 70°C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Anschließend wird eine definierte Menge der Probe etappenweise bestimmten Mengen gasförmigen Stickstoffs ausgesetzt, während die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Im Anschluss an jede Stickstoffexposition wird nach Abwarten der Gleichgewichtseinstellung der Druck im Probengefäß gemessen.

Die sogenannte Stickstoffisotherme erhält man durch Auftrag der spezifischen adsorbierten Menge des Stickstoffs (mol Adsorbat / g Adsorbens) gegen den

Relativdruck (N_2 -Druck / 1bar). Das solchermaßen erzeugte Diagramm wird nach der BET-Methode ausgewertet.

3.1.5 Cerimetrie

Die Cerimetrie wurde zur Bestimmung des Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnisses in nicht oder teilweise oxidierten Magnetitproben benutzt. So konnte zum einen die Stöchiometrieabweichung in den Ausgangsmaterialien bestimmt werden, zum anderen der Umsatzgrad der oxidierten Proben.

Die Cerimetrie stellt ein volumetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung oxidierbarer Substanzen dar [43], [44]. Das Redoxpotential des Ce^{4+}/Ce^{3+} -Systems in schwefelsaurer Lösung bei $pH = 1$ beträgt + 1,44 V. Verwendet wird eine wässrige Lösung von Cer(IV)sulfat. Die Vorteile der Cerimetrie gegenüber der Manganometrie, einem weiteren Analyseverfahren der Oxidimetrie, bestehen zum einen in der Haltbarkeit der Cer(IV)sulfatlösung. So ist das Cer(IV)-ion in Lösungen, die 10-40 ml konzentrierte Schwefelsäure je Liter enthalten, gegen Luftsauerstoff bis zur beginnenden Siedehitze beständig. Zum anderen ist die Cerlösung weniger stark gefärbt als die Permanganatlösung, was die Ablesbarkeit des Meniskus in der zur Titration verwendeten Bürette erleichtert.

Die Konzentration der kommerziell erhältlichen Maßlösungen beträgt üblicherweise 0,1 mol/l. Zwecks Erhalt genauerer Analyseergebnisse wurde diese Lösung auf eine Konzentration von 0,01 mol/l verdünnt. Zur Herstellung der Analysenlösung wurden ca. 250 mg der Probe in 250 ml 3 molarer Schwefelsäure gelöst. Aus dieser war zuvor durch Einleiten von Argon der gelöste Sauerstoff entfernt worden. Unter Schutzgas wurden jeweils 50 ml-Proben der so vorbereiteten Analysenlösung titriert. Die Ablesegenauigkeit der Bürette betrug 0,02 ml bei einem mittleren Verbrauch von 23 ml der Maßlösung bei der Bestimmung des Gehaltes an Fe^{2+} -ionen bzw. einem mittleren Verbrauch von 70 ml bei der Bestimmung des Gesamteisengehaltes. Zur Bestimmung des Gesamteisengehaltes der Probe mussten die gesamten Fe^{3+} -Ionen in Fe^{2+} -Ionen überführt werden, wozu ein Jones-Reduktor verwendet wurde. Dieser bestand aus einem Glasrohr von 3 cm Durchmesser und 40 cm Länge, das am unteren Ende mit

einem verschließbaren Auslauf versehen war. Das Rohr war zur Hälfte mit amalgamierten Zinkgranalien befüllt, die als Reduktionsmittel dienten.

3.1.6 Herstellung von Gasmischungen

Die Herstellung von Argon - Sauerstoff - und Kohlenstoffmonoxid - Kohlenstoffdioxid-Mischungen erfolgte mit Hilfe von Gasmischpumpen der Firma *WÖSTHOFF*. Diese Pumpen sind in der Lage, genau Gasmischungen bis zu einem Volumenverhältnis von 1:99 herzustellen. Durch Kopplung von zwei Pumpen dieser Art kommt man auf ein Verhältnis von 1:9999.

Die Pumpen sind Bestandteil einer im Institut installierten Gasmischanlage. Sie ermöglicht es, über Kupferrohre Gase aus Vorratsflaschen in eine Pumpe oder Pumpenkombination zu leiten und von dort zum gewünschten Ofen zu dirigieren.

3.1.7 Trocknung von Gasen

Die Trocknung der verwendeten Gase erfolgte mit Hilfe von Trockenrohren. Diese bestanden aus einem Glasrohr von 40 cm Länge und einem Durchmesser von 4 cm. Als Trockenmittel wurde Sicapent[®] verwendet, welches etwa 25 cm hoch eingefüllt und mit Glaswolle fixiert wurde. Nach Literaturangaben beträgt der Wasserdampfpartialdruck über Phosphorpentoxid $2,7 \cdot 10^{-8}$ bar [45].

3.1.8 Messung von Sauerstoffpartialdrücken

Die Messung des Sauerstoffpartialdruckes von Argon-Sauerstoff-Mischungen erfolgte mit Hilfe einer selbstkonstruierten Sauerstoffmesszelle. Sie besteht aus zwei Kammern, die durch einen Feststoffelektrolyten (kalziumstabilisiertes Zirkoniumdioxid, CSZ) getrennt sind. Die Sauerstoffmesszelle stellt im Prinzip eine Konzentrationskette dar, bei der auf beiden Seiten des Feststoffelektrolyten unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke herrschen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Sauerstoff wird auf der Seite des höheren Partialdruckes

($p_{O_2}^I$) am Feststoffelektrolyten ionisiert. Auf der Seite des niedrigeren Partialdruckes ($p_{O_2}^{II}$) werden Sauerstoffionen entladen.

Die Halbzellengleichungen lauten:



Die EMK einer solchen Zelle ergibt sich zu:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{O_2}^I}{p_{O_2}^{II}} \right)$$

R : allgemeine Gaskonstante

T : Temperatur / K

F : Faraday-Konstante

Das elektrische Potential wird mit Hilfe von Pt-Netz-Elektroden und Pt-Drähten abgegriffen und nach Umwandlung mittels AD-Wandler von einem Rechner erfasst. Für den Fall, dass einer der beiden Sauerstoffpartialdrücke konstant und bekannt ist (Referenzgas), ist die gemessene EMK eine Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes des zu untersuchenden Gases (Messgas). Der konstante Sauerstoffpartialdruck wurde durch Verwendung von synthetischer Luft (Referenzgas) festgelegt. Die Messzelle wurde bei einer Temperatur von 800°C betrieben.

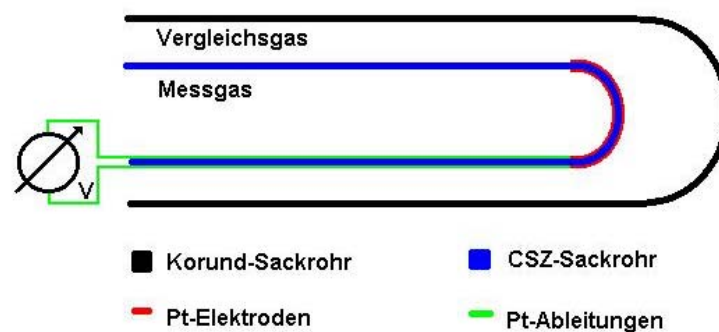


Abb. 3.4: schematischer Aufbau einer Sauerstoffmesszelle

3.1.9 CO-CO₂-Sauerstoffpuffer

Sowohl zur Herstellung von wasserfreiem Magnetit aus Eisenpulver bei einer Temperatur von 1000°C als auch für das Trocknen beziehungsweise Dehydratisieren von nasschemisch hergestelltem Magnetit bei einer Temperatur von 700°C war es erforderlich, einen Sauerstoffpartialdruck einzustellen, der im thermodynamischen Stabilitätsbereich des Magnetits liegt, um die Oxidation zu Hämatit beziehungsweise die Reduktion zu Wüstit zu vermeiden.

Dazu wurde ein CO-CO₂-Sauerstoffpuffer mit einem Verhältnis von 1 Volumenteil Kohlenmonoxid zu 99 Volumenteilen Kohlendioxid verwendet. Bei dem gewählten CO-CO₂-Verhältnis ist gewährleistet, dass der eingestellte Sauerstoffpartialdruck bei jeder eingestellten Temperatur im Phasengebiet des Magnetits liegt (siehe Abb. 3.5). Die Gleichungen für den Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck über den festen Phasen Wüstit und Magnetit sowie über Magnetit und Hämatit lauten nach [46]:

$$\text{FeO} / \text{Fe}_3\text{O}_4: \quad \log p_{\text{O}_2} = -\frac{29477}{T} + 6,7516$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Fe}_2\text{O}_3: \quad \log p_{\text{O}_2} = -\frac{25908}{T} + 14,862$$

Das Massenwirkungsgesetz für die Bildung von CO₂ aus CO und O₂ lautet:

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{O}_2}^{0,5} \cdot p_{\text{CO}}}$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante des CO/CO₂-Gleichgewichtes gilt nach [47]:

$$\log K = \frac{14766}{T} - 4,594$$

Somit folgt für die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks für das gewählte Verhältnis der Pufferkomponenten:

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{29532}{T} + 13,179$$

Der Verlauf des Gleichgewichtsaustoffpartialdruckes des CO-CO₂-Puffers als Funktion der Temperatur, eingebettet in einen Ausschnitt des Phasendiagramms (erster Art) des Fe-O-Systems, ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

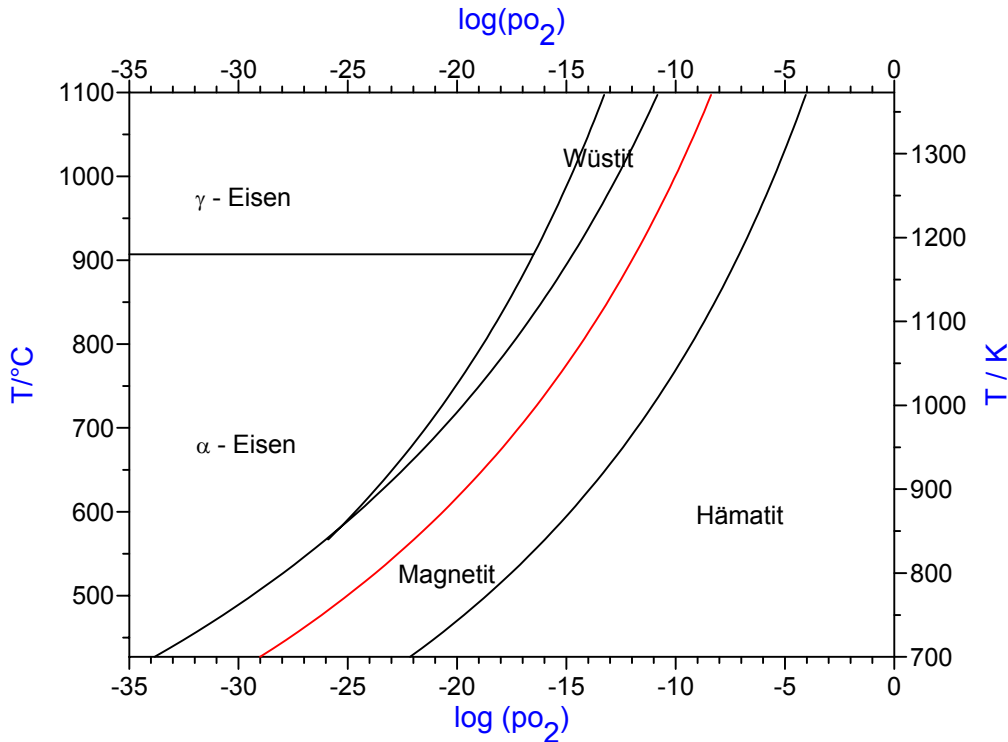


Abb. 3.5: Phasendiagramm erster Art für das Fe-O-System mit eingezeichnetem Verlauf des Gleichgewichts- p_{O_2} des CO-CO₂-Puffers (rote Kurve)

3.2 Verwendete Geräte

3.2.1 Öfen

Senkrechter Ofen

Zur Darstellung von Magnetit aus Reineisenpulver wurde ein Rohrofen mit senkrechter Ofengeometrie benutzt. In dem Heizrohr aus Siliciumcarbid befindet sich ein Einlegerohr aus Korund. An das Ofenrohr ist ein Stahlrohr angeflanscht, das die Probenhalterung beherbergt. Diese lässt sich über einen Spindelmechanismus in vertikaler Richtung bewegen. Auf diese Weise ist es möglich, die Probe komplett aus dem Ofenrohr herauszufahren. Der Ofen ist gasdicht und verfügt über Gasein- und -auslass. Die maximale Betriebstemperatur beträgt

1400°C. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen vom Typ S (Pt/Pt-Rh(10)).

Waagerechter Rohrofen

Für die Oxidationsexperimente an Magnetit E sowie für das Tempern von nasschemisch erzeugtem Magnetit wurde ein waagrecht gelagerter Rohrofen verwendet. Innerhalb des mit einer Heizwicklung aus Kantal[®]-Draht versehenen Heizrohres befindet sich ein ca. 60 cm langes Pythagoraseinlegerohr, das an beiden Enden mit Aluminiumflanschen versehen ist. Diese lassen sich mit Aluminiumdeckeln verschließen. Die Begasung des Ofens ist über Verschraubungen, die an den Aluminiumdeckeln angebracht sind, möglich. Die maximale Betriebstemperatur des Ofens beträgt ca. 1000°C. Die Temperaturmessung erfolgte auch hier mit Thermoelementen vom Typ S (Pt/Pt-Rh(10)).

3.2.2 Kugelmühle

Zwecks Zerkleinerung des Magnetits E wurde eine Vibrationskugelmühle vom Typ "Pulverisette 0" (*FRITSCH*) verwendet. Der Mahlbecher dieser Mühle ist wie die eingesetzte Kugel (Durchmesser 5 cm) aus Zirkoniumdioxid gefertigt. Die Zerkleinerung erfolgt durch das Auf- und Abhüpfen der Kugel. Für den Mahlprozess wurde ein Stufenprogramm angewendet, bei dem die Sprungamplitude von 1 über 2 auf 2,5 mm gesteigert wurde. Die Mahldauer betrug insgesamt 12 Stunden.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Für die Erstellung von REM-Aufnahmen der Magnetitkristallite wurde ein Gerät vom Typ S 2300 der Fa. *HITACHI* eingesetzt. Zur Teilchengrößenbestimmung wurden Aufnahmen mit 10.000-facher Vergrößerung verwendet.

3.2.4 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Zur Aufnahme von Elektronenbeugungsaufnahmen wurde ein Gerät vom Typ CM 30/ST der Fa. *PHILIPS* verwendet.

3.2.5 EDX-Spektrometer

Die EDX (Energy Dispersive Analysis of X-Ray) -Untersuchungen wurden mit Hilfe des *EDAX*-Zusatzgerätes an einem Transmissionselektronenmikroskop des

Typs *PHILIPS* CM30 / ST durchgeführt. Die Auswertung erfolgte digital durch das *EDAX*-Analysensystem.

3.2.6 EELS-Spektrometer

Die Aufnahme von EELS-Spektren erfolgte mit einem Gerät vom Typ *PEELS 666* der Fa. *GATAN*.

3.2.7 Hochdruckautoklaven

Zum hydrothermalen Tempern (d.h. Tempern in überkritischem Wasserdampf) von Magnetit beziehungsweise zur Oxidation von Magnetit bei hohem Sauerstoffdruck wurden Hochdruckautoklaven vom Typ des im Institut etablierten "Fluorautoklaven" verwendet. Das Gerät besteht aus dem eigentlichen Druckbehälter und dem aufgesetzten Ventil, über das das Einkondensieren von Wasser oder Sauerstoff möglich ist. Die Verbindung beider Teile erfolgt über einen Flansch; die Dichtung zwischen ihnen erfolgt durch eine Kupferringdichtung. Der Ventilgang wird durch einen aktiv dichtenden Konus verschlossen. Der schematische Aufbau eines solchen Autoklaven ist in Abb. 3.6 wiedergegeben.

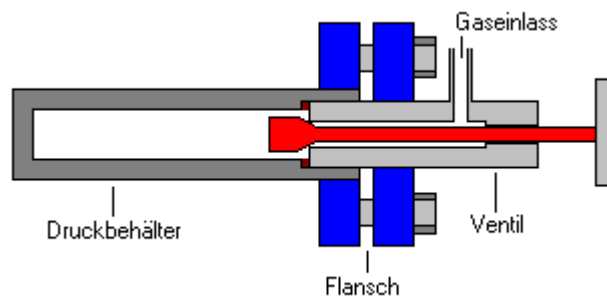


Abb. 3.6: Schnitt durch einen Hochdruckautoklaven, schematisch

3.3 Verwendete Rechnerprogramme

3.3.1 Microsoft Word 97

Die Textverarbeitung zur Erstellung der vorliegenden Schrift erfolgte ausschließlich unter Verwendung von Word 97.

3.3.2 Plotit 3.2

Das Windows-Programm Plotit 3.2 wurde zum Erstellen der in der Arbeit abgebildeten Graphen verwendet. Darüber hinaus wurden mit ihm die für die Auswertung der Messergebnisse erforderlichen Tabellenkalkulationen durchgeführt.

3.3.3 Linseis STA 1.0

Mit diesem DOS-Programm erfolgte die Steuerung des Ofens der Thermowaage sowie die Meßwertaufnahme der DTA- und TG-Messungen. Es bietet die Möglichkeit, den Verlauf der Messung auf dem Bildschirm zu verfolgen, sowie eine graphische Analyse der Diagramme durchzuführen.

3.3.4 Lazy, Pulverix

Mit Hilfe dieser Programme wurden, unter Zuhilfenahme von kristallographischen Daten, Lage, Millerindizes und Intensität von Röntgenreflexen der kristallographisch untersuchten Eisenoxide berechnet.

3.3.5 SOS 2

Dieses Programm wurde verwendet, um aus den Linienlagen von Pulverdiffraktogrammen die Gitterkonstanten von röntgenographisch untersuchten Verbindungen zu bestimmen.

3.3.6 Epson Smart Panel

Epson Smart Panel wurde zum Scannen von Abbildungen und Fotos mit Hilfe eines Scanners vom Typ Epson Perfection 640U verwendet.

3.3.7 Corel Photo Paint 8

Zur Bearbeitung von gescannten Graphiken Fotos und zur Umwandlung von Graphiken in komprimierte Formate wurde das Windowsprogramm Corel Photo Paint 8 benötigt.

3.3.8 Corel Draw 8

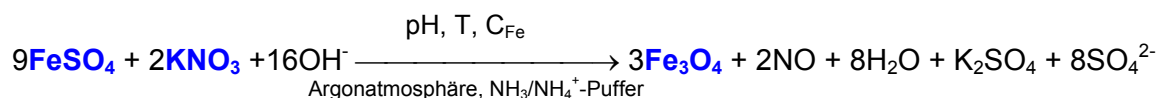
Zur Erstellung von Zeichnungen wurde dieses Programm verwendet.

4 Experimentelle Arbeiten und Ergebnisse

4.1 Untersuchung der Bildung von Maghemit durch Oxidation von nass-chemisch dargestelltem Magnetit

4.1.1 Nasschemische Darstellung von Magnetitteilchen mit definierter Teilchengröße

Es wurde ein in der Literatur beschriebenes Verfahren zur Herstellung von kolloidalem Magnetit [48] modifiziert. Dabei werden zwei Drittel der Eisen(II)-ionen einer wässrigen alkalischen Eisen(II)-sulfatlösung durch Kaliumnitrat bei einem gepufferten pH von 9,25 unter einer Schutzgasatmosphäre (Argon) oxidiert. Die sich anschließenden Keimbildungs- und Keimwachstumsprozesse führen zur Bildung von monodispersen Magnetit. Die Oxidation verläuft nach folgender Brutto-Reaktionsgleichung:



Vorgehensweise:

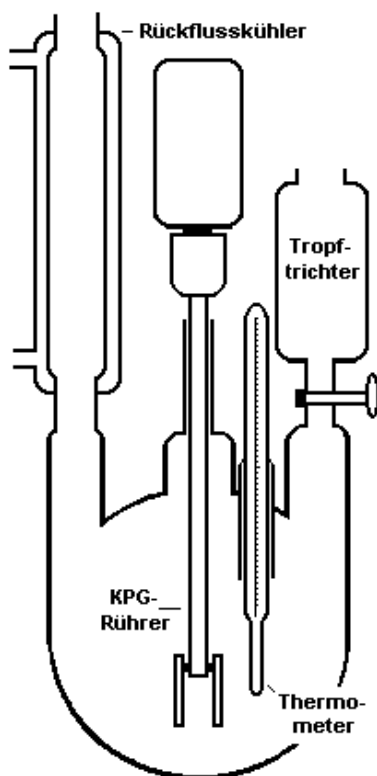


Abb. 4.1: Apparatur für die Herstellung von Fe_3O_4

Als Reaktionsgefäß diente ein 1-Liter-Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, aufgesetztem Rückflusskühler und Tropftrichter (Abbildung 4.1). Zunächst wird Eisen(II)-sulfat-7-hydrat (Riedel-de Haën; p.a., 99,5 %) in 560 ml einer $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Pufferlösung, die zuvor durch Einleiten von Argon von Sauerstoff befreit wurde, gelöst. Anschließend wird das Reaktionsgefäß, das mit Argon geflutet ist, im Wasserbad auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach Erreichen der Zieltemperatur werden unter kräftigem Rühren 240 ml einer Lösung von Kaliumnitrat (Merck; p.a., 99 %) in sauerstoffbefreitem, entmineralisiertem Wasser innerhalb weniger Minuten zugetropft. Danach wird die Suspension bei konstanter Temperatur noch eine Stunde weitergerührt. Dabei färbt sich das zu nächst gebildete grüne Gel graublau. Schließlich kommt es zur Ausbildung eines schwarzen Sols. Nach dem Abkühlen wird die feste Phase abfiltriert und mit entmineralisiertem Wasser mehrmals gewaschen.

Diese Vorgehensweise erlaubt es, die Teilchengröße des Magnetits in einem Bereich zwischen 50 und 500 nm durch Vorgabe von pH, Eisen(II)-Ionenkonzentration und Temperatur zu variieren.

In einer vorausgegangenen Studie [49], die im Kontext mit der vorliegenden Arbeit steht, wurde der Einfluss der Parameter Reaktionstemperatur, pH, Oxidationsdauer und Konzentration der Eisenionen auf die Teilchengröße des erzeugten Magnetits untersucht. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit der gängigen Lehrmeinung im Bereich der Kolloidchemie (Abschnitt 2.3) und wurden zur gezielten, reproduzierbaren Herstellung von Magnetit mit gewünschter Teilchengröße verwendet:

Beim Standardansatz (M6) wurde bei einer Temperatur von 90°C und einem pH von 9,25 eine Eisen(II)-Ionenkonzentration von 0,036 mol/l und eine Oxidationsdauer (Zutropfdauer des Oxidationsmittels) von 10 Minuten gewählt. Ergebnis war eine mittlere Teilchengröße von $0,35 \pm 0,075 \mu\text{m}$.

Eine Verzehnfachung der Eisen(II)-Ionenkonzentration auf 0,36 mol/l (M6.2) führte zu einer Abnahme der Teilchengröße auf $0,2 \pm 0,02 \mu\text{m}$.

Die zusätzliche Erhöhung der Oxidations- bzw. Zutropfdauer auf 25 Minuten führte zu noch kleineren Kristalliten mit durchschnittlich $0,1 \pm 0,05 \mu\text{m}$ Durchmesser (M1).

Im Verlauf der Vorversuche wurde außerdem versucht, durch Absenken des pH auf unter 9 noch größere Magnetitpartikel zu erhalten. Dies erschien plausibel, da aus der Literatur [50] bekannt war, dass mit sinkendem pH die Teilchengröße von nasschemisch hergestelltem Magnetit zunimmt. Diese Herstellungsversuche führten jedoch nicht mehr zur Bildung von reinem Magnetit. Vielmehr kam es beim Unterschreiten von pH 8,9 zur Bildung eines Gemisches aus Magnetit und Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$). Beim Unterschreiten von pH 8,5 fiel ausschließlich Lepidokrokit an.

4.1.2 Charakterisierung des nasschemisch dargestellten Magnetits

Die mittlere Teilchengröße der Magnetite, die nach den oben beschriebenen 3 Verfahren hergestellt worden waren, wurde durch Auswerten von geeigneten REM- und TEM-Aufnahmen bestimmt. Dabei wurden die Durchmesser der bei 10.000-facher Vergrößerung abgebildeten Kristallite mit dem Lineal ausgemessen und über den beigefügten Maßstab der tatsächliche Durchmesser ermittelt. Die so bestimmten Teilchengrößen wurden über eine hohe Anzahl (ca. 200) gemittelt. Die hierbei ebenfalls ermittelte Standardabweichung wird als Angabe zur Abweichung von der mittleren Teilchengröße verwendet. Die Abbildung 4.2 vermittelt einen Eindruck von der Teilchengrößenverteilung.

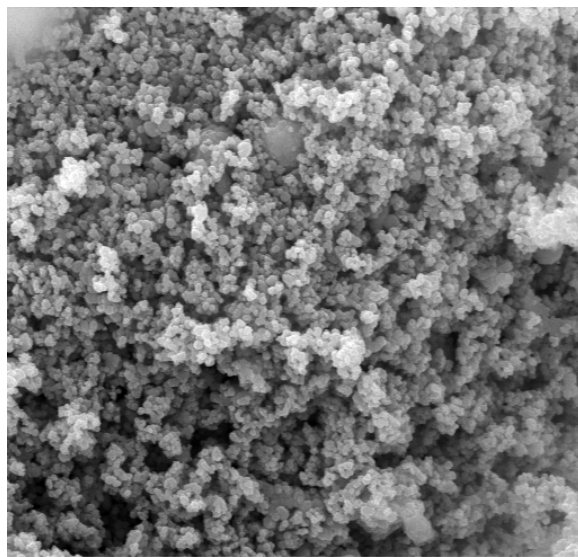
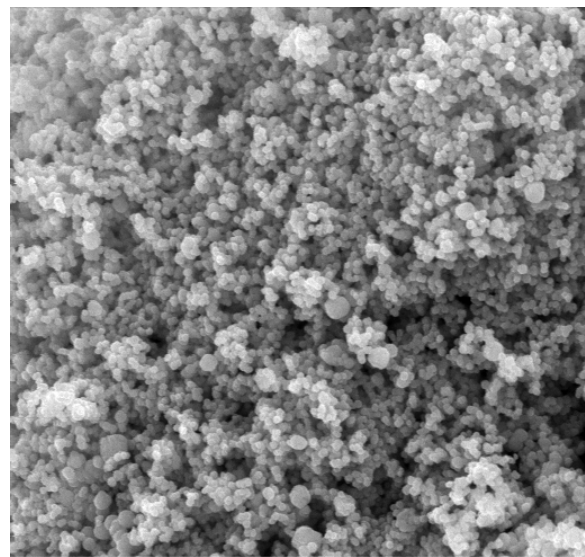
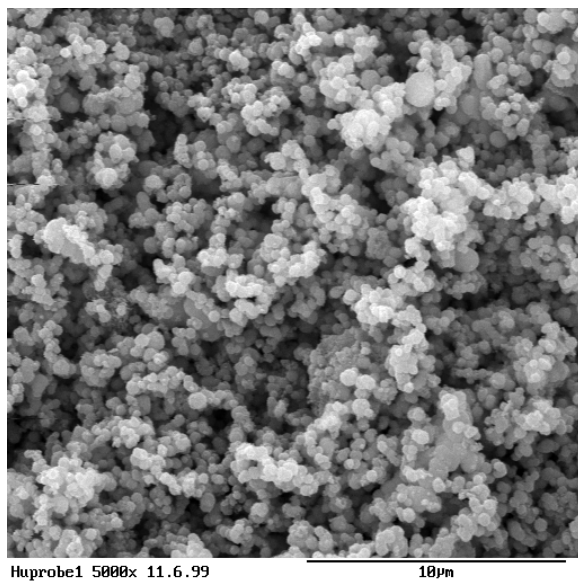
**a****b****c**

Abb. 4.2: REM-Aufnahmen der Magnetitchargen M1 (a), M6.2 (b) und M6 (c)

Während die Gestalt der Magnetitkristallite mit Hilfe der REM-Aufnahme aufgrund der unzureichenden Auflösung nicht eindeutig feststellbar ist, zeigen TEM-Aufnahmen (Abb. 4.3), dass es sich um kuboid-abgerundete Teilchen handelt.

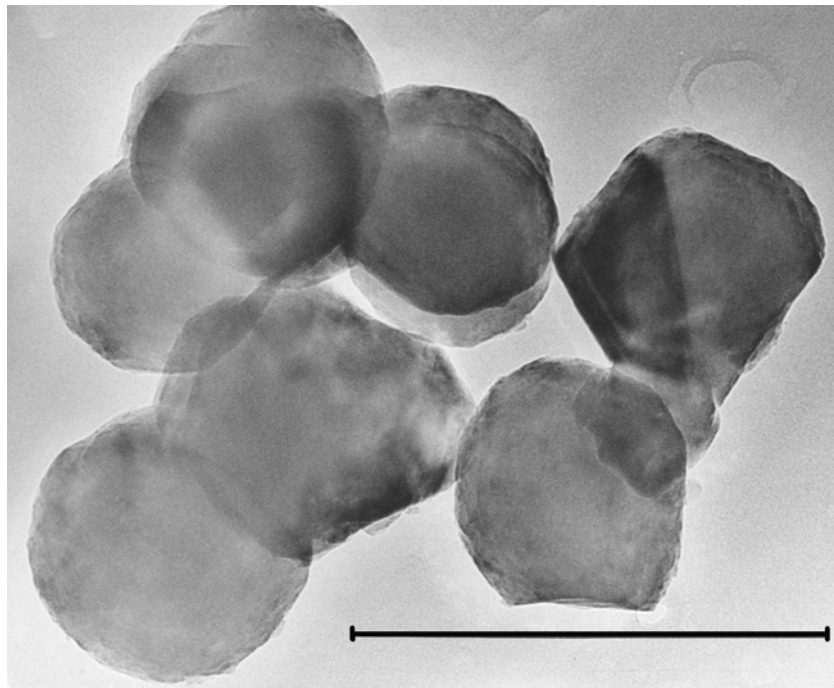


Abb. 4.3: TEM-Aufnahme von Magnetitpartikeln (M6.2; 0,2 μ m);
Balken = 0,5 μ m

Die kristallographische Untersuchung der oben aufgeführten Magnetit-Chargen ergab in allen Fällen, dass es sich um phasenreinen Magnetit mit einer Gitterkonstanten von $8,392 \pm 0,002 \text{ \AA}$ handelt (Literaturwert: $8,396 \text{ \AA}$).

Die chemische Analyse, die mit Hilfe der Cerimetrie durchgeführt wurde, ergab für die Stöchiometrieabweichung δ ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) bei allen Magnetit-Chargen einen Wert von weniger als 0,01.

Zur Feststellung etwaiger Verunreinigungen wurde der Magnetit mittels EDX- und EELS-Messungen untersucht. Es ergaben sich keine Hinweise auf mögliche Verunreinigungen wie Alkaliionen oder Chloridionen (aus der Salzsäure) innerhalb der Empfindlichkeit der Methoden.

Eingehendere kristallographische Untersuchungen erfolgten mit Hilfe der Elektronenbeugungseinrichtung der TEM-Anlage. Mit ihrer Hilfe ist es im Gegensatz zur Pulverdiffraktometrie möglich, das Beugungsverhalten einzelner Kristallite zu untersuchen. Als Ergebnis blieb festzuhalten, dass die untersuchten

Magnetit-Partikel perfekte Beugungsbilder mit deutlich aufgelösten Reflexen lieferten. Dies ist der Beleg für die Präsenz von gut ausgebildeten Einkristall(it)en. Bei der Anfertigung der Aufnahmen fiel auf, dass die Kristallite offenbar eine bevorzugte Oberflächenorientierung zeigten. Viele Kristallite wiesen die (111)-Ebene als Begrenzungsfläche auf und dies, obwohl die Kristallite eine abgerundete Oberfläche zeigten. In Abbildung 4.4 ist exemplarisch eine ED-Aufnahme von M6.2 im Vergleich zu einer ED-Simulation von Magnetit in [111]-Richtung gezeigt.

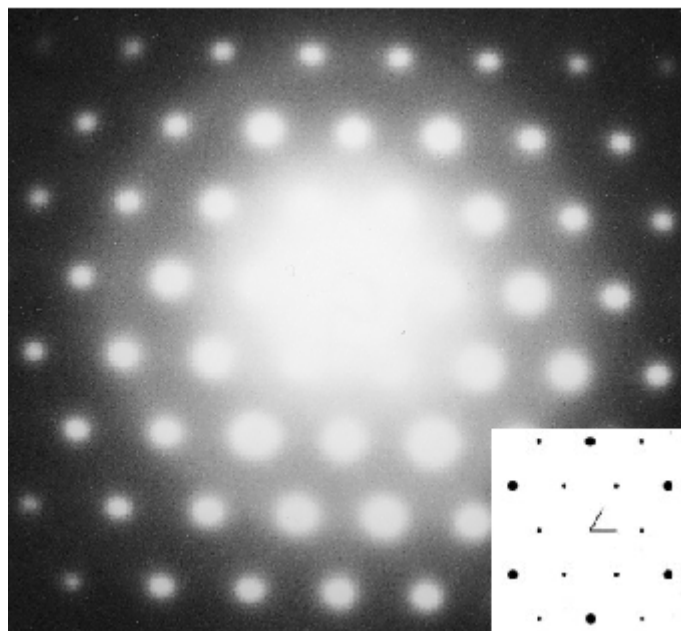


Abb. 4.4: ED-Aufnahme eines Kristallits der Probe M6.2; Vergleich mit der simulierten ED-Aufnahme in [111]-Richtung

4.1.2.1 Trocknungsverhalten

Magnetite aller nasschemisch hergestellten Chargen zeigten bei der Trocknung über P_4O_{10} (Sikapent) im Exsikkator eine reversible Masseabnahme. Bei Lagerung an Raumluft erreichte die Masse wieder den Ursprungswert. Die reversible Masseabnahme variierte von 2 ‰ bei M1 bis unter 1 ‰ bei M6. Es handelt sich hierbei um die Desorption von Oberflächenwasser. Versuche, diesen solchermaßen getrockneten Magnetit zu oxidieren, führen beim Überschreiten einer bestimmten Temperatur (120°C im Falle von M1) zu einer schlagartigen Oxidation. Innerhalb weniger Sekunden wird der Magnetit unter starker Energieabgabe, die zu einer weiteren Erhöhung der Temperatur führt, vollständig zu Maghemit oxidiert

(Abb. 4.5). Dieses Verhalten, das eine Untersuchung der Oxidationskinetik an über P_4O_{10} vorgetrocknetem Material unmöglich machte, ist auch aus der Literatur [51] bekannt. Bei kristallinen Stoffen, die Hydroxylgruppen enthalten, kommt es in der Aufheizphase zu einer exothermen Reaktion, die zu einem schnellen Überheizen der Probe (engl.: glow) führen kann.

Ein weiteres Ergebnis dieser Experimente war die Feststellung, dass bei Oxidationen dieses Rohmagnetits nicht die Massezunahme von 3,45% erreicht wird, die man für die vollständige Oxidation von stöchiometrischem Magnetit (Fe_3O_4) zu stöchiometrischem Hämatit (Fe_2O_3) erwarten würde. Stattdessen registriert man lediglich eine Massezunahme von nicht ganz 1,2% (siehe Abbildung 4.5).

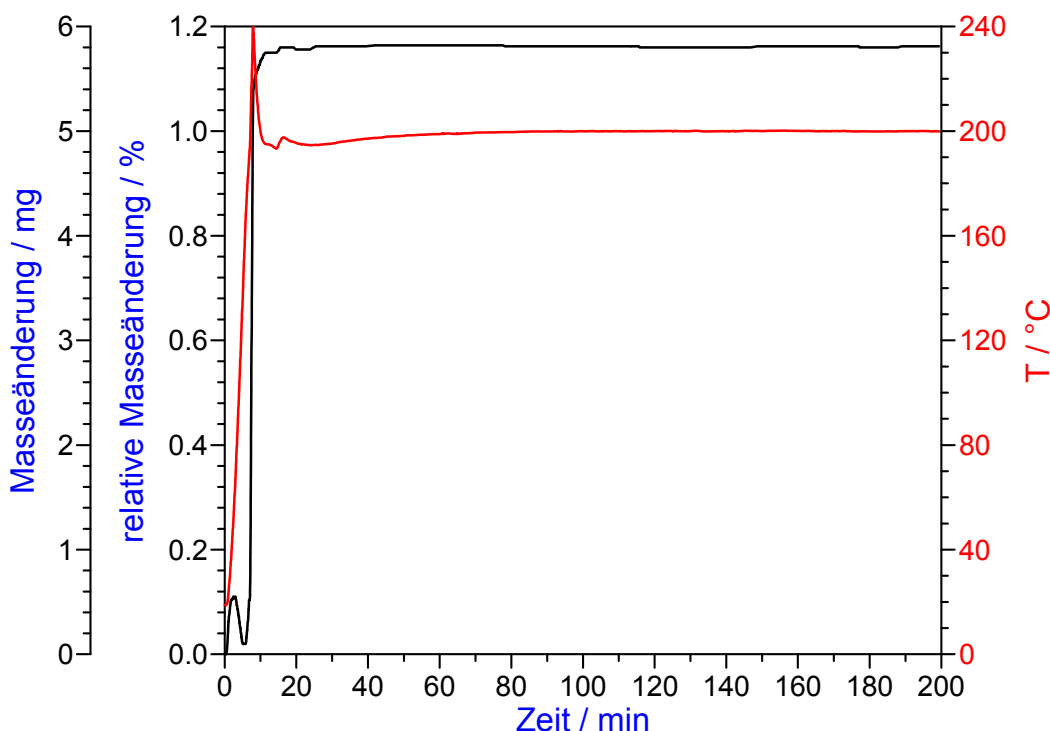


Abb. 4.5: Oxidation von rohem Magnetit 6 während und nach dem Aufheizen auf 200°C in Sauerstoff; Die schwarze Kurve zeigt den Verlauf der Masseänderung, die rote Kurve den Temperaturverlauf. Deutlich erkennbar ist das während des Aufheizens auftretende "Glow"-Phänomen, das Überheizen der Probe um 40°C über die eingestellte Zieltemperatur.

Die einzig plausible Erklärung für dieses Phänomen ist, dass parallel zur Oxidation auch eine Desorption von Wasser (2,25 % bezogen auf die eingewogene Substanzmenge) aus dem nasschemisch hergestellten Magnetit erfolgt. Diese Beobachtung wurde auch von anderen Autoren gemacht. So fand Goss [52] bei

der Trocknung von nasschemisch hergestelltem Magnetit (Teilchengröße zwischen 34 und 45 nm) eine irreversible Masseabnahme von 2.3% (!), die mit der hier beobachteten im Rahmen der Fehlergrenzen identisch ist. Er postulierte daher das Vorliegen von Protonen auf Zwischengitterplätzen des Magnetits. Dies sowie ein Einbau von molekularem Wasser erscheint jedoch wenig wahrscheinlich, weil Magnetit aufgrund seiner nahezu dichtesten Anionenpackung wohl kaum zur Einlagerung von Kristallwasser neigen dürfte. Wahrscheinlicher ist das Vorliegen von Hydroxid-Ionen. Diese Annahme wird auch von anderen Autoren geteilt [53]. Die aus dem besonderen Oxidationsverhalten von rohem Magnetit abgeleiteten Annahmen werden durch die folgenden Beobachtungen ergänzt beziehungsweise bestätigt.

Thermische Nachbehandlung von rohem Magnetit

REM-Aufnahmen (Abb. 4.6) nach Tempern von nasschemisch hergestelltem und über P_2O_5 vorgetrocknetem Magnetit bei 700°C in einem CO/CO₂-Gasgemisch ($p_{O_2} = 10^{-17,2}$ bar) zeigen, dass es dabei zu keinem Sintern der Kristallite kam. Jedoch wurde eine zusätzliche Masseabnahme von 2,2 % im Falle von M1 und M6.2 sowie 2,3% im Falle von M6 beobachtet. Diese Masseabnahme ist irreversibel und erfolgt ohne Änderung des Fe^{2+} / Fe^{3+} -Verhältnisses, wie die cerimetrische Untersuchung ergab, und ohne feststellbare Änderung der Gitterkonstanten. Dieser Befund mag auf den ersten Blick erstaunen, wird aber durch analoge Beobachtungen anderer Autoren [52] [54] gestützt.

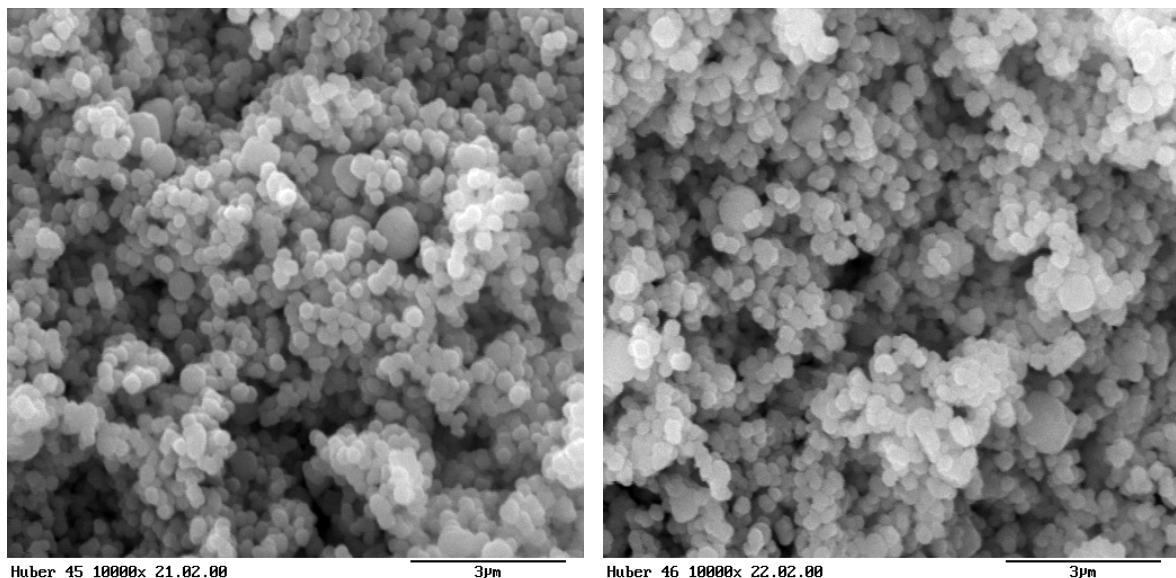


Abb 4.6: REM-Aufnahmen von M6.2, links ungetempert, rechts 11 Tage bei 700°C getempert

Die hohe Temperatur von 700°C ist nicht willkürlich gewählt, sondern ist erforderlich, da erst beim Überschreiten von 700°C die letzte Desorptionsstufe erreicht wird. Selbst bei einer Temperatur von 750°C war eine Trocknungsdauer von 2 Stunden erforderlich, um Massekonstanz zu erreichen (Abbildung 4.7). Auch diese Beobachtung wird durch die Literatur bestätigt [54].

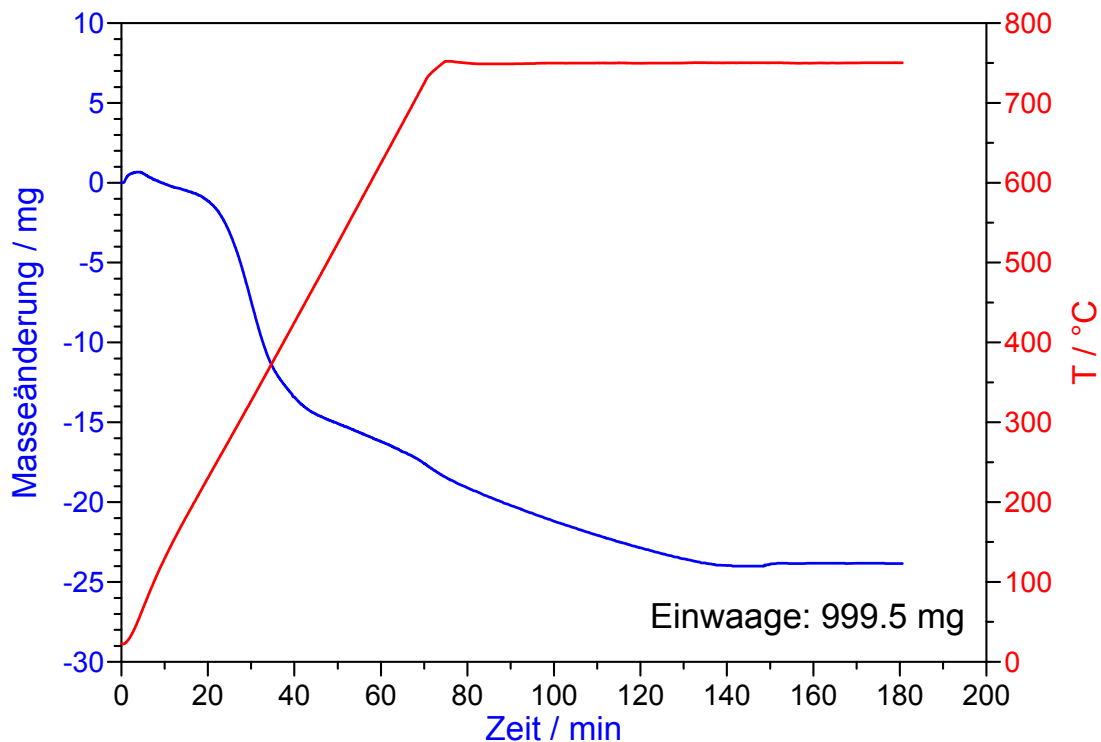


Abb. 4.7: Zeitliche Änderung der Masse von nasschemisch hergestelltem Magnetit M6 während des Temperns im CO-CO₂-Sauerstoffpuffer ($p_{O_2} = 10^{-17,2}$ bar) bei 700°C

Die hohe Entwässerungstemperatur legt die Vermutung nahe, dass Wasser in Form von Hydroxid-Ionen im Kristall enthalten sein muss, denn für die Desorption von oberflächlich adsorbiertem Wasser sind derart hohe Temperaturen nicht erforderlich. Gerade diese zuletzt aufgestellte Vermutung wird durch eine weitere Untersuchung an nasschemisch hergestelltem Magnetit untermauert.

4.1.2.2 Mößbauerspektroskopie an ungetempertem und getempertem M6

Zur Klärung der Frage, ob sich thermisch nachbehandelter, nasschemisch hergestellter Magnetit von nicht nachbehandeltem Magnetit in Bezug auf die Bindungsverhältnisse bzw. die chemische Umgebung der Kationen unterscheidet, wurden zwei entsprechend behandelte Proben einer mößbauerspektroskopischen

Untersuchung zugeführt. Verwendung fanden zwei Proben des Magnetits M6 mit einer mittleren Teilchengröße von $0,35\ \mu\text{m}$, von denen die eine lediglich über Sikapent[®] vorgetrocknet, die andere zusätzlich eine Woche lang bei 700°C im CO/CO_2 -Puffer ($p_{\text{O}_2} = 10^{-17,2}\ \text{bar}$) getempert worden war. Beide Proben entstammten dem selben Präparationsansatz.

Der Vergleich der beiden Spektren (Abb. 4.8) zeigt deutliche Unterschiede auf. Beim Spektrum der ungetemperten Magnetitprobe fällt die gegenüber dem Spektrum der getemperten Probe kleinere Peakintensität und die größere Halbwertsbreite auf. Zudem ist das Sextett für die Oktaederlage - in Abbildung 4.8 ist es das jeweils weiter rechts gelegene Sextett - deutlich stärker abgeschwächt als das der Tetraederlage.

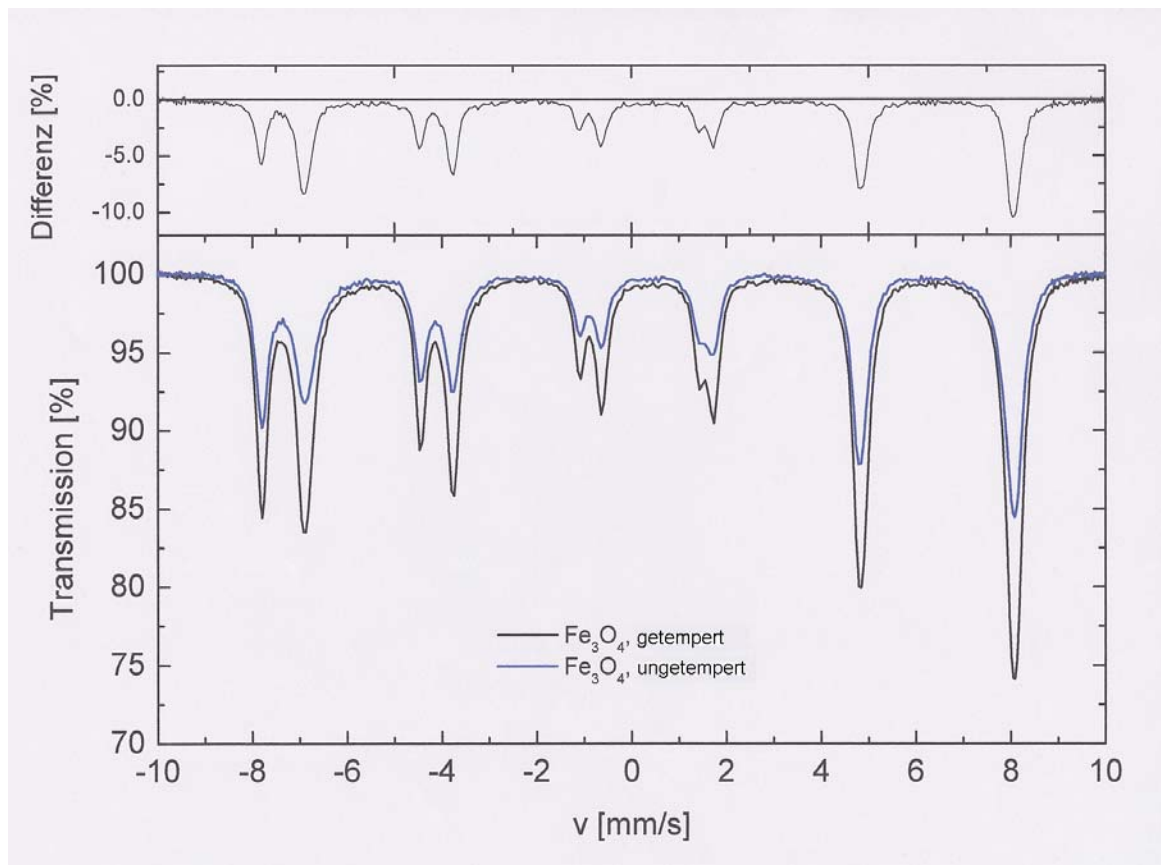


Abb. 4.8: Vergleich der Mößbauerspektren von getempertem und ungetempertem, nasschemisch hergestelltem Magnetit (M6)

Das Spektrum der getemperten Probe (Abb. 4.9) stimmt im Verhältnis der Integrale der Subspektren für Tetraeder- und Oktaederlage mit dem für gut kristallinisierten Magnetit ($\varnothing > 200\ \text{nm}$) überein [23]. Hierbei ergab sich für das Verhältnis der Flächenintegrale der Subspektren von Tetraeder- und

Oktaederlagen ein Wert von 1,92. Der Literaturwert [23] liegt bei 1,88. Demgegenüber ergab sich für das Verhältnis der Subspektren bei der ungetemperten Probe ein Wert von 1,74.

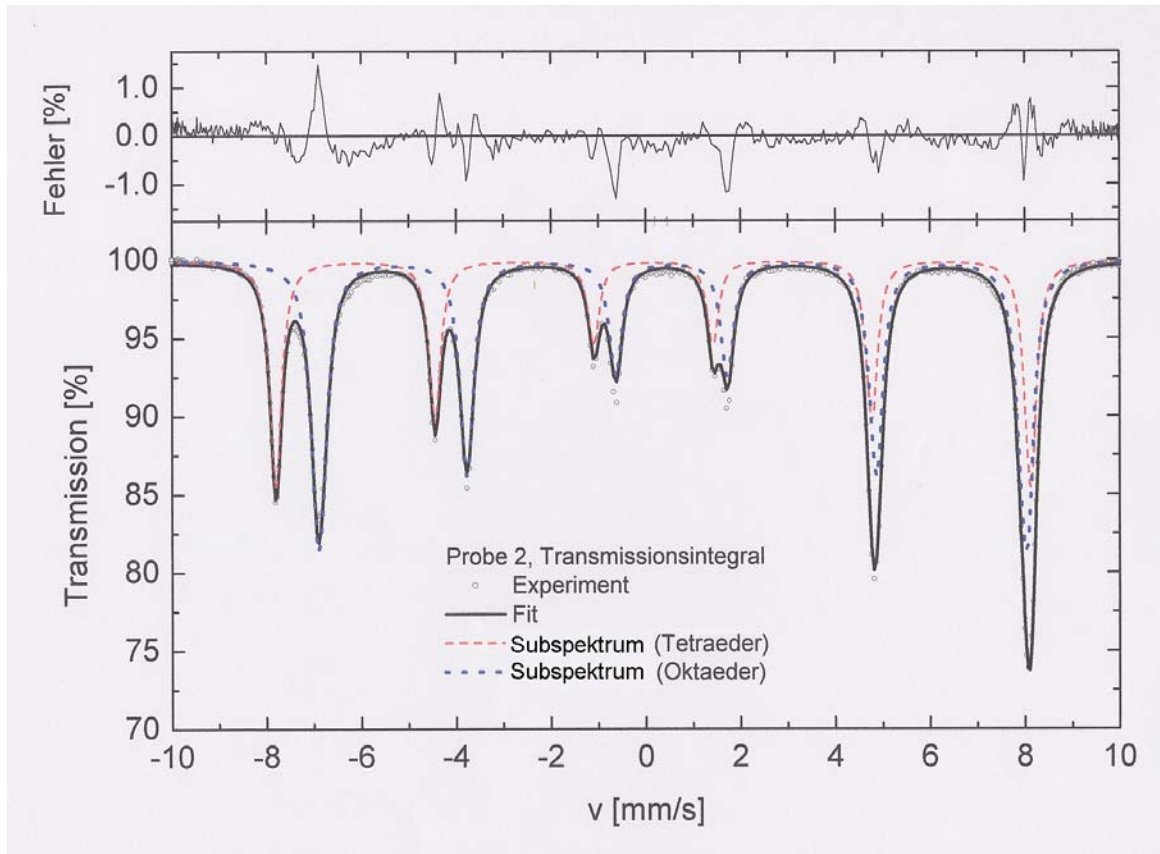


Abb. 4.9: Darstellung der angepassten Subspektren für die Tetraeder- und Oktaederlagen und Vergleich mit den Messdaten (Kreise)

Interpretation des mößbauerspektroskopischen Vergleichs

Die geringere Intensität des Spektrums der ungetemperten Probe weist auf einen gegenüber der getemperten Probe deutlich niedrigeren Fe-Absorptionskoeffizient hin. Dies lässt folgende Interpretationen zu [55]:

1. Die ungetemperte Probe weist gegenüber der getemperten einen geringeren Eisenanteil auf.
2. Eine veränderte chemische Umgebung (z.B. durch Wassereinbau) führt zu einer Vergrößerung der Fe-Schwingungsamplituden ("Softening" der Fe-Schwingungsmoden) und damit zu einem kleineren Debye-Waller-Faktor f :

$$f = e^{-4\pi \left(\frac{x}{\lambda}\right)^2} \quad (4.1)$$

x: Amplitude der Gitterschwingung

λ : Wellenlänge der absorbierten Strahlung

Der Debye-Waller-Faktor stellt hierbei ein Maß für die Absorptionswahrscheinlichkeit dar.

Beide Interpretationsmöglichkeiten werden durch die Annahme gestützt, dass im Falle des ungetemperten Magnetits Hydroxidionen auf Sauerstoffionenplätzen vorliegen. Zum einen kommt es dabei gegenüber wasserfreiem Magnetit zu einer Erhöhung des Anionenanteils und damit zu einer Verringerung des Eisenanteils im Kristall. Zum anderen weisen die Hydroxidionen einen geringeren Ionenradius als die Sauerstoffionen auf, was zu der oben erwähnten Vergrößerung der Schwingungsamplituden der Eisenionen führen könnte. Die größere Schwächung des Subspektrums für die Oktaederlage lässt den Schluss zu, dass der Einbau der Störung bevorzugt in der Oktaeder-Sphäre erfolgt [55].

Die deutlichen Unterschiede in den Mößbauerspektren von getempertem und ungetempertem nasschemisch hergestelltem Magnetit lassen sich also mit dem Vorliegen von Hydroxidionen auf Anionenplätzen erklären.

Die Mößbauerspektroskopie ist eine sogenannte Bulk-Methode. Strukturelle Gegebenheiten mit einem Stoffmengenanteil unter fünf Masse-Prozent werden nicht registriert. Wäre der Einbau von Wasser in Form von Hydroxidionen lediglich an der Oberfläche der Magnetitkristallite erfolgt, hätte man dies mit Hilfe des mößbauerspektroskopischen Vergleichs also gar nicht erst detektieren können.

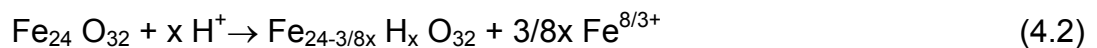
Eine vergrößerte innere Oberfläche der Magnetitkristallite, etwa durch Vorhandensein innerer Korngrenzen, kann aufgrund der TEM-Beugungsexperimente ausgeschlossen werden. Diese hatten ergeben, dass die Magnetit-Kristallite einkristallin sind.

4.1.2.3 Konsequenzen der Ergebnisse aus 4.1.2.1 und 4.1.2.2

Der Einbau von Wasser in nasschemisch dargestelltem Magnetit muss nach dem Vorherigen als bestätigt angesehen werden. Dies hat weitreichende Folgen für die Defektchemie eines solchen Magnetits, was im Folgenden durch die Erstellung

eines plausiblen Defektmodells für den Wassereinbau in Magnetit verdeutlicht werden soll.

Ausgangspunkt soll eine Gleichung für den Einbau von Protonen in den idealen Magnetitkristall sein. Dieser Einbau soll unter Erhalt des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses von 1 : 2 geschehen, was eine konstante durchschnittliche Ladung der Eisenionen von $8/3$ garantiert. Für den Einbau eines Protons, das keinen Kationenplatz besetzt, sondern, an Sauerstoff gebunden, in Form eines Hydroxidions vorliegt, muss also aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung der Ausbau eines $3/8$ Eisenions gefordert werden. Dies soll durch die nachfolgende Gleichung verdeutlicht werden:



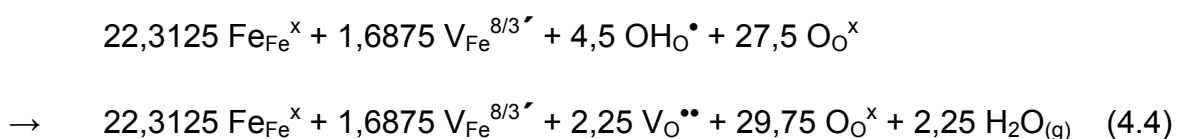
x: Anzahl der vorhandenen Wasserstoffatome pro EZ

Das Zustandekommen des Protons kann unter Beachtung der bereits in Kapitel 2.3.1 angestellten Überlegungen zur Keimbildung und zum Keimwachstum beim nasschemischen Darstellungsverfahren entweder durch direkten Einbau von Hydroxidionen auf Anionenplätze erfolgen. Eine weitere Möglichkeit ist in der Deprotonierung von während des Keimwachstums auf Anionenplätzen eingebauten Wassermolekülen zu sehen.

Als nächstes stellt sich die Frage nach dem Gehalt an Protonen in diesem, in der Folge als Hydromagnetit bezeichneten, wasserhaltigen Magnetit. Die beobachtete Masseabnahme von 2,3% beim Tempern von vorgetrocknetem Magnetit 6 ist mit dem Vorhandensein von 2,25 Molekülen Wasser bzw. 4,5 Atomen Wasserstoff in der Elementarzelle des Magnetits ($\text{Fe}_{24}\text{O}_{32}$) zu erklären:



Die Protonen werden, wie bereits gesagt, in Form von Hydroxidionen vorliegen. Die Gleichung für das Entweichen des Wassers aus der Elementarzelle des Hydromagnetits während des Temperns lautet unter Verwendung der Kröger-Vink-Notation folgendermaßen:



Vereinfacht lässt sich dieser Sachverhalt wie folgt formulieren:



Die Masse der Elementarzelle beträgt dabei 1762,65 atomare Masseeinheiten. Die Masse von 2,25 Molen H_2O , die entfernt werden, entspricht 40,5 atomaren Masseeinheiten. Es resultiert eine relative Masseabnahme von 2,3%. Das Vorhandensein von Wasser in nasschemisch hergestelltem Magnetit führt also zur Bildung von Kationenfehlstellen, die auch nach dem Entfernen des Wassers (durch das Tempern) noch vorliegen müssen. Zusätzlich müssen hierbei Fehlstellen im Anionenteilgitter gebildet werden.

Einfluss der Fehlstellen im entwässerten Magnetit auf die Oxidationskinetik

Die im Zusammenhang mit der thermischen Entwässerung des nasschemisch hergestellten Magnetits postulierten Kationen- und Anionen-Fehlstellen werden nach dem in Abschnitt 2.1.2.1 erläuterten Mechanismus auch in der $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht enthalten sein; und zwar zusätzlich zu den im Maghemit enthaltenen Kationen-Fehlstellen auf Oktaederlücken. Diese zusätzlichen Fehlstellen im Kationenteilgitter werden den diffundierenden Eisenionen als zusätzliche Sprungplätze zur Verfügung stehen.

Die Fehlstellen im Anionenteilgitter werden in Anbetracht der Raumerfüllung der Sauerstoffionen im Spinellgitter von 62% keine Anionendiffusion erlauben. Der Sprung eines Kations von einem Kationenplatz zur nächsten Fehlstelle ist jedoch ein thermisch aktivierter Prozess, bei dem das Kation sein ursprüngliches Koordinationspolyeder verlässt und in ein neues eindringt. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen des Kations mit den Anionen werden als Energiebarriere E_a dem Platzwechsel entgegenstehen [56]. Die Barriere wird aber kleiner sein, wenn Anionenplätze, die an diesem Prozess beteiligt sind, nicht besetzt sind.

Wie bereits in Kap. 2.2.3 angeführt wurde, lässt sich der Diffusionskoeffizient für das Kation unter Verwendung von Gleichung (2.17) berechnen. Die darin enthaltene Sprungfrequenz Γ des Ions ist mathematisch gesehen das Produkt aus der Gitterschwingungsfrequenz ν , der Wahrscheinlichkeiten für das Überwinden der Sprungbarriere - mathematisch dargestellt als Boltzmannfaktor

$e^{-\frac{E_a}{kT}}$ - und der Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein einer Kationenfehlstelle

in nächster Nähe - gegeben durch die Konzentration an Kationenfehlstellen $[V_{Fe}]$.

Der Diffusionskoeffizient des Kations ergibt sich daher wie folgt:

$$D_{Fe} = \frac{1}{6} \cdot a^2 \cdot v \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \cdot [V_{Fe}] \quad (4.6)$$

Beide Defekt-Arten führen also zu einer Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten des Eisens, und damit zu einer schnelleren Oxidation des nasschemisch hergestellten Magnetits gegenüber der des über die Festkörperreaktion hergestellten Magnetits.

Außerdem wäre es denkbar, dass die zusätzlichen Fehlstellen im nasschemisch hergestellten Magnetit strukturelle Spannungen an der Phasengrenze Magnetit-Magnetit herabsetzen, wodurch die Bildung von Hämatitkeimen unterdrückt wird.

4.1.2.4 Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit Hilfe der Stickstoffphysisorption

Zur näheren Charakterisierung der verwendeten Magnetitchargen wurde die spezifische Oberfläche vor und nach dem Tempern bei 700°C bestimmt. Die Auswertung der Messungen ergab die in Tab. 4.1 aufgeführten Werte:

Tab. 4.1: Vergleich der gemessenen und berechneten spezifischen Oberflächen der drei untersuchten Magnetit-Chargen

mittlerer Teilchendurchmesser	0,1 µm		0,2 µm		0,35 µm	
Temperdauer / d	0	10	0	11	0	10
spez. Oberfläche / m ² g ⁻¹	17,8	10,7	5,25	4,24	9,718	9,118
theor. spez. Oberfl. / m ² g ⁻¹	11,8	11,8	5,79	5,79	3,31	3,31

Interpretation

Während die experimentell ermittelte spezifische Oberfläche der 0,1- bzw. 0,2µm-Chargen gut mit dem erwarteten Wert übereinstimmt, ist der ermittelte Wert der 0,35µm-Charge dreifach höher als der erwartete. Dieser Sachverhalt ließ sich bisher nicht klären.

4.1.3 Oxidation von nasschemisch dargestelltem Magnetit

Die Oxidation von nasschemisch hergestelltem Magnetit sollte in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck, Temperatur und Teilchengröße untersucht werden. Als Untersuchungsmethode wurde die isotherme Thermogravimetrie gewählt. Die Untersuchungen wurden an getemperten Magnetiten der Teilchengrößen 0,1 (M1); 0,2 (M6.2) und 0,35 μm (M6) durchgeführt.

Die Temperaturabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit wurde im Falle von M1 und M6.2 in einem Temperaturbereich von 180 bis 220°C untersucht. Bei den Untersuchungen an M6 wurde aufgrund der hohen Oxidationsgeschwindigkeit ein Bereich von 180 bis 200°C gewählt. Der Sauerstoffpartialdruck betrug bei allen Experimenten dieser Versuchsreihen 1 bar.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von der Sauerstoffaktivität wurden Sauerstoffpartialdrücke im Bereich von 10^{-4} bis 1 bar eingestellt. Die Temperatur betrug bei allen Experimenten dieser Messreihen 200°C. Die Experimente wurden an Pulverschüttungen durchgeführt. Die Probenmenge, die in den einzelnen Experimenten eingesetzt wurde, lag bei 200 mg.

Zwecks schnellstmöglichen Erreichens der gewünschten Zieltemperatur wurde die Probe zu Beginn der Messung mit einer Aufheizrate von 30 K/min auf eine Temperatur gebracht, die ca. 15°C unter der eigentlichen Zieltemperatur lag. Anschließend wurde mit einer verminderten Aufheizrate von 5 K/min weiter bis zur Zieltemperatur aufgeheizt. Diese Vorgehensweise war notwendig, weil bei direktem Aufheizen mit der höheren Aufheizrate aufgrund der Trägheit der Energieübertragung ein Überheizen – weit über die Zieltemperatur hinaus – unvermeidbar gewesen wäre.

Bei einigen Messungen wurde der Aufheizvorgang bei 100°C unterbrochen und die Temperatur für 30 Minuten konstant gehalten, um hier beim Siedepunkt des Wassers zu überprüfen, ob eine merkliche Desorption von Oberflächenwasser stattfindet. Erst danach wurde, wie oben beschrieben, auf die eigentliche Zieltemperatur aufgeheizt. Dies führte dazu, dass bei einigen Messungen ein ca. 30-minütiger Vorlauf auftritt, bei dem geringfügige Masseänderungen auftreten, die als Auftriebsphänomene während des hier ausgedehnten Aufheizvorgangs aufzufassen sind.

Die so mit Hilfe der TG primär erhaltenen Diagramme der zeitlichen Änderung der Probenmasse wurden – wie bei Festkörper-Gas-Reaktionen üblich – in Dia-

gramme umgewandelt, die die zeitliche Änderung des Oxidationsgrades α wiedergeben. Der Oxidationsgrad berechnet sich dabei als Quotient der Masseänderung zum Zeitpunkt t (Δm_t) und der maximalen Masseänderung am Ende der Reaktion (Δm_{Ende}):

$$\alpha = \Delta m_t / \Delta m_{\text{Ende}} \quad (4.7)$$

Zur Ermittlung der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten der Messungen wurden die so erhaltenen Oxidationsgrad-Zeit-Diagramme mit Hilfe der Jander-Gleichung linearisiert. Dazu wurde der linke Term der Gleichung (2.39) (siehe S.25) unter Verwendung der ermittelten Messdaten gegen die Zeit in Sekunden aufgetragen. Aus der Steigung s der ermittelten Regressionsgeraden ließ sich die parabolische Geschwindigkeitskonstante bei Kenntnis des Teilchenradius r [cm] nach folgender Gleichung ermitteln:

$$s = \frac{2k_p}{r^2} \quad (4.8)$$

4.1.3.1 Temperaturabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit wurde die Oxidationsgeschwindigkeit im Falle von M1 und M6.2 bei 180, 190, 200, 210 und 220°C und im Falle von M6 bei 180, 185, 190, 195 und 200°C untersucht. Die Ermittlung der Aktivierungsenergien erfolgte nach der Methode von Arrhenius durch Auftragen der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur. In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen dargestellt. Für jede Messreihe ist eine Abbildung der TG-Kurven sowie die zugehörigen Arrhenius-Plots zur Bestimmung der Aktivierungsenergien dargestellt. Außerdem ist für jede Messreihe eine Tabelle mit unter Verwendung der Jander-Gleichung ermittelten Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt.

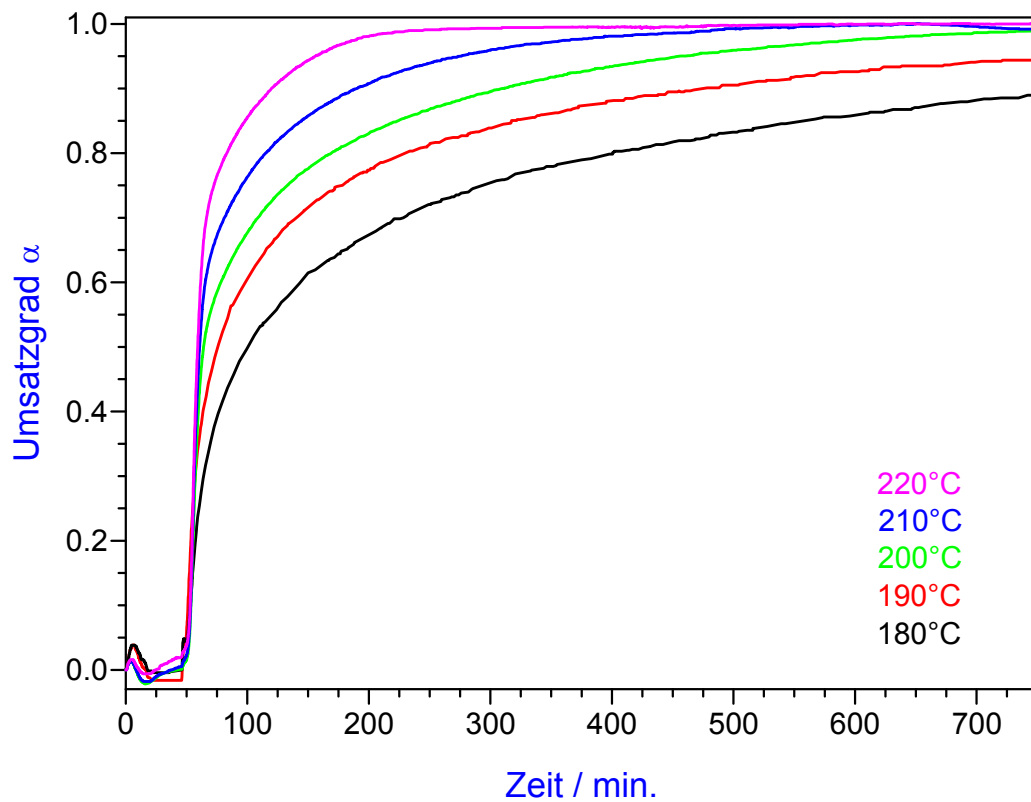


Abb. 4.10: $\alpha - t$ - Diagramme für den Magnetit M1 ($\varnothing = 0,1 \mu\text{m}$)

Tab. 4.2: Mit Hilfe der Jander-Gleichung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation von Magnetit M1 ($\varnothing = 0,1 \mu\text{m}$)

$T / ^\circ\text{C}$	$k / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
180	$1.025 \cdot 10^{-16}$
190	$1.910 \cdot 10^{-16}$
200	$2.704 \cdot 10^{-16}$
210	$4.332 \cdot 10^{-16}$
220	$7.644 \cdot 10^{-16}$

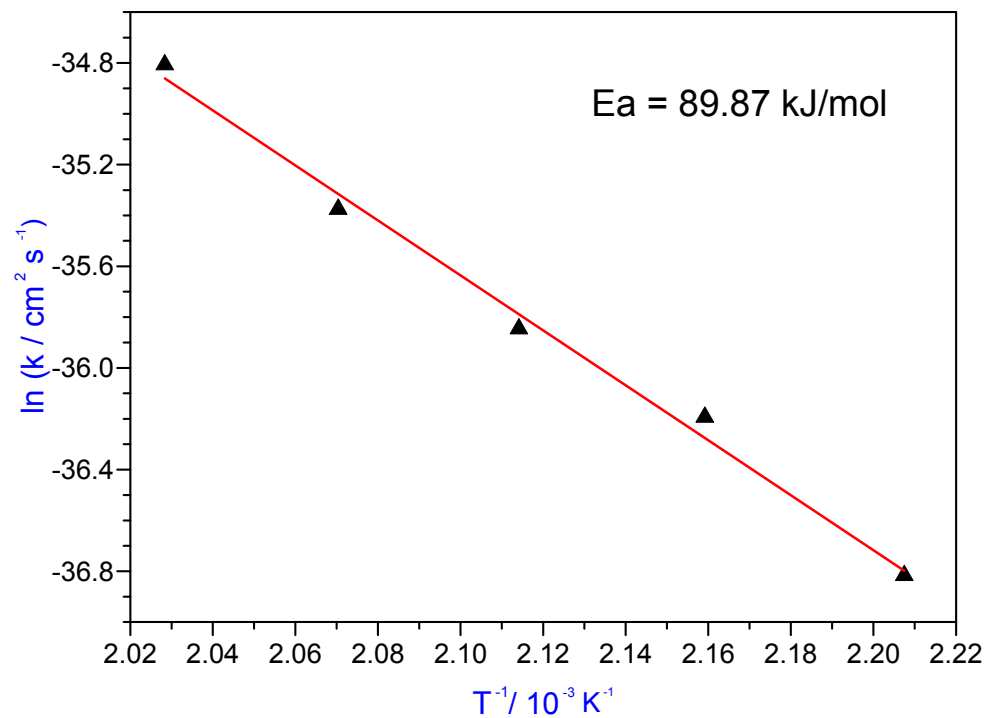


Abb. 4.11: Arrhenius-Plot für Magnetit M1 ($\varnothing = 0,1 \mu\text{m}$)

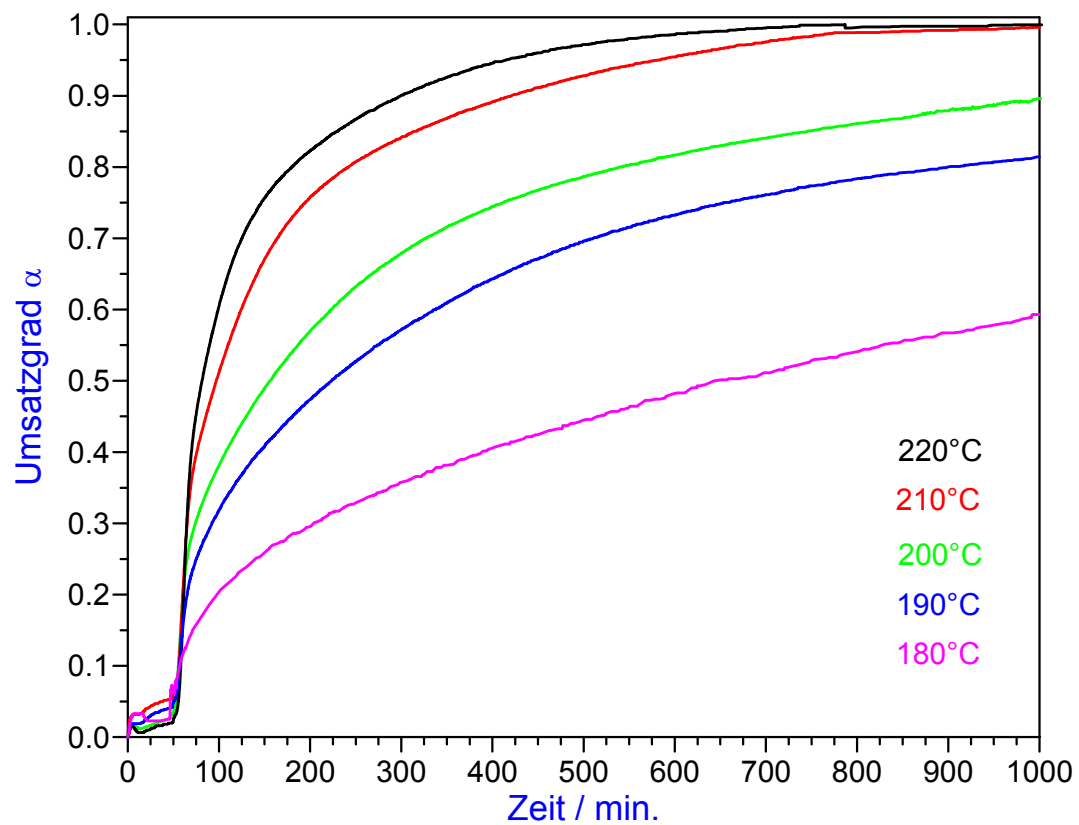


Abb. 4.12: $\alpha - t$ - Diagramme für den Magnetit M6.2 ($\varnothing = 0,2 \mu\text{m}$)

Tab. 4.3: Mit Hilfe der Jander-Gleichung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation von Magnetit M6.2 ($\varnothing = 0,2 \mu\text{m}$)

$T / ^\circ\text{C}$	$k / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
180	$5.906 \cdot 10^{-17}$
190	$1.946 \cdot 10^{-16}$
200	$3.236 \cdot 10^{-16}$
210	$8.178 \cdot 10^{-16}$
220	$1.278 \cdot 10^{-15}$

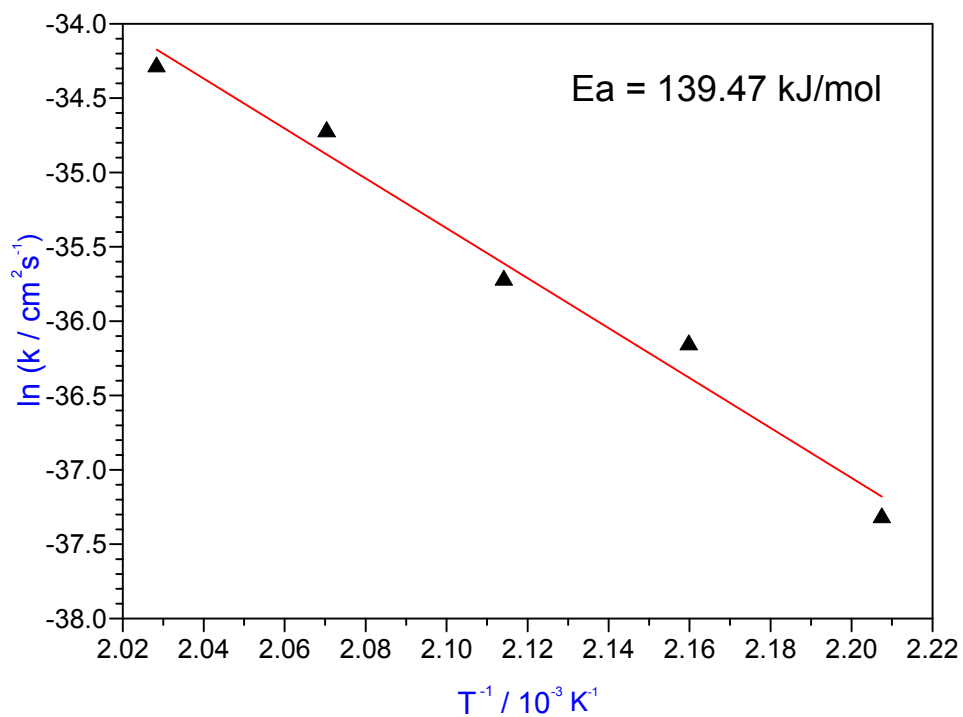


Abb. 4.13: Arrhenius-Plot für den Magnetit M6.2 ($\varnothing = 0,2 \mu\text{m}$)

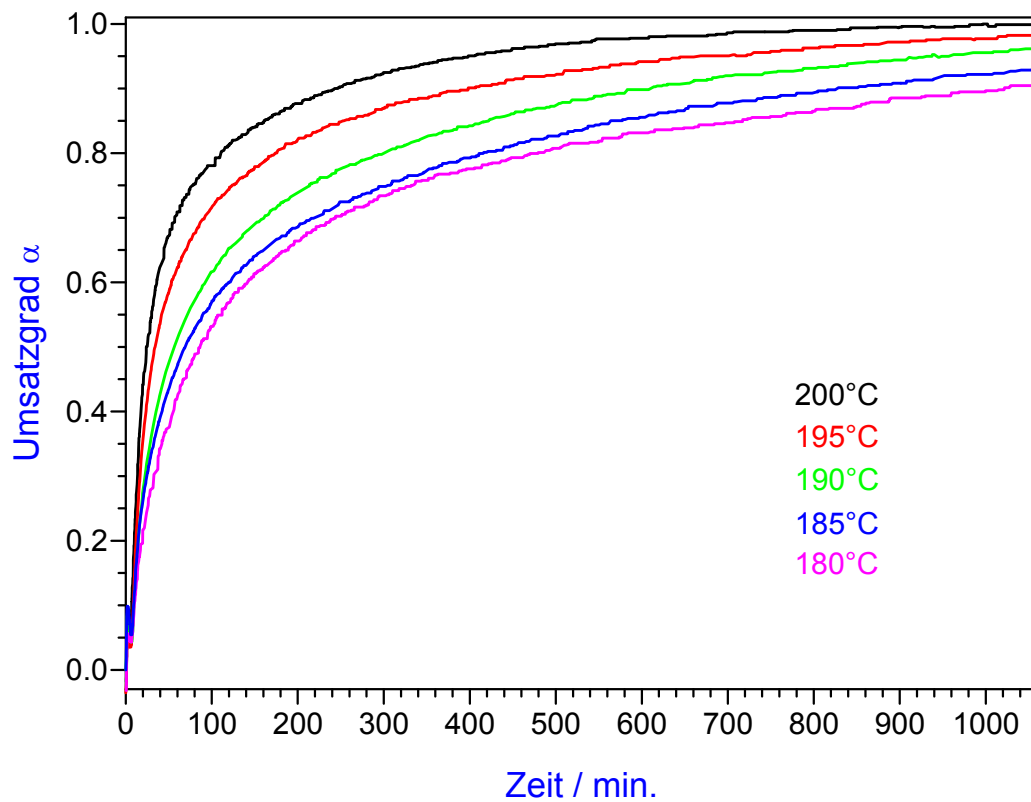


Abb. 4.14: $\alpha - t$ - Diagramme für den Magnetit M6 ($\varnothing = 0,35 \mu\text{m}$)

Tab. 4.4: Mit Hilfe der Jander-Gleichung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation von Magnetit M6 ($\varnothing = 0,35 \mu\text{m}$)

$T / ^\circ\text{C}$	$k / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
180	$1.177 \cdot 10^{-15}$
185	$1.407 \cdot 10^{-15}$
190	$2.015 \cdot 10^{-15}$
195	$3.411 \cdot 10^{-15}$
200	$5.824 \cdot 10^{-15}$

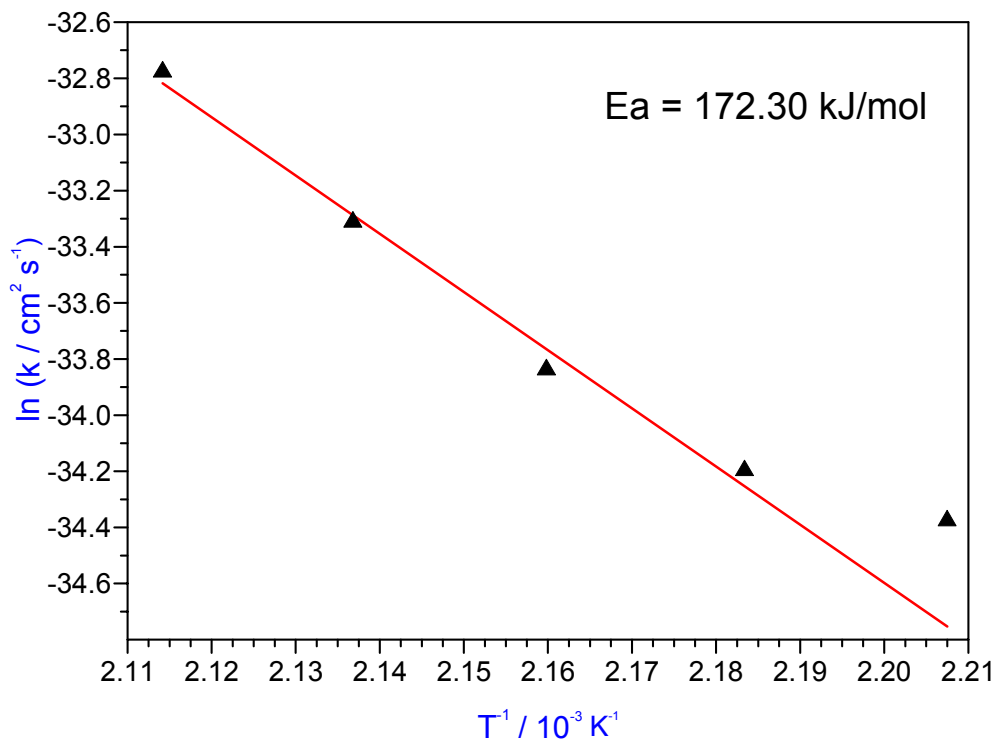


Abb. 4.15: Arrhenius-Plot für den Magnetit M6 ($\varnothing = 0,35 \mu\text{m}$)

Der k-Wert für die Oxidation von M6 bei 180°C wurde bei der Ermittlung der Aktivierungsenergie nicht berücksichtigt.

Eine Diskussion der Teilchengröße-Abhängigkeit der Aktivierungsenergien erfolgt in Kapitel 4.1.4.1.

4.1.3.2 Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit

Zur Ermittlung der Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wurden im Falle von Magnetit M1 Messungen bei Partialdrücken von 0,01; 0,05, 0,1 und 1 bar durchgeführt. Bei den Untersuchungen der Magnetit-Proben M6.2 und M6 wurden Drücke von 0,01; 0,1 und 1 bar eingestellt; im Falle der Probe M6 wurde zusätzlich noch ein Experiment bei 10^{-4} bar durchgeführt. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen sind in den Abbildungen 4.16 - 4.18 dargestellt.

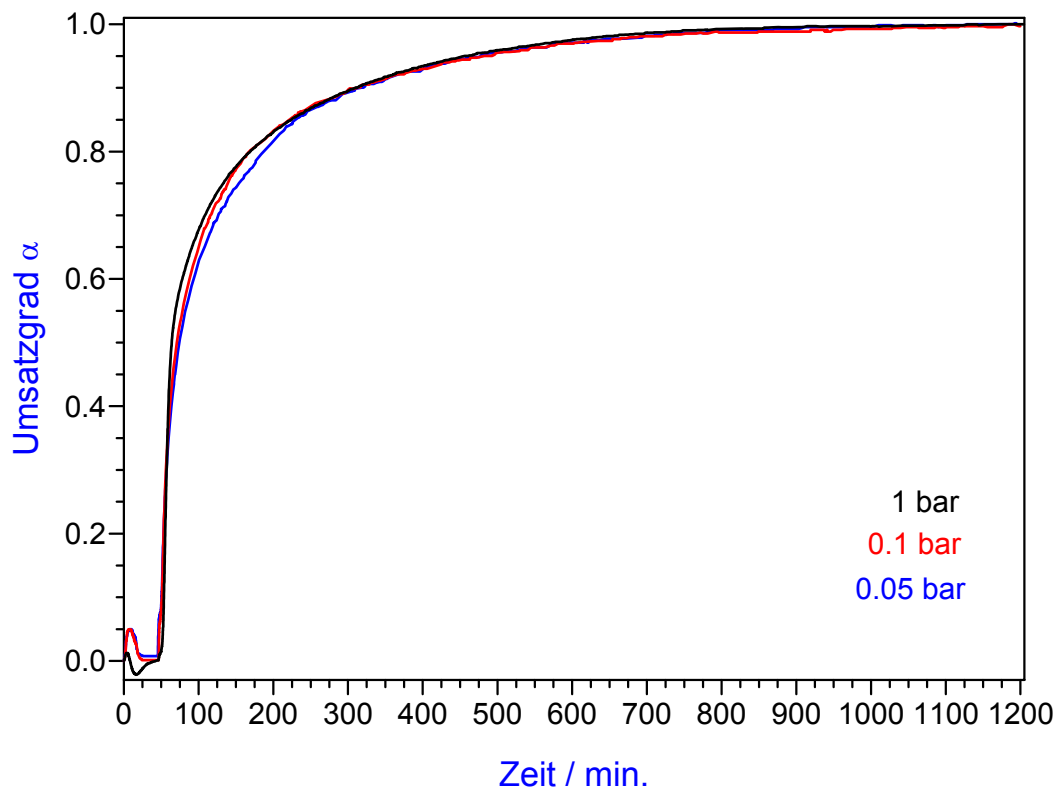


Abb. 4.16: $\alpha - t$ - Diagramme für den Magnetit M1 ($\varnothing = 0,1 \mu\text{m}$)

Tab. 4.5: Mit Hilfe der Jander-Gleichung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation von Magnetit M1 ($\varnothing = 0,1 \mu\text{m}$)

$p_{\text{O}_2} / \text{bar}$	$k / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
1	$2.704 \cdot 10^{-16}$
0.1	$3.089 \cdot 10^{-16}$
0.05	$2.988 \cdot 10^{-16}$

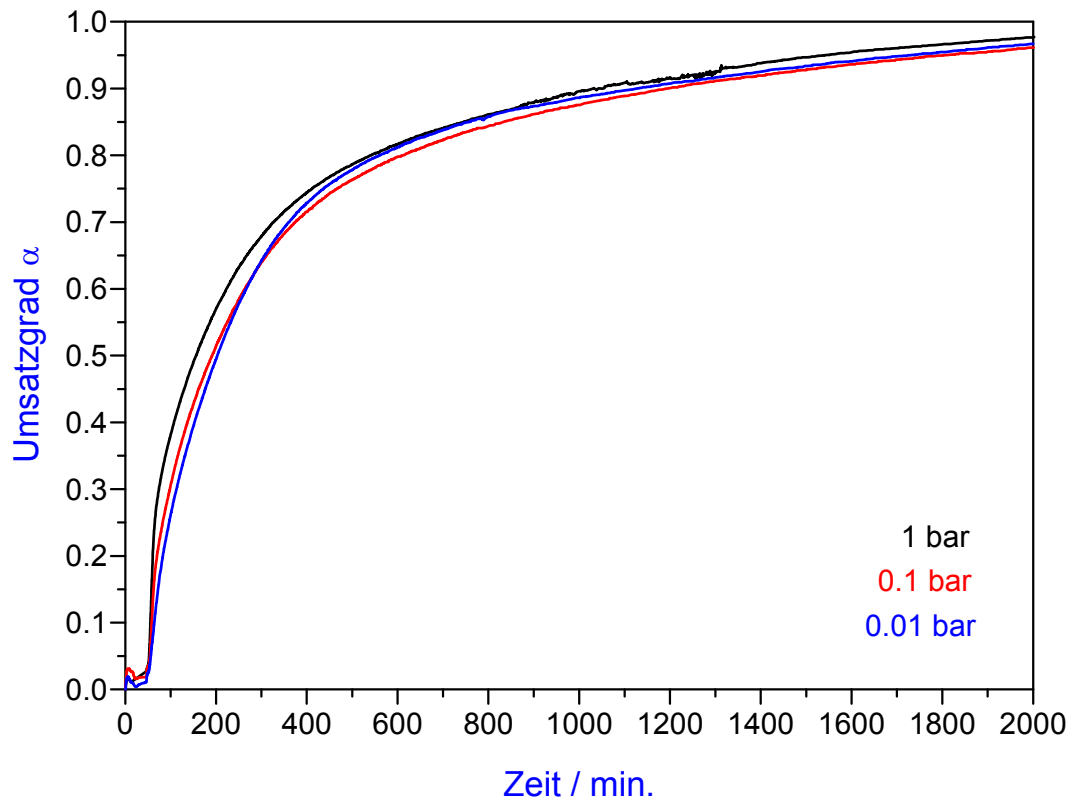


Abb. 4.17: $\alpha - t$ - Diagramme für den Magnetit M6.2 ($\varnothing = 0,2 \mu\text{m}$)

Tab. 4.6: Mit Hilfe der Jander-Gleichung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation von Magnetit M6.2 ($\varnothing = 0,2 \mu\text{m}$)

pO_2 / bar	$k / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
1	$3.053 \cdot 10^{-16}$
0.1	$2.989 \cdot 10^{-16}$
0.01	$3.489 \cdot 10^{-16}$

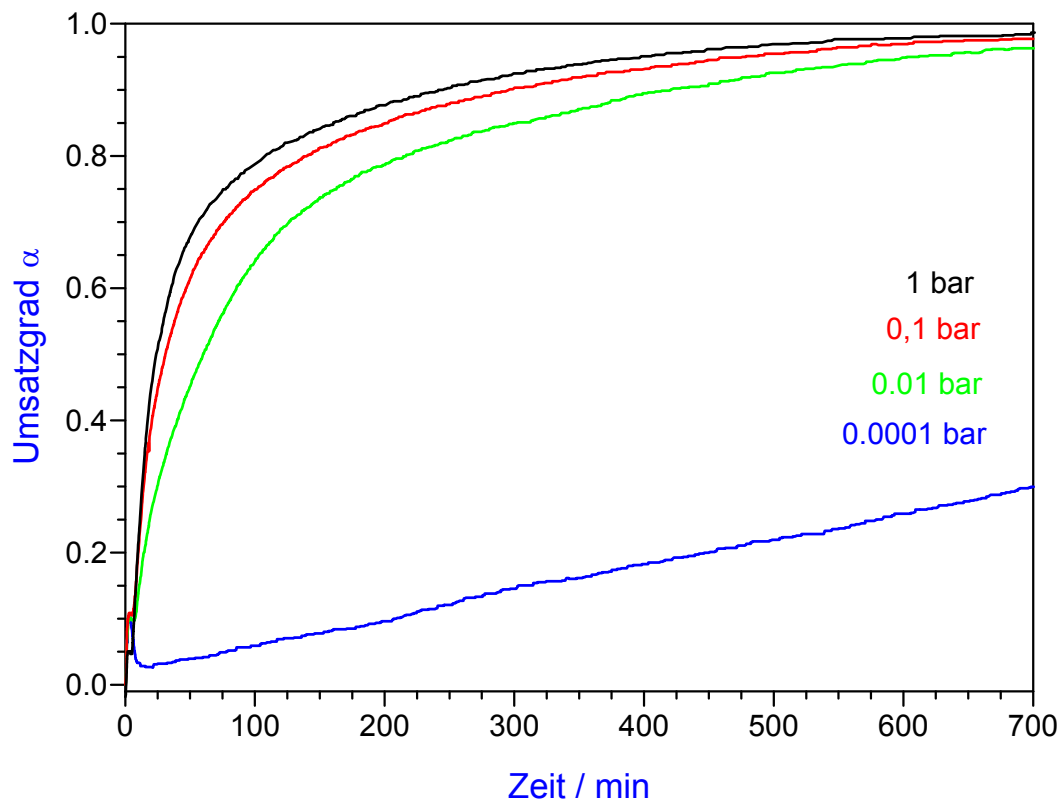


Abb. 4.18: $\alpha - t$ - Diagramme für den Magnetit M6 ($\varnothing = 0,35 \mu\text{m}$)

Tab. 4.7: Mit Hilfe der Jander-Gleichung ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Oxidation von Magnetit M6 ($\varnothing = 0,35 \mu\text{m}$)

$p_{\text{O}_2} / \text{bar}$	$k / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
1	$5.824 \cdot 10^{-15}$
0.1	$3.659 \cdot 10^{-15}$
0.01	$2.436 \cdot 10^{-15}$
0.0001	---

Fazit

Es fällt auf, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Magnetite M1 und M6.2 im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zeigen. Beim Magnetit M6 ist demgegenüber eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck festzustellen. Eine eingehendere Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt in Kap. 4.1.4.4.

Die Tatsache, dass die Oxidation von Magnetit M6 bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-4} bar einem linearen Zeitgesetz gehorcht, ist damit zu erklären, dass hier offensichtlich nicht mehr die Festkörperdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation ist. Eine analoge Beobachtung wurde auch bei der Untersuchung der Sauerstoffpartialdruck-Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit von Magnetit M1 gemacht, so dass hier als kleinster Sauerstoffpartialdruck, bei dem der Oxidationsverlauf noch dem parabolischen Zeitgesetz gehorchte, ein Wert von 0,05 bar ermittelt wurde.

4.1.3.3 Untersuchung der Oxidationsprodukte

Um die Oxidationsprodukte, die bei der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Oxidation erhalten wurden, zu identifizieren, wurde die Röntgendiffraktometrie eingesetzt. Die Aufnahmen zeigten in allen untersuchten Fällen lediglich die Reflexe des Maghemits. In keinem Fall konnte auch nur andeutungsweise der intensivitätsstärkste Reflex des Hämatits (bei $2\theta = 33,22^\circ$) erkannt werden. In Abbildung 4.19 sind die Diffraktogramme von Produkten aus Experimenten aller drei Magnetitchargen dem simulierten Diffraktogramm von Maghemit gegenübergestellt.

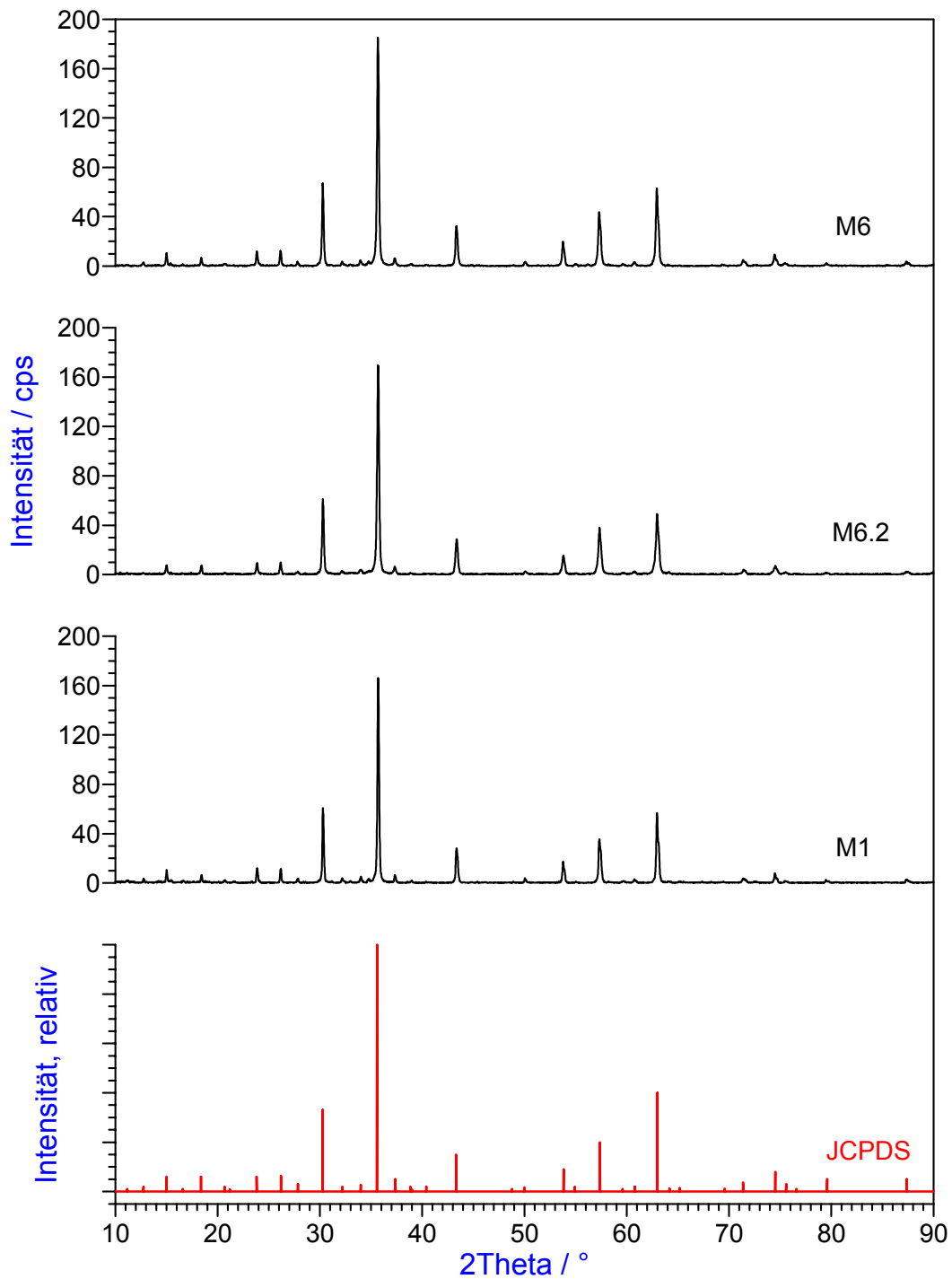


Abb. 4.19: Diffraktogramme der Oxidationsprodukte ($T=200^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=1\text{bar}$) aller nasschemisch hergestellten Magnetitchargen (M1, M6.2, M6) im Vergleich mit einem simulierten Diffraktogramm des Magnetits (rot dargestellt) nach Daten des JCPDS [57]

Der Vergleich von REM-Aufnahmen des Eduktmaterials und der durchoxidierten Proben (Abb 4.20) zeigt, dass es zu keinem oxidativen Versintern der Kristallite gekommen war. Außerdem verdeutlicht diese Gegenüberstellung, dass bei der Oxidation der Magnetitkristallite keine feststellbare Teilchenvergrößerung auftrat. Dies ist, wie in Abschnitt 2.2.5 erläutert, eine wesentliche Voraussetzung für die Verwendung der Jander-Gleichung zur Beschreibung der Oxidationskinetik.

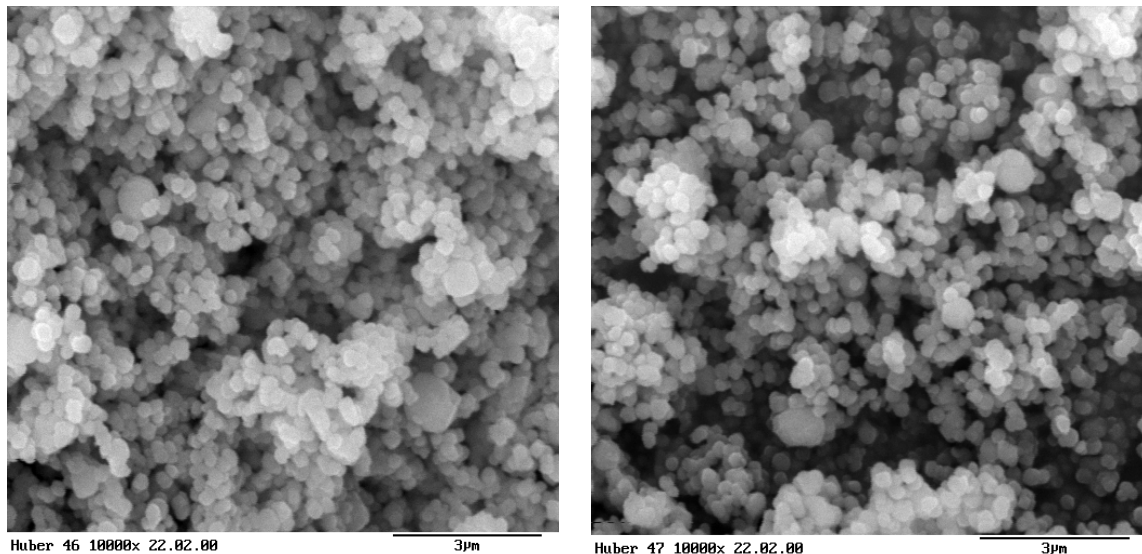


Abb. 4.20: REM-Aufnahmen von Magnetit M6.2, links 11 Tage bei $T=700^{\circ}\text{C}$ getempert, rechts bei $T=200^{\circ}\text{C}$ durchoxidiert

Die TEM-Aufnahme des Oxidationsproduktes von M6.2 (Abb. 4.21) zeigt, dass die Oberfläche der oxidierten Kristallite keine sichtbaren Risse oder Poren aufweist.

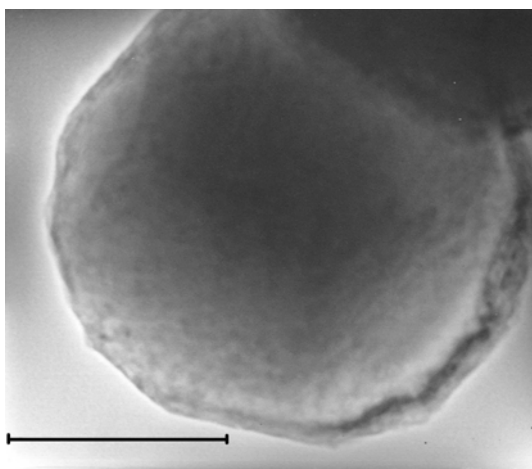


Abb. 4.21: TEM-Aufnahme eines bei 200°C durchoxidierten Kristallits von Magnetit M6.2 bei 290.000-facher Vergrößerung; der Balken entspricht $0,1\text{ }\mu\text{m}$

4.1.4 Interpretation der Ergebnisse der Experimente an nasschemisch hergestelltem Magnetit

4.1.4.1 Teilchengrößenabhängigkeit der Aktivierungsenergien für die Oxidation der Magnetite M1, M6.2 und M6

Die Aktivierungsenergien für die Oxidation der Magnetite M1, M6.2 und M6 zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Teilchengröße (siehe Kapitel 4.1.3.1). Mit deren Zunahme nimmt auch der Wert für die Aktivierungsenergie zu. Dieses Phänomen ist aus der Literatur bekannt. Der Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten [58] zeigt eine Übereinstimmung in dieser Tendenz (Abb. 4.21). Jedoch liegt der Wert für die M1-Reihe 20 kJ/mol unter dem Wert, der an Hand der Literaturdaten zu erwarten gewesen wäre (ca. 110 kJ/mol). Die Werte für die Proben der M6.2- und besonders für die der M6-Reihe liegen um 11 bzw 26 kJ/mol über den zu erwartenden Werten (ca. 128 bzw. 146 kJ/mol).

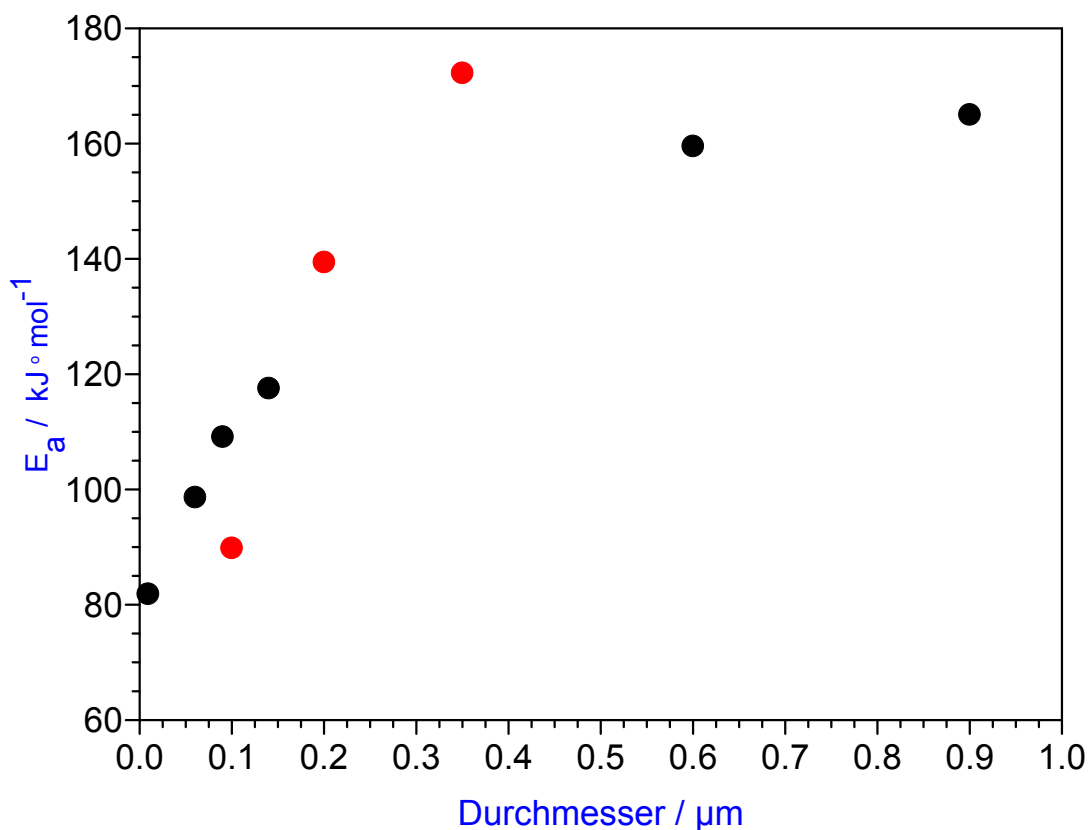


Abb. 4.21: Gang der Aktivierungsenergie der Magnetitoxidation mit der Teilchengröße; schwarze Punkte: Wertepaare aus [58]; rote Punkte: diese Arbeit

Fazit

Zur Erklärung der Abweichung der ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie von den nach den Literaturangaben zu erwartenden können folgende Gründe angeführt werden:

1. In der dem Literaturzitat zugehörigen Arbeit wurde nicht dasselbe nasschemische Herstellungsverfahren angewendet wie in der vorliegenden Arbeit. Darüberhinaus kamen dort mehrere Verfahren zur Herstellung unterschiedlicher Teilchengrößen zur Anwendung.
2. Zur Linearisierung der Messdaten wurde nicht auf die Jander-Gleichung sondern eine empirische zurückgegriffen.

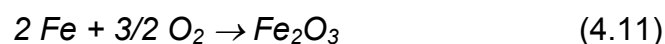
4.1.4.2 Berechnung des Diffusionskoeffizienten der Eisenionen aus den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Eisenionen in der Maghemit-Schicht nach Gleichung (2.31) erfordert eine Abschätzung des chemischen Potentials des Eisens an den Phasengrenzen des Maghemits. Zunächst wird mit dem Ausdruck für das chemische Potential ($\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$) in Gleichung (2.31) $d\mu_{Fe}$ durch $RT d\ln a_{Fe}$ ersetzt:

$$k_p = -D_{Fe} \cdot \int_{a'}^{a''} d \ln a_{Fe} \quad (4.9)$$

$$\text{bzw.} \quad k_p = D_{Fe} \cdot (\ln a'_{Fe} - \ln a''_{Fe}) \quad (4.10)$$

Die Aktivitäten des Eisens an den beiden Phasengrenzen der Produktschicht lassen sich durch die entsprechenden Aktivitäten des Sauerstoffes bzw. durch dessen Partialdruck wiedergeben, indem man die Reaktionsgleichung für die Bildung von Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) berücksichtigt:



Aus dem zugehörigen Massenwirkungsgesetz ergibt sich (mit $a_{Fe_2O_3} = 1$):

$$a_{Fe} = \sqrt{\frac{1}{K}} \cdot a_{O_2}^{-3/4} \quad (4.12)$$

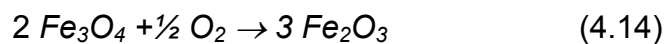
Setzt man (4.12) in (4.9) ein, erhält man für die Geschwindigkeitskonstante:

$$\begin{aligned} k_p &= D_{Fe} \cdot \left(-\frac{3}{4}\right) \cdot (\ln a'_{O_2} - \ln a''_{O_2}) \\ \Leftrightarrow k_p &= D_{Fe} \cdot \frac{3}{4} \cdot (\ln a''_{O_2} - \ln a'_{O_2}) \end{aligned} \quad (4.13)$$

a'_{O_2} : Sauerstoffpartialdruck an der inneren Phasengrenze

a''_{O_2} : Sauerstoffpartialdruck an der äußeren Phasengrenze

Während bei den Oxidationsexperimenten ein äußerer Sauerstoffpartialdruck von 1 bis 10^{-3} bar eingestellt war, ist die Sauerstoffaktivität an der inneren Phasengrenze konstant und nur von der Temperatur abhängig. Sie ist durch das chemische Gleichgewicht zwischen Magnetit und Maghemit festgelegt:



Mit den freien Standardbildungsenthalpien ΔG° für Magnetit [59] und Maghemit [60] von -1012,6 kJ/mol bzw -723,9 kJ/mol berechnet sich die freie Standardreaktionsenergie $\Delta_R G^\circ$ für Reaktion (4.14) zu -146,5 kJ/mol. Das Massenwirkungsgesetz für das Oxidationsgleichgewicht (4.14) lautet unter der Voraussetzung, dass die Aktivitäten der festen Phasen eins sind:

$$K = a_{O_2}^{-1/2} = e^{-\frac{\Delta_R G^\circ}{RT}} \quad (4.15)$$

Bei einer Temperatur von 25°C (298,15K) ergibt sich für K ein Wert von $e^{59,13}$. Mit der Van't Hoffschen Gleichung lässt sich die Gleichgewichtskonstante $K_{(25^\circ C)}$ in die für 200°C umrechnen. Die erforderliche Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ für die Reaktion (4.14) berechnet sich mit Hilfe der Standardbildungsenthalpien ($T=25^\circ C$) $\Delta_F H^\circ$ für Magnetit [59] und Maghemit [60] von -1115,7 kJ/mol bzw. -805,8 kJ/mol zu -186,0 kJ/mol. Eingesetzt in die Van't Hoffsche Gleichung

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta_R H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.16)$$

ergibt sich mit $T_1=298,15\text{K}$ und $T_2= 473,15\text{K}$ für den linken Term der Gleichung ein Wert von $-27,76$ und damit für $K_{(200^\circ\text{C})}$ ein Wert von $e^{31,37}$. Mit diesem Wert berechnet sich der zugehörige Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck p_{O_2} an der inneren Phasengrenze zu $10^{-27,24}$ bar. Damit ergibt sich für die parabolische Geschwindigkeitskonstante bei 200°C und einer Sauerstoffaktivität von 1 an der äußeren Phasengrenze:

$$k_p(1\text{bar}) = D_{\text{Fe}} \cdot \frac{3}{4} \cdot (0 + 62,74) \quad (4.13a)$$

Umformen nach dem gesuchten Diffusionskoeffizienten liefert:

$$D_{\text{Fe}} = \frac{4}{3} k_p \cdot \frac{1}{62,74} \quad (4.17)$$

Das Einsetzen der Werte für die parabolische Geschwindigkeitskonstante für die Oxidation bei 200°C ergibt für die Magnetite der drei Präparationsansätze:

$$\text{M1 } (0,1\mu\text{m}; k_p = 2,704 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}): \quad D_{\text{Fe}} = 5,746 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{M6.2 } (0,2\mu\text{m}; k_p = 3,053 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}): \quad D_{\text{Fe}} = 6,488 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{M6 } (0,35\mu\text{m}; k_p = 5,824 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}): \quad D_{\text{Fe}} = 1,237 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Es zeigt sich, dass die Werte von M1 und M6.2 nahezu übereinstimmen. Der Wert für M6 ist demgegenüber etwa 20 mal größer. Eine Erklärung für Letzteres konnte bisher nicht gefunden werden. Es sei an dieser Stelle auf das bereits in Abschnitt 4.1.2.4 erwähnte, ungewöhnlichen Adsorptionsverhalten des M6-Magnetits hingewiesen, das auf besondere Oberflächeneigenschaften dieses Magnetits hindeutet.

4.1.4.3 Vergleich der berechneten Diffusionskoeffizienten mit dem aus Literaturdaten für Magnetit abgeschätzten Wert (für 200°C)

In der Literatur existieren keine Daten für den Diffusionskoeffizienten des Eisens im Maghemit. Aufgrund der ähnlichen Struktur von Maghemit und Magnetit soll daher ein Vergleich mit dem Diffusionskoeffizienten des Eisens im Magnetit angestellt werden. Der Abschätzung liegt zugrunde, dass nicht zwischen den Diffusionskoeffizienten von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen unterschieden werden kann. Dieckmann [61] verwendet für den Diffusionskoeffizienten der Kationenfehlstellen im Magnetit folgende, aus Eisen-Tracer-Diffusionsexperimenten abgeleitete Beziehung:

$$D_V = 0.143 \cdot e^{-\frac{137 \text{ kJ/mol}}{RT}} \quad (4.18)$$

Für eine Temperatur von 200°C ergäbe sich damit für D_V ein Wert von $1.054 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Berechnung von D_{Fe} erfolgt über die bereits in Kapitel 2.2.3 eingeführte Beziehung (2.23):

$$D_V \cdot x_V = D_{Fe} \cdot x_{Fe} \quad (2.23)$$

Fasst man Maghemit als kationendefizienten Magnetit auf, beträgt der Molenbruch der Kationenfehlstellen $x_V = 1/9$ und der der Eisenionen $x_{Fe} = 8/9$. Damit ergibt sich nach Gleichung (2.23) für D_{Fe} ein Wert von $1.318 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Die mit Hilfe der oxidationskinetischen Experimente dieser Arbeit im vorangegangenen Kapitel für die Magnetite M1 und M6.2 berechneten Werte des Diffusionskoeffizienten für die Eisenionendiffusion ($5,746 \cdot 10^{-18}$ bzw. $6,488 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$) sind also etwa halb so groß wie der nach Gleichungen (4.18) und (2.23) berechnete. Es ist hierbei anzumerken, dass Gleichung (4.18) von Dieckmann für Magnetit in einem Temperaturintervall von 1100 bis 1500°C (!) aufgestellt wurde. Eine exakte Übereinstimmung der so unterschiedlich zustande gekommenen Werte für den Diffusionskoeffizienten der Eisenionen im Magnetit bzw. im Maghemit konnte kaum erwartet werden.

4.1.4.4 Interpretation der ermittelten Unabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit der Magnetite M1 und M6.2 vom Sauerstoffpartialdruck

Als Ergebnis der Oxidationsexperimente an nasschemisch hergestelltem Magnetit bleibt festzuhalten, dass bei den Untersuchungen an ausreichend getemperten Proben der Magnetitchargen M1 und M6.2 keine Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck feststellbar ist (siehe Abb. 4.16 bzw. 4.17). Dieser Sachverhalt bedarf der Erklärung, denn im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit wurde verdeutlicht, dass, im Gegensatz zum experimentellen Befund, sowohl der chemische Diffusionskoeffizient als auch die parabolische Geschwindigkeitskonstante Funktionen des Sauerstoffpartialdruckes sind.

Als Erklärung für die p_{O_2} -Unabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit bietet sich hierbei die hohe intrinsische Fehlstellenkonzentration in der sich ausbildenden Maghemit-Deckschicht an. Nach Wagner [62] kann in solchen Fällen der Diffusionskoeffizient als unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck angesehen werden. Die hohe Fehlstellenkonzentration lässt sich wiederum auf zwei unterschiedliche, einander ergänzende Tatsachen zurückführen:

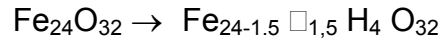
1. Fasst man Maghemit als kationendefizienten Magnetit auf, weist er gegenüber Magnetit eine "intrinsische" Fehlstellenkonzentration von $1/9$ bezogen auf die Kationenplätze im Magnetit auf, was durch die nachstehende Entsprechung verdeutlicht werden soll:



$\square$: Fehlstelle im Kationengitter des Magnetits

2. Selbst wenn man Maghemit nicht als einen kationendefizienten Magnetit auffasste, wäre aufgrund des bei der Synthese des Ausgangsmagnetits eingebauten Wassers und des nachgeschalteten Temperprozesses die Fehlstellenkonzentration sehr hoch und als nahezu konstant anzusehen. Bei einem Wassergehalt des eingesetzten Magnetits von 2% ließe sich die Fehlstellenkonzentration folgendermaßen ableiten:
Die beobachtete Masseabnahme von 2% beim Tempern von vorgetrocknetem Magnetit ist mit dem Vorhandensein von zwei Molekülen Wasser bzw. vier Atomen Wasserstoff in der Elementarzelle des Magnetits

($\text{Fe}_{24}\text{O}_{32}$) zu erklären (Kapitel 4.2.2). Die überzähligen positiven Ladungen werden durch den Ausbau von 1,5 Atomen Eisenionen mit einer durchschnittlichen Ladung von $+2\frac{2}{3}$ kompensiert:



Somit ergäbe sich eine Fehlstellenkonzentration von 1/16.

Demgegenüber wäre der Fehlordnungsanteil aufgrund des Einflusses der Sauerstoffaktivität (p_{O_2}) verschwindend gering. Aufgrund fehlender defektthermodynamischer Daten für Maghemit soll dies anhand einer Berechnung der Konzentration an Kationenfehlstellen im strukturell eng verwandten Magnetit mit Hilfe von Literaturdaten [63] veranschaulicht werden. Für den Zusammenhang zwischen Fehlstellenkonzentration und Sauerstoffaktivität im Magnetit gilt nach Dieckmann [64]:

$$X_V = \frac{K_V}{12} \cdot a_{\text{O}_2}^{2/3} \quad (4.20)$$

X_V : Molenbruch der Kationenfehlstellen

K_V : Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Kationenfehlstellen

Die Gleichgewichtskonstante ist eine Funktion der Temperatur. Bei 900°C findet man in der Literatur [63] für K_V einen Wert von 2200. Eingesetzt in (4.20) errechnet man beim Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck von $10^{-7,3}$ bar über den korrespondierenden Phasen Magnetit und Hämatit für die Konzentration an Kationenfehlstellen: $X_V = 2,9 \cdot 10^{-3}$. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-12} bar, der den Übergang der Ionenleitung im Magnetit vom Fehlstellenmechanismus zum Zwischengittermechanismus markiert, errechnet man lediglich: $X_V = 1,8 \cdot 10^{-6}$.

Die sauerstoffpartialdruckabhängigen Fehlstellenkonzentrationen sind hier also um mindestens zwei Größenordnungen kleiner als die strukturell bedingte Fehlstellenkonzentration des Maghemits.

Auch das theoretische Verhältnis der Fehlstellenkonzentration bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken soll an dieser Stelle betrachtet werden. Bei den entsprechenden Experimenten wurden Sauerstoffaktivitäten von 0,01; 0,1 und 1 eingestellt, d.h. es wird ein Bereich von zwei Größenordnungen erfasst. Nach Gleichung (4.20) ergibt sich für das Verhältnis der Fehlstellenkonzentrationen bei

hohem und niedrigem Sauerstoffpartialdruck folgende Gleichung:

$$\frac{X_V'}{X_V} = \left(\frac{p(o_2)'}{p(o_2)} \right)^{2/3}$$

$$\Leftrightarrow X_V' = \left(\frac{p(o_2)'}{p(o_2)} \right)^{2/3} \cdot X_V \quad (4.21)$$

X_V' : Molenbruch der Kationenfehlstellen bei hohem Sauerstoffpartialdruck

X_V : Molenbruch der Kationenfehlstellen bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck

$p(o_2)'$: hoher Sauerstoffpartialdruck

$p(o_2)$: niedriger Sauerstoffpartialdruck

Setzt man in Gleichung (4.21) den höchsten und den niedrigsten Sauerstoffpartialdruck (1 bar bzw. 0,01 bar) ein, der im Experiment verwendet wurde, ergibt sich:

$$X_V' = (100)^{2/3} \cdot X_V$$

$$\text{bzw.:} \quad X_V' = 21.54 \cdot X_V \quad (4.21a)$$

Der Molenbruch der Kationenfehlstellen und, weil nach Gleichung (2.23) der Diffusionskoeffizient eine Funktion der Fehlstellenkonzentration ist, auch der Diffusionskoeffizient der Kationen müssten bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar also rund einundzwanzig mal größer sein als bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,01 bar. Demgegenüber waren im Experiment nur geringe Unterschiede feststellbar, was damit zu erklären ist, dass die Änderung der Fehlstellenkonzentration in Abhängigkeit von der Komponentenaktivität viel kleiner ist als die strukturelle Fehlstellenkonzentration des Maghemits: X_V und damit auch D_{Fe} können daher als nahezu konstant angesehen werden.

Zur Interpretation der Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Sauerstoffpartialdruck soll noch einmal die Wagner-Theorie bemüht werden.

Für die Abhängigkeit der parabolischen Geschwindigkeitskonstanten vom Sauerstoffpartialdruck wurde bereits folgender Zusammenhang hergestellt:

$$k_p = D_{Fe} \cdot \frac{3}{4} \cdot (\ln a_{O_2}'' - \ln a_{O_2}') \quad (4.13)$$

Damit ergibt sich für die parabolische Geschwindigkeitskonstante bei 200°C und einer Sauerstoffaktivität von 1 an der äußeren Phasengrenze:

$$k_p(1\text{bar}) = D_{Fe} \cdot \frac{3}{4} \cdot (0 + 62,7) \quad (4.13a)$$

Bei einer Sauerstoffaktivität von 10^{-2} an der äußeren Phasengrenze ergibt sich:

$$k_p(0,01\text{bar}) = D_{Fe} \cdot \frac{3}{4} \cdot (-4,605 + 62,7) \quad (4.13b)$$

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei höchster und niedrigster experimentell untersuchter Sauerstoffaktivität beträgt also

$$\frac{k_p(1\text{bar})}{k_p(0,01\text{bar})} = \frac{62,7}{58,1} = 1,08 \quad (4.22)$$

Dieser sehr geringe Unterschied der zu erwartenden parabolischen Geschwindigkeitskonstanten ist in Anbetracht des experimentellen Fehlers nicht mehr feststellbar, was auch die Ergebnisse der Experimente zeigen.

Für die Tatsache, dass sich nasschemisch hergestellter Magnetit des Präparationsansatzes M6 auch hierbei abweichend verhält, konnte wiederum keine plausible Erklärung gefunden werden.

4.2 Untersuchung des Oxidationsverhaltens von trockenchemisch hergestelltem Magnetit (ME)

Mit Hilfe der Untersuchung des Oxidationsverhaltens und der Oxidationsprodukte von a priori wasserfrei hergestelltem Magnetit (ME) sollte ein weiterer Beitrag zur Klärung der Rolle des Wassers bei der Bildung von Maghemit geleistet werden. Zunächst wurde Magnetit durch Oxidation von Eisenpulver im Sauerstoffpuffer hergestellt. Aus diesem Ausgangsmaterial wurden durch eine hydrothermale Zusatzbehandlung eine weitere Charge und durch Tempern (zur erneuten Trocknung) dieses Materials noch eine dritte Magnetit-Chargen abgeleitet. Ziel der hydrothermalen Zusatzbehandlung war der Erhalt einer wasserhaltigen Vergleichssubstanz mit gleicher Teilchengrößenverteilung. Damit sollte überprüft werden, ob dieses Material ein von Magnetit ME abweichendes Oxidationsverhalten aufweist, um daraus gegebenenfalls Rückschlüsse auf den Einfluss des Wassers bezüglich des Oxidationsverhaltens von Magnetit zu ziehen. Die Oxidation dieser drei Magnetitchargen bei 300°C in mit Sikapent getrocknetem Sauerstoff wurde mit Hilfe der Thermogravimetrie verfolgt. Die Oxidationsprodukte wurden mittels Cerimetrie und Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die experimentellen Arbeiten und Ergebnisse werden in der Folge präsentiert.

4.2.1 Darstellung von ME

Etwa 5g Eisenpulver (*Chempur*, 99,99%) werden im CO-CO₂-Sauerstoffpuffer ($p_{O_2} = 10^{-17,2}$ bar) bei 1000°C über einen Zeitraum von 6 Tagen oxidiert. Bei dem gewählten CO-CO₂-Verhältnis (1:99 Volumenanteile) ist gewährleistet, dass der eingestellte Sauerstoffpartialdruck bei jeder eingestellten Temperatur im Phasengebiet des Magnetits liegt (siehe Abbildung 3.5).

Zur vollständigen Oxidation musste das Produkt in der Reibschale zerkleinert werden, um dann weitere drei Tage oxidiert zu werden. Anschließend wurde das stark versinterte Produkt nach einer Vorzerkleinerung in der Achat-Reibschale in einer Vibrationskugelmühle zermahlen. Der Magnetit wurde dabei folgenden Zyklen mit unterschiedlichen Amplituden (= Sprunghöhen der Mahlkugel) ausgesetzt:

9h mit 1mm-Amplitude

3h mit 1,5mm-Ampl.

2h mit 2mm-Ampl.

Daraus resultierte ein Produkt mit sehr breiter Teilchengrößenverteilung von 0,1 bis 5 μm Durchmesser und unregelmäßiger Gestalt (Abb. 4.22). Dieser Magnetit wird in der Folge als **ME4** bezeichnet.

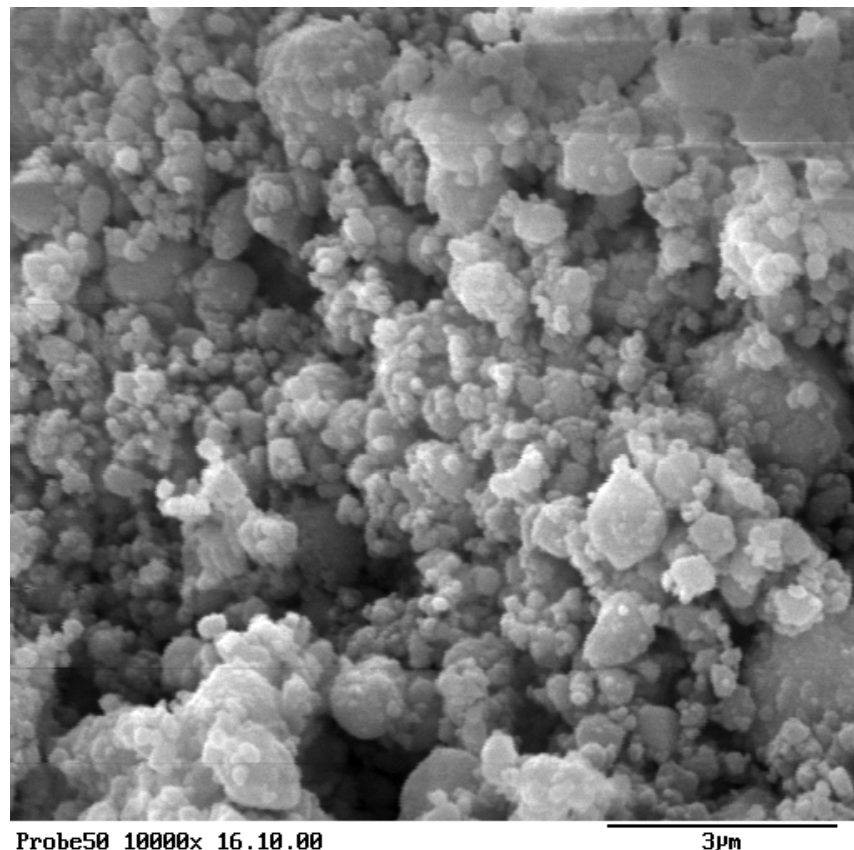


Abb. 4.22: Magnetit E nach 12h in der Kugelmühle (ME4)

Hieran schloss sich eine **hydrothermale Zusatzbehandlung** an. Ein Teil des Magnetits ME4 wurde im Autoklaven folgenden Bedingungen ausgesetzt:

2,5g ME4 wurden mit 1,3 ml H_2O unter Argon in eine Goldhülle ($V=4\text{ml}$) eingefüllt und diese durch Zusammenquetschen abgedichtet. Die Goldampulle wurde in einen Autoklaven ($V=20\text{ml}$) gestellt. Dieser wurde unter Argon mit weiteren 5,2 ml H_2O befüllt und verschlossen. Anschließend wurde die Magnetitprobe bei 500°C (Probentemperatur 465°C) 11 Tage lang getempert.

Nach der Van der Waals-Gleichung mit den Koeffizienten $a = 5,545\text{dm}^6 \text{ bar mol}^{-1}$ und $b = 0,03053 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Werte für H_2O aus [34]) ergibt sich dabei ein Druck

von 621 bar. Das Produkt dieser Behandlung wird in der Folge als **ME4H** bezeichnet.

Um die Menge an Wasser festzustellen, die durch das Hydrothermalverfahren in den Magnetit ME4 eingebaut worden ist, wurde ein Teil des ME4H durch 24stündiges **Tempern** im CO-CO₂-Puffer ($p_{O_2} = 10^{-17,2}$ bar) bei 700°C getrocknet. Mit Hilfe der Analysenwaage wurde eine Masseabnahme von 0,3% bezogen auf die Einwaage festgestellt. Der Vergleich dieser Wassermenge (0,3% H₂O) mit der aus nasschemisch hergestellten Magnetiten (ca. 2% H₂O), lässt den Schluss zu, dass der Wassereinbau in den Magnetit ME4 nur in oberflächennahen Bereichen der Partikel stattgefunden hat.

Der durch Trocknung von ME4H hergestellte Magnetit wurde hinsichtlich seines Oxidationsverhaltens ebenfalls untersucht. Er wird in der Folge als **ME4Hg** bezeichnet. Die drei erzeugten Magnetit-Chargen ME4, ME4H und ME4Hg wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und cerimetrischer Analyse untersucht. Die Werte der kubischen Gitterkonstanten betrugen für alle Chargen jeweils 8,394 Å (Literatur: 8,396 Å). Das Verhältnis zwischen zweiwertigen und dreiwertigen Eisenionen lag in allen Fällen bei 1:2, entsprechend stöchiometrischem Magnetit.

4.2.2 Thermogravimetrische Untersuchung des Oxidationsverhaltens

Die drei Magnetit-Chargen wurden bei 300°C in getrocknetem Sauerstoff oxidiert. Dazu wurden jeweils 252 mg-Proben thermogravimetrisch untersucht. Die Oxidationsdauer betrug bei allen Experimenten 17 Stunden. Das unterschiedliche Oxidationsverhalten der drei Magnetitchargen bis zum Erreichen eines konstanten Endwertes der Massezunahme ist in Abbildung 4.23 dargestellt.

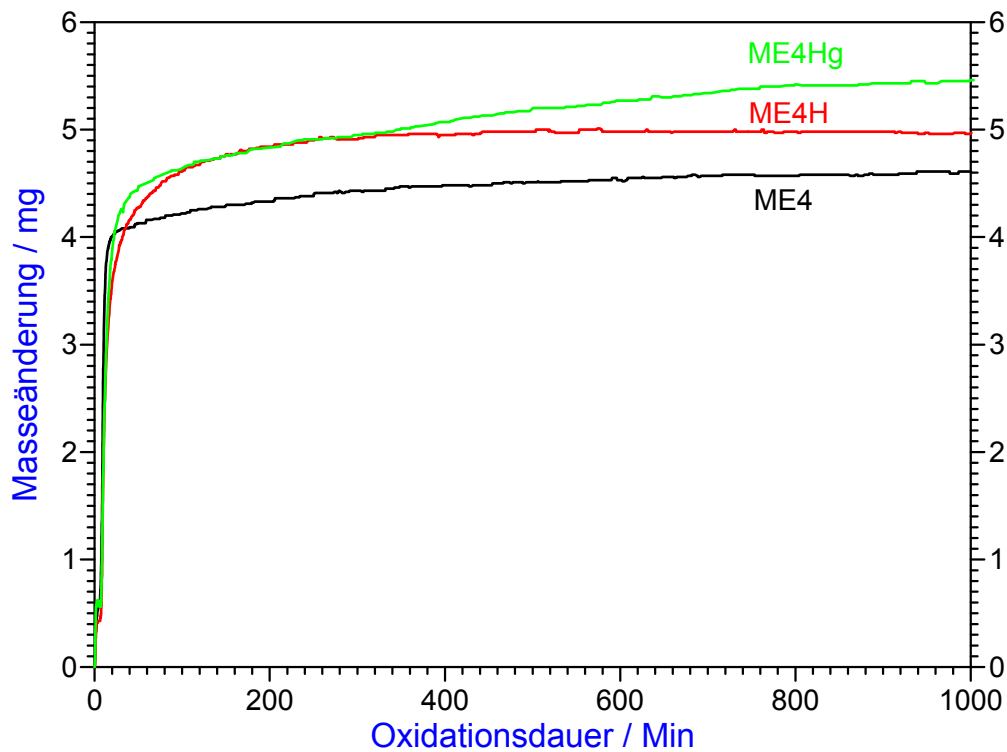


Abb. 4.23: Vergleich der Oxidation von ME4, ME4H und ME4Hg bei 300°C; $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$, Einwaage jeweils 252 mg

Der Vergleich des Verlaufs der Masseänderung während der Oxidation der drei Magnetitchargen offenbart grundsätzliche Unterschiede im Oxidationsverhalten. Während der nicht hydrothermal behandelte Magnetit ME4 schon während der Aufheizphase (innerhalb von 15 Minuten) nahezu 90% seiner endgültigen Massezunahme erfährt, erfolgt die Massezunahme bei den hydrothermal behandelten Chargen (ME4H und ME4Hg) langsamer. Die Masseänderung der beiden letztgenannten Chargen nach der Aufheizphase ist beträchtlich, der Verlauf der Masseänderung ist hier paraboloid. Auffallend ist ebenso, dass bei keiner der drei Magnetitchargen nach Einstellung der Massekonstanz die zu erwartende Massezunahme von 3,45% für vollständige Oxidation erreicht wurde. Die Bestimmung des Umsatzgrades α aus den Endwerten der Massezunahme lieferte folgende Ergebnisse:

ME4: $\Delta m_{\max} = 4,1 \text{ mg}$ (mit Auftriebskorrektur) $\Rightarrow \alpha = 47,1\%$

$\Delta m_{\text{theor.}} = 8,7 \text{ mg}$ ($\approx 3,45\%$)

ME4H: $\Delta m_{\max} = 4,5 \text{ mg}$ (mit Auftriebskorrektur) $\Rightarrow \alpha = 51,7\%$

$\Delta m_{\text{theor.}} = 8,7 \text{ mg}$ ($\approx 3,45\%$)

ME4Hg: $\Delta m_{\max} = 5,1 \text{ mg}$ (mit Auftriebskorrektur) $\Rightarrow \alpha = 58,6\%$

$\Delta m_{\text{theor.}} = 8,7 \text{ mg}$ ($\approx 3,45\%$)

(Die Einwaage betrug jeweils 252 mg)

4.2.3 Cerimetrische Bestimmung des Umsatzgrades

Zur Überprüfung der Ergebnisse der TG wurde bei allen Oxidationsprodukten eine chemische Bestimmung des Umsatzgrades durchgeführt. Die Ermittlung des Umsatzgrades erfolgte durch cerimetrische Bestimmung des Gehaltes an Eisen(II)-ionen und des Gesamteisenionengehaltes. Der Umsatzgrad α errechnet sich dann nach folgender Gleichung:

$$\alpha = \frac{nFe_{\text{Anfang}}^{2+} - nFe_{\text{Ende}}^{2+}}{nFe_{\text{Anfang}}^{2+}}$$

nFe_{Anfang}^{2+} : Stoffmenge an Fe^{2+} -Ionen im Edukt nFe_{Ende}^{2+} : Stoffmenge an Fe^{2+} -Ionen im Produkt

Folgende Werte für den Umsatzgrad wurden ermittelt:

ME4: 47,3%

ME4H: 61,4 %

ME4Hg: 56,8%

Bei ME4 und ME4Hg ist eine Übereinstimmung der α -Werte aus den TG-Daten und der chemischen Analyse feststellbar. Lediglich bei ME4H tritt eine deutliche Diskrepanz auf. Diese ist dadurch zu erklären, dass ME4H noch wasserhaltig ist, und dieses Wasser während der Oxidation abgegeben wird, so dass die

gemessene Massezunahme kleiner ist, als die Massezunahme durch Sauerstoffaufnahme.

4.2.4 Ergebnisse der Diffraktometrie

Eine weitere Charakterisierung erfolgte durch Anwendung der Pulverdiffraktometrie: Der Vergleich der Diffraktogramme (Abbildung 4.24) der Oxidationsprodukte zeigt, dass bei der Oxidation aller Magnetitchargen Hämatit entstanden ist. Der intensitätsstärkste Reflex ($hkl = 1\ 0\ 4$) des Hämatits ist jeweils mit einem roten Kreis markiert. Man kann feststellen, dass die Hämatitreflexe des Oxidationsproduktes von ME4 deutlich höhere Intensität aufweisen als die der Oxidationsprodukte von ME4H und ME4Hg. Es zeigen sich jedoch weitere wesentliche Unterschiede:

Bei den Oxidationsprodukten von ME4H und ME4Hg treten im Gegensatz zum Oxidationsprodukt von nicht hydrothermal behandeltem ME4 die Überstruktureflexe des Maghemits auf. Diese sind in den nachstehenden Abbildungen mit blauen Kreisen markiert. Darüberhinaus zeigen die Diffraktogramme dieser Oxidationsprodukte ebenfalls eine deutliche Aufspaltung der Spinell-Reflexe bei höheren 2θ -Werten. Diese Reflexe sind in den Abbildungen durch grüne Kreise markiert.

Es liegen also in beiden Fällen zwei Spinellphasen nebeneinander vor. Dies ist zum einen der ursprüngliche Magnetit zum anderen aber der Maghemit mit deutlich kleinerer Gitterkonstante und damit zu höheren 2θ -Werten verschobenen Reflexen. Im Gegensatz dazu ist im Diffraktogramm des Oxidationsproduktes von ME4 nur einphasiger Spinell zu erkennen. Die ermittelte kubische Gitterkonstante besaß hier einen Wert von $8,391\ \text{\AA}$. Dies ist annähernd der Wert, der für das Edukt ermittelt wurde ($a = 8,394\ \text{\AA}$).

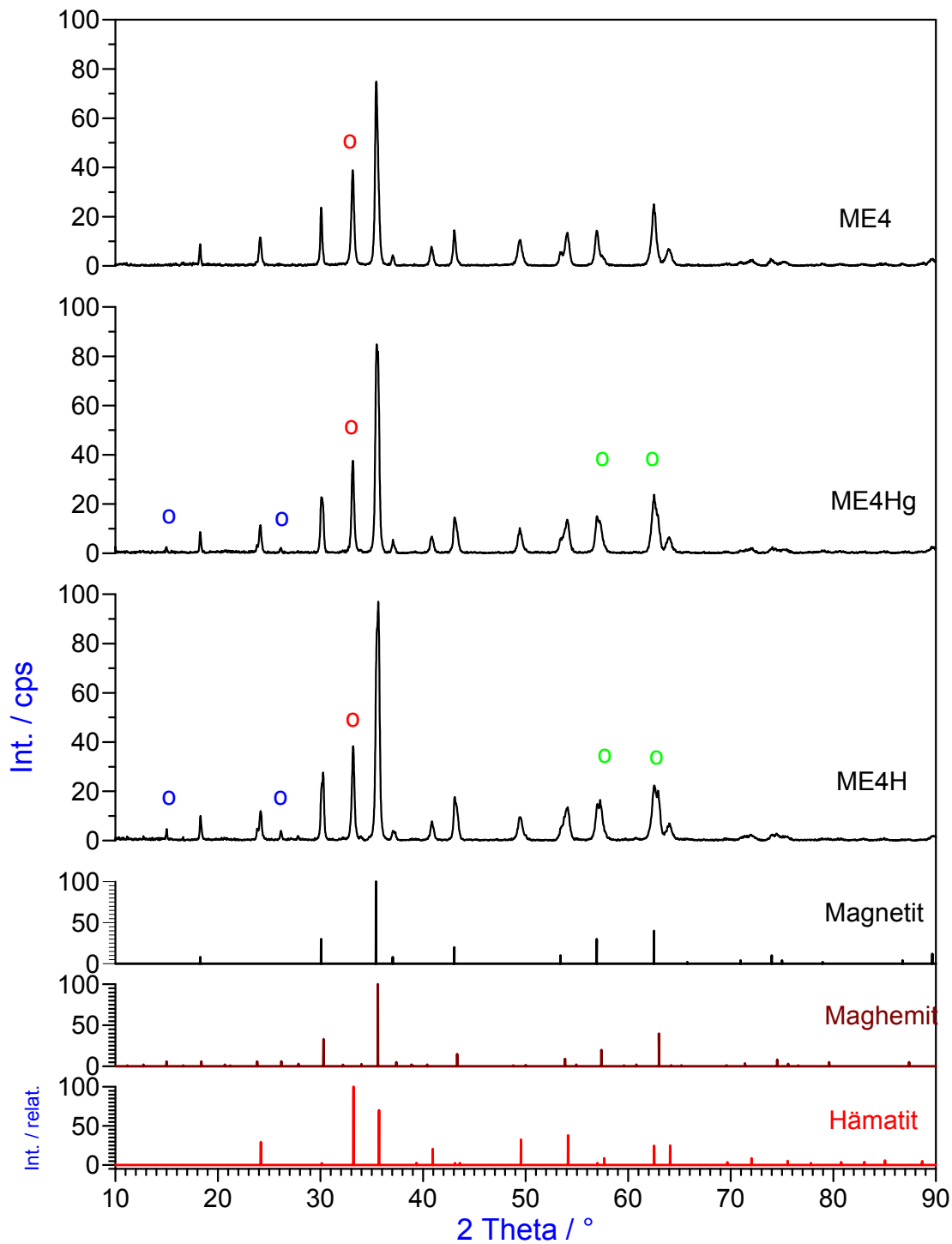


Abb. 4.24: Vergleich der Diffraktogramme von ME4, ME4Hg bzw. ME4H nach 17stündiger Oxidation bei 300°C in reinem Sauerstoff mit simulierten Diffraktogrammen von Edukt und Produkten

○: 104-Reflex des Hämatit ○: Überstrukturreflexe des Maghemit
 ○: aufgespaltene Spinellreflexe

Phasenanalyse anhand der Diffraktogramme der Produkte

Eine Phasenanalyse zur Abschätzung des Phasenanteils des Hämatits im Oxidationsprodukt erfolgte durch Vergleich des Peakintegrals des (104)-Reflexes des Hämatits mit dem des (110)-Reflexes des Hämatits, der identisch mit dem (311)-Reflex der Spinellphase(n) ist. Die Intensität des gemeinsamen Reflexes ist bei unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen von Hämatit, Maghemit und Magnetit als konstant anzusehen. Bei Vorliegen von phasenreinem Hämatit findet man für das Verhältnis der Intensitäten von (104)- und (110)-Reflex einen Wert von 1,424 [57]. Der Phasenanteil des Hämatits in Mischungen mit Maghemit und Magnetit lässt sich daher bestimmen, indem man das Verhältnis der Intensitäten des (104)-Reflexes und des gemeinsamen Reflexes ermittelt und mit dem entsprechenden Wert für phasenreinen Hämatit in Relation setzt. Die Ergebnisse für den Phasenanteil des Hämatits in den Oxidationsprodukten der drei Magnetitchargen sind in Tab 4.8 dargestellt.

Tab. 4.8: Phasenanteile des Hämatits in den Oxidationsprodukten

a) ME4

Reflex (hkl)	Winkel (2 Θ) / °	Peakintegral / au	Verh. zu (311)/(110)	Phasenanteil / %
104	33,17	15,6	0,5065	35,5(6)
110	35,48	30,8	-	-

c) ME4Hg

Reflex (hkl)	Winkel (2 Θ) / °	Peakintegral / au	Verh. zu (311)/(110)	Phasenanteil / %
104	33,19	13,8	0,3511	24,6(6)
110	35,51	39,3	-	-

b) ME4H

Reflex (hkl)	Winkel (2 Θ) / °	Peakintegral / au	Verh. zu (311)/(110)	Phasenanteil / %
104	33,22	14,1	0,3183	22,3(5)
110	35,67	44,3	-	-

d) Standard für phasenreinen Hämatit [JCPDS, 57]

Reflex (hkl)	Winkel (2 Θ) / °	Peakintensität, relat.	Verhältnis zu (110)
104	33,13	100	1,42(4)
110	35,75	70,2	1

Um zu überprüfen, ob nicht auch der nicht hydrothermal behandelte Magnetit ME4 zu Beginn der Oxidation Maghemit ausbildet, wurden Diffraktogramme der Oxidationsprodukte der drei Magnetitchargen nach 10 Minuten (Abb. 4.24) bzw. 2 Stunden (Abb. 4.25) Oxidationsdauer angefertigt:

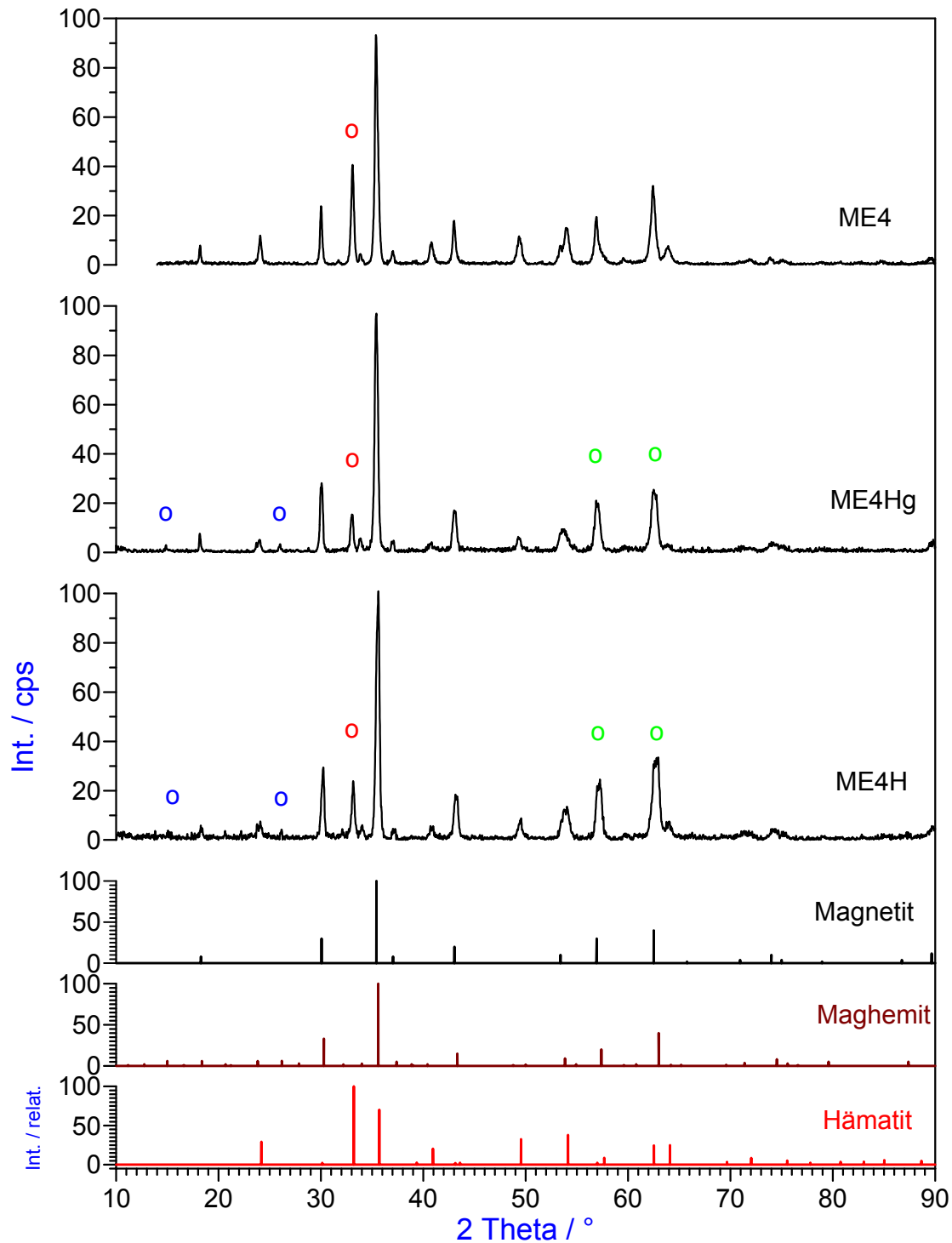


Abb. 4.25: Vergleich der Diffraktogramme der Oxidationsprodukte nach 2-stündiger Oxidation bei 300°C mit den simulierten Diffraktogrammen von Magnetit, Maghemit und Hämatit

Tab 4.9: Phasenanalyse aus den Diffraktogrammen der Oxidationsprodukte nach 2-stündiger Reaktion**a) ME4**

Reflex (hkl)	Winkel (2 Θ) / °	Peakintegral / au	Verh. zu (311)/(110)	Phasenanteil / %
104	33,21	15,1	0,388(2)	27,2(6)
110	35,50	38,9	-	-

b) ME4Hg

Reflex (hkl)	Winkel (2 Θ) / °	Peakintegral / au	Verh. zu (311)/(110)	Phasenanteil / %
104	33,16	6,2	0,144(2)	10,1(2)
110	35,54	43	-	-

c) ME4H

Reflex (hkl)	Winkel (2 Θ) / °	Peakintegral / au	Verh. zu (311)/(110)	Phasenanteil / %
104	33,18	9,7	0,219(4)	15,4(1)
110	35,64	44,2	-	-

Der Befund entspricht dem für die Produkte nach 17-stündiger Oxidation: Auch hier ist zu erkennen, dass die hydrothermal behandelten Magnetitchargen ME4H und ME4Hg nach der zweistündigen Oxidation - neben Hämatit - zwei Spinellphasen - nämlich nicht umgesetzten Magnetit und Maghemit - aufweisen, während das Oxidationsprodukt von ME4 nur eine Spinellphase - nicht umgesetzten Magnetit - aufweist.

Die Phasenanalyse (siehe Tab. 4.9) ergibt, dass bei den hydrothermal behandelten Magnetiten nach 2-stündiger Oxidation prozentual nur etwa halbsoviel Hämatit entstanden ist wie nach 17-stündiger Oxidation, und das, obwohl die Massezunahme im Falle von ME4Hg an dieser Stelle 82,3% vom Endwert erreicht hat; im Falle von ME4H sogar 93,3%. Dies lässt sich dadurch erklären, dass hier mit fortschreitender Oxidationsdauer gebildeter Maghemit ständig in Hämatit umgewandelt wurde. Der Vergleich der Diffraktogramme der Oxidationsprodukte von ME4 und ME4H nach 10-minütiger Oxidation (Abb. 4.26) zeigt, dass selbst in diesem frühen Oxidationsstadium der hydrothermal behandelte Magnetit im Gegensatz zum unbehandelten Magnetit schon Maghemit ausgebildet hat, erkennbar an den blau markierten Überstruktureflexen. Dafür ist beim unbehandelten Magnetit die Bildung von Hämatit schon viel weiter fortgeschritten,

wie an dem rot markierten intensitätsstärksten (104)-Reflex des Hämatits zu erkennen ist.

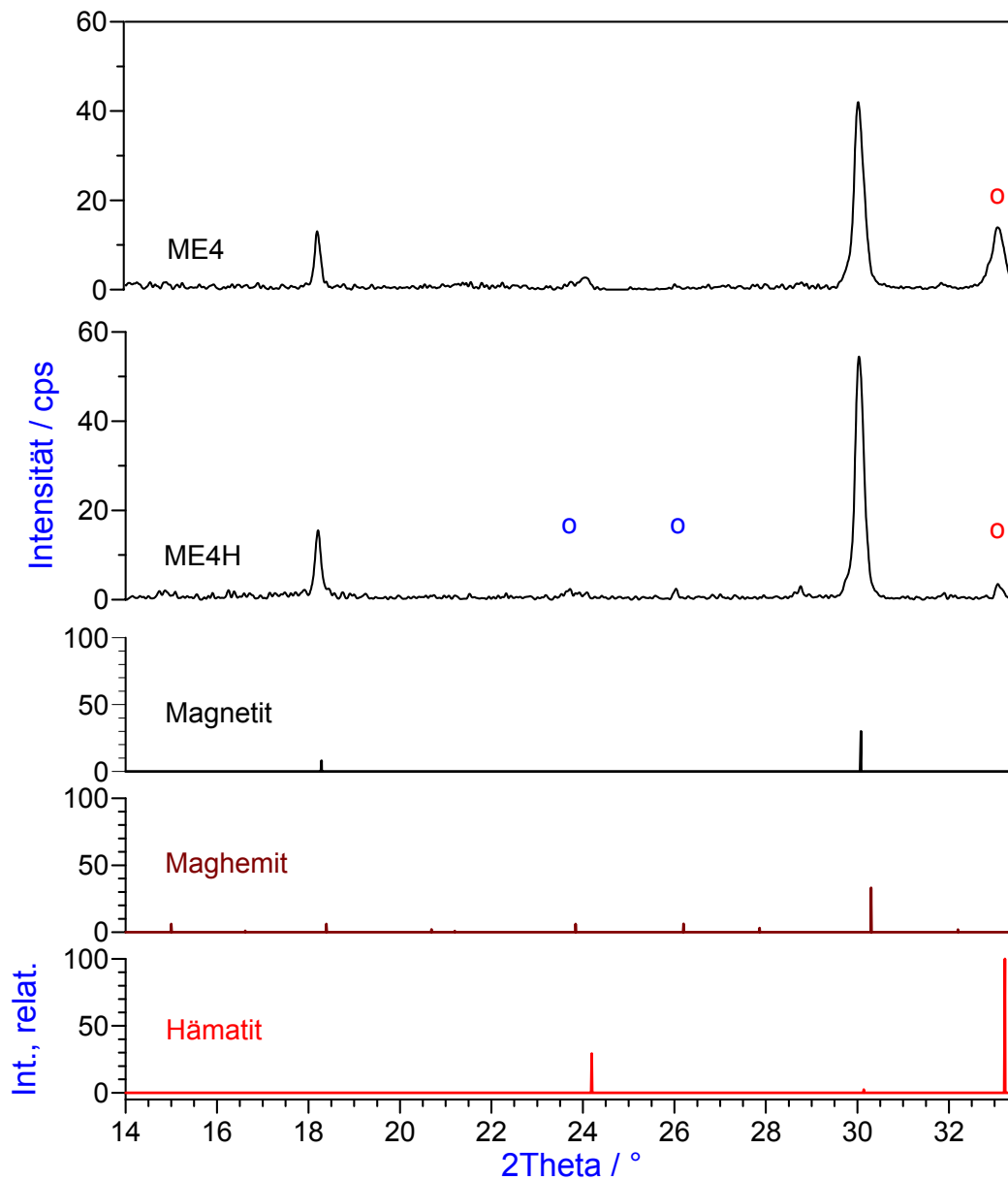


Abb. 4.26: Vergleich der Diffraktogramme der Oxidationsprodukte nach 10-minütiger Oxidation bei 300°C mit den simulierten Diffraktogrammen von Magnetit, Maghemit und Hämatit

4.2.5 Interpretation der Ergebnisse

Obwohl es offensichtlich nicht zum Einbau der bei nasschemisch hergestelltem Magnetit beobachteten Menge an Wasser gekommen ist, weist der hydrothermal getemperte Magnetit ME4H ein ganz anderes Oxidationsverhalten auf als der unbehandelte Magnetit ME4. Der Ausgang der Experimente macht deutlich, dass der Einbau von Wasser erst die Ausbildung von Maghemit ermöglicht. Die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen von Kendelewicz [54], die ergaben, dass frisch gebrochene Oberflächen von natürlichem Magnetit bei Kontakt mit Wasser (Wasserdampf) Hydroxilation - also Einbau von Wasser in Form von Hydroxidionen - bis in eine Tiefe von 8 Å zeigen, lassen den Schluss zu, dass die hydrothermale Zusatzbehandlung bei den Magnetiten ME4H und ME4Hg ebenfalls für Hydroxilation, zumindest in den oberflächennahen Bereichen der Kristallite geführt hat.

Die Tatsache, dass der durch Trocknung von Magnetit ME4H hergestellte Magnetit ME4Hg bei der Oxidation ebenfalls die Ausbildung von Maghemit zeigt, lässt sich, wie im Folgenden gezeigt, interpretieren.

Nicht das im Magnetit eingebaute Wasser selbst ist für die Ausbildung von Maghemit entscheidend - über Spekulationen, Protonen bzw. Hydroxidionen seien für die strukturelle Stabilität von Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) erforderlich, wurde bereits berichtet - sondern die durch den Wassereinbau hervorgerufene und durch den Wasserausbau offenbar nicht wieder beseitigte Fehlordnung in Form von Kationen- und Anionenfehlstellen. Eine ähnliche Überlegung wurde bereits von Swaddle und Oltmann [65] angestellt. Sie beobachteten, dass nur Magnetit, der durch Wasseraufnahme eine Abweichung von der Stöchiometrie erfahren hat, zu Maghemit oxidierbar ist.

Hier ist noch einmal zu betonen: In Anbetracht der Tatsache, dass nur wenig mehr als 0,3 Prozent Masseabnahme beim Trocknen von ME4H zu verzeichnen waren - gegenüber mehr als 2% beim Trocknen von nasschemisch hergestelltem Magnetit - muss man davon ausgehen, dass bei ME Wasser nur in oberflächennahen Schichten eingebaut wurde. Offensichtlich reicht die dadurch verursachte und also auch nur an der Oberfläche der ME-Kristallite vorhandene Fehlordnung aus, um beim Beginn der Oxidation die Ausbildung einer Maghemit-Schicht zu ermöglichen. Tritt dieser Fall ein, verläuft die Oxidation diffusionskontrolliert unter überwiegender Ausbildung von Maghemit. Ist dies nicht der Fall, kommt es zum

explosionsartigen Oxidationsverlauf wie im Falle von Magnetit ME4 (siehe Abb. 4.21) mit ausschließlicher Bildung von Hämatit. Ein Hinweis auf die Notwendigkeit des Wassereinbaus in den Magnetit als Voraussetzung für die Maghemitbildung bei der Oxidation von Magnetit ist in Folgendem zu sehen:

Durch Wassereinbau in Form von Hydroxidionen werden - wie bereits in Abschnitt 4.1.2.3 erwähnt - Kationenfehlstellen erzeugt. Ist die Konzentration dieser Fehlstellen groß genug, kann man von einer Vorbildung der Maghemitstruktur sprechen. Außerdem würde durch das Vorhandensein von Fehlstellen der Platztausch der Fe^{3+} -Ionen im sich ausbildenden Maghemit erleichtert.

Eine weitere Deutungsmöglichkeit wäre, dass bei der epitaktischen Oxidation von Magnetit zu Maghemit aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten strukturelle Spannungen an der Grenzfläche zwischen Edukt und Produkt auftreten. Aus der Literatur entnimmt man, dass diese Gitterspannungen zur Bildung von Hämatit führen können [66] [67]. Dies soll an dieser Stelle kurz erläutert werden.

Schimanke entwickelte ein Modell für die Phasenumwandlung von Maghemit zu Hämatit. Dieses basiert auf zwei grundlegenden Annahmen:

1. Die Keimbildung des Hämatit-Kristalls wird durch Versetzungen im Sauerstoffteilgitter des Maghemits und die dadurch hervorgerufene Veränderung in der Abfolge der Stapelung der O^{2-} -Schichten initiiert.
2. Die Phasenumwandlung ist mit einer Änderung der Gitterparameter verbunden. Im Falle der Umwandlung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kommt es zu einer Verkleinerung der Gitterkonstanten bzw. des Abstandes der Sauerstoff-Ionen im Anionenteilgitter. Dies bewirkt das Auftreten von strukturellen Spannungen an der Phasengrenze. Diese können durch Entstehung einer weiteren Versetzung abgebaut werden, die jedoch in der γ -Phase liegen muss. Auch im Bereich der neuen Versetzung tritt eine Phasenumwandlung auf. Sie "frisst" sich also regelrecht in den Maghemit-Kristall hinein. Wesentlich ist dabei, dass eine neue Versetzung immer dann gebildet wird, wenn der sog. "Misfit" der aneinander grenzenden Sauerstoff-Schichten der beiden Oxidphasen den Wert eines halben O^{2-} - O^{2-} - Abstandes annimmt. Misfit bedeutet hierbei den an der Phasengrenze auftretenden Unterschied in der eindimensionalen Ausdehnung der Sauerstoff-Schichten beider Oxid-

phasen, hervorgerufen durch die unterschiedlichen O^{2-} - O^{2-} - Abstände in den beiden Oxiden.

Die Berechnung der Größe der Phasengrenze, die für die Umwandlung von γ - Fe_2O_3 zu α - Fe_2O_3 erforderlich ist, erfolgt über eine geometrische Betrachtung:

Der O^{2-} - O^{2-} - Abstand im Maghemit beträgt 2,9 Å. Demgegenüber beträgt er im Hämatit nur 2,85 Å. Daraus ergibt sich ein Unterschied der Sauerstoffabstände von 0,05 Å; der erforderliche Misfit (ein halber Sauerstoffabstand) beträgt 1,45 Å.

Damit dieser Misfit auftreten kann, wird eine Folge von n O^{2-} - O^{2-} - Abständen benötigt. Die Anzahl n erhält man, indem man den Misfit durch den Unterschied der O^{2-} - O^{2-} - Abstände in beiden Oxiden, also 0,05 Å; dividiert: $n = \frac{1,45}{0,05} = 29$

Die Länge L der Phasengrenze zw. den beiden Oxidphasen, die für eine Abfolge von n O^{2-} - O^{2-} - Abständen erforderlich ist, berechnet sich durch Multiplikation des Sauerstoffabstandes mit n :

$$L = n \cdot 2,9 \text{ Å} = 84,1 \text{ Å}$$

Dieses Modell lässt sich auch auf die Konkurrenz zwischen Maghemit- und Hämatit-Bildung bei der Oxidation von Magnetit anwenden:

Eine strukturelle Spannung zwischen Edukt (Magnetit) und Produkt (Maghemit) kommt durch die leicht unterschiedliche Gitterkonstante a zustande. Diese beträgt im Magnetit $a=8,396$ Å, im Maghemit dagegen $a=8,34$ Å. Daraus ergibt sich für die Sauerstoffabstände im Magnetit ein Wert von 2,921 Å, im Maghemit ein etwas geringerer Wert von 2,9 Å. Der Unterschied der O^{2-} - O^{2-} - Abstände beträgt hier also 0,021 Å. Für einen Misfit von 1,45 Å würde eine Folge von 69 O^{2-} - O^{2-} -Abständen benötigt. Dies würde wiederum eine Länge der Phasengrenze von 200,3 Å erfordern.

Das heißt: beträgt die Länge einer Grenzschicht zwischen Magnetit und aufgewachsenem Maghemit mehr als 200 Å, ist die Voraussetzung einer epitaxialen Aufwachsung von Sauerstoff ohne das Auftreten von Versetzungen an der Phasengrenze zwischen Edukt und Produkt nicht mehr gegeben. Dies führt zur Bildung von Hämatit. Außerdem findet man in der Literatur [68] Hinweise darauf, dass das Auftreten von Fehlstellen im Phasengrenzbereich zum Abbau dieser Spannungen führt. Dies kann eine Erklärung dafür sein, dass hydrothermal behandelter Magnetit im Gegensatz zum unbehandelten Magnetit bei der Oxidation Maghemit ausbildet.

5 Zusammenfassung

Ein großer Teil der experimentellen Arbeit war der nasschemischen Präparation und Charakterisierung von Magnetit mit definierter Teilchengröße und enger Teilchengrößenverteilung gewidmet. Sowohl der festgestellte Wassergehalt der nasschemisch hergestellten Magnetitchargen als auch die Deutung des Wassergehalts als Vorliegen von Hydroxidionen im Sauerstoffionenteilgitter mit allen Konsequenzen für den Gehalt an ionischen Defekten sind mit von anderer Seite publizierten Beobachtungen in Einklang zu bringen. Die Untersuchung des Oxidationsverhaltens der nasschemisch dargestellten Magnetitchargen erfolgte im Anschluss an einen drastischen Trocknungsprozess bei 700°C im Sauerstoffpuffer. Eine Probenvorbereitung in dieser Form ist aus der Literatur nicht bekannt. Im Verlauf der Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Bildung von Maghemit durch Oxidation von nasschemisch hergestelltem Magnetit ein Prozess ist, dessen Geschwindigkeit durch Kationendiffusion kontrolliert wird. Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit wurde ein Gang der Aktivierungsenergie mit der Teilchengröße festgestellt. Sie steigt mit zunehmender Teilchengröße an. Diese Beobachtung sowie die erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergie stehen in Einklang mit der Literatur. Eine Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck konnte dagegen entgegen anders lautender Literatur für Magnetitteilchen mit einem Durchmesser von 0,1 und 0,2 μm nicht nachgewiesen werden. Die eigene Beobachtung lässt sich jedoch durch theoretische Betrachtungen, insbesondere durch eine Analyse des intrinsischen sowie des komponentenabhängigen Fehlstellengehalts im Kationenteilgitter von Edukt beziehungsweise Produkt erklären. Hierbei wird klar, dass der komponenten- also sauerstoffpartialdruckabhängige Anteil gegenüber dem intrinsischen Anteil gering ist.

Das Oxidationsverhalten des nasschemisch dargestellten Magnetit mit einem Durchmesser von 0,35 μm (M6) wich von dem der oben beschriebenen Chargen deutlich ab. Zum Einen lagen die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten deutlich über denen der beiden anderen Chargen; der abgeleitete Komponenten-diffusionskoeffizient des Eisens für eine Temperatur von 200°C war ca. zwanzigfach höher als der von M1 und M6.2. Zum Anderen wurde ein Anstieg der Oxidationsgeschwindigkeit mit ansteigendem Sauerstoffpartialdruck gefunden. Dieser Sachverhalt bedarf noch der Klärung. Es wurde sichergestellt, dass das

ausschließliche Produkt der vollständigen Oxidation aller untersuchten nass-chemisch hergestellten Magnetitchargen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ war.

Mit Hilfe der Untersuchung des Oxidationsverhaltens von a priori wasserfrei hergestelltem Magnetit (ME) konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung von Maghemit bei der Oxidation nur dann möglich ist, wenn ME zuvor hydrothermal vorbehandelt wurde. Die Erklärung für diesen Sachverhalt wird im Auftreten von Gitterspannungen zwischen Edukt- und Produktschicht gesehen, die zur Ausbildung von Versetzungen führen und so die Keimbildung für den thermodynamisch stabilen Hämatit begünstigen. Die Rolle des Wassers wird darin gesehen, die oben genannten Gitterspannungen zwischen der Eduktphase Magnetit und dem aufwachsenden Maghemit zu vermindern und so die Bildung von Versetzungen und damit von Hämatitkeimen zu unterdrücken.

Eine vollständige Umsetzung des hydrothermal vorbehandelten ME zu Maghemit gelang jedoch nicht. Eine genauere Untersuchung der Kinetik der Oxidation von ME konnte nicht erfolgen, da die Kristallite von ME herstellungsbedingt von uneinheitlicher Gestalt waren und so keines der bekannten Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze anwendbar war.

6 Literaturverzeichnis

- [1] A.J. Van Dillen, J.W. Geus, K.P. De Jong
Catalytic oxidation of carbon monoxide over alpha- and gamma-iron(III) and iron oxide (Fe_3O_4)
Mater. Sci. Monogr. **15** (1982) 467-480
- [2] W.P. Addiego, W. Liu, T. Boger
Iron oxide-based honeycomb catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene
Catalysis Today **69** (2001) 25-31
- [3] A. Halbreich, J. Roger, J.N. Pons, D. Geldwerth et al.;
Biomedical applications of maghemite ferrofluid
Biochimie **80** (1998) 379-390
- [4] L.S. Darken, R.W. Gurry
The system iron-oxygen
J. Am. Chem. Soc. **68** (1946) 798-816
- [5] R. Gómez-Villacieros, L. Hernán, J. Morales, J. L. Tirado,
Mechanochemical preparation and thermal stability of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ derived from $\gamma\text{-FeOOH}$
Mat. Res. Bull. **22** (1987) 513-520
- [6] G. Schimanke, M. Martin
In situ XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite to hematite
Solid State Ionics **136** (2000) 1235-1240
- [7] S. Grimm, T. Stelzner, J. Leuthäuser, S. Barth, K. Heide
Particle size effects on the thermal behaviour of maghemite synthesized by flame pyrolysis
Thermochimica Acta **300** (1997) 141-148
- [8] K. Egger, W. Feitknecht
Über die Oxydation von Fe_3O_4 zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Chim. Acta **45** (1962) 2042-2057
- [9] W. Feitknecht, U. Mannweiler
Der Mechanismus der Umwandlung von γ - zu α -Eisensesquioxid
Helv. Chim. Acta, Volumen 50, Fasciculus 2, **61** (1967) 570-581
- [10] C. Greaves
A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
J. Solid State Chem. **49** (1983) 325-333
- [11] B. Gillot
Rate Law versus Oxygen Pressure in Spinel Oxidation to γ -lacunar Spinel
Mat. Res. Bull. **15** (1979) 31-39

- [12] B. Gillot, P. Barret
Correlation between the Variation of the Diffusion Coefficient of the Vacancies and their Concentration in the Partially Oxidized Spinel in Defect Phase γ
Solid State Ionics **12** (1984) 443-448
- [13] A.K. Nikumbh, A. D. Aware and P.L. Sayanekar
Electrical and Magnetic Properties of γ -Fe₂O₃
J. Magn. Magn. Mat. **114** (1992) 27-34
- [14] P. Braun, A superstructure in spinels; Nature **170** (1952) 1123
- [15] I. David, A.J. Welch, The oxidation of magnetite and related spinels
Trans. Farad. Soc. **52** (1956), 1642-1650
- [16] K.P. Sinha, A.P.B. Sinha; Ein Fehlstellenüberstruktur-Modell für γ -Fe₂O₃
Z. anorg. allgem. Chem., **293** (1957) 228-232
- [17] G. A. Fergusson, M. Hass; Magnetic structure and vacancy distribution in γ -Fe₂O₃ by neutron diffraction
Phys. Rev. **112** (1958) 1130-1131
- [18] R. Ueda and K. Hasegawa; Vacancy distribution in γ -Fe₂O₃
J Phys. Soc. Jpn. **17** (suppl. BII) (1962) 391-394
- [19] K. Haneda, A. M. Morrish, Vacancy ordering in γ -Fe₂O₃ small particles
Solid State Comm. **22** (1977) 779-782
- [20] R. Dieckmann
Point defects and transport properties of binary and ternary oxides
Solid State Ionics **12** (1984), 1-22
- [21] R.M. Cornell, U. Schwertmann; The Iron Oxides,
VCH-Verlag, Weinheim (1996)
- [22] R.W.G. Wyckoff; Crystal Structures, Second Edition, Volume **2**, John Wiley & Sons, New York (1965)
- [23] G.M. Da Costa, E. De Grave, P.M. De Bakker and R.E. Vandenberghe
Influence of Nonstoichiometry and Presence of Mahemite on the Mössbauer Spectrum of Magnetite
Clays Clay Min. **43** No. 6 (1995) 656-668
- [24] Privatmitteilung von D. Niemeier, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig
- [25] A. K. Nikumbh, P. L. Sayankar, M.G. Chaskar
J. Magn. Magn. Mat. **97** (1991) 119-125

- [26] R. Dieckmann, Habilitationsschrift zur Erlangung der Lehrbefugnis für das Fachgebiet Physikalische Chemie
Titel: "Punktfehlordnung, Nichtstöchiometrie und Transporteigenschaften von Oxiden der Übergangsmetalle Kobalt, Eisen und Nickel"
- [27] H. Schmalzried, Chemical Kinetics of Solids
VCH-Verlag, Weinheim (1995)
- [28] H. Rickert, Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe
Springer Verlag; Berlin, Heidelberg New York 1973
- [29] S. Dorris, M. Martin
Magnetite in an Oxygen Potential Gradient: Chemical Diffusion, Tracer Diffusion and Phase Boundary Reaction
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990), 721-726
- [30] R.E. Carter,
Kinetic model for solid-state reactions
J. Chem. Phys. **34** Nr. 6 (1961), 2010 -2015
- [31] P. K. Gallagher, E. M. Gyorgy and H. E. Bair
An anomaly in the oxidation rate of magnetite at its Curie temperature
J. Chem. Phys. **71**(2) (1979)
- [32] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez
Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides
Prog. Solid St. Chem. **18** (1988), 259 - 341
- [33] G. Brezesinski, H.-J. Mögel; Grenzflächen und Kolloide,
Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, Oxford (1993)
- [34] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3. Auflage,
VCH-Verlag Weinheim (1987)
- [35] T. Sugimoto, E. Matijevic; Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels
J. Colloid Interface Sci **74** (1980), 227-243
- [36] H.D. Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie
Viley-VCH (1994)
- [37] International Confederation for Thermal Analysis (ICTA), Edition 3 (1991)
- [38] M. E. Brown, Introduction to thermal analysis
Chapman and Hall, London (1988)
- [39] R. L. Mößbauer
Gammastrahlen-Resonanzspektroskopie und chemische Bindung
Angew. Chem. **83** (1971) Nr. 14, 524-534

- [40] P. Gütlich
Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauerspektroskopie II
Chem. i. u. Z. **4** 133 (1971), 131-144
- [41] N. N. Greenwood
Anwendung der Mößbauerspektroskopie auf Probleme der
Festkörperchemie
Angew. Chem. **83** (1971) Nr. 19, 746-755
- [42] L. Häggström, H. Annersten, T. Ericsson, R. Wäppling, W. Karner,
S. Bjarmann
Hyperfine Int. **5** (1978) 201
- [43] G. Jander, K.F. Jahr; Maßanalyse
de Gruyter-Verlag Berlin (1986)
- [44] G.O. Müller, Lehrbuch der angewandten Chemie, Band III
S. Hirzel Verlag Leipzig, 5. bearb. Aufl. (1985)
- [45] Georg Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie
Band I, 3. Auflage; Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (1975) S. 95
- [46] J. Sticher, H. Schmalzried
Zustandsgrößen in Mehrstoffsystemen auf Eisenbasis
Report TU Clausthal 1975
- [47] W.A. Fischer, D. Janke; Metallurgische Elektrochemie
Springer-Verlag Berlin (1975)
- [48] U. Schwertmann, R.M. Cornell; Iron Oxides in the Laboratory,
VCH-Verlag Weinheim (1991)
- [49] S. Podhorsky, Wissenschaftliche Hausarbeit (Examensarbeit) im Fach
Chemie für Lehramtskandidaten,
Titel: "Beitrag zur thermodynamischen Stabilität von γ -Fe₂O₃ (Maghemit)"
- [50] J. P. Jolivet, L. Vayssieres, C. Chaneac, E. Tronc
Precipitation of spinel iron oxide: nanoparticle size control
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **432** (1997), 145-150
- [51] A. Hahn, Th. Ressler, R. E. Jentoft, F. C. Jentoft
The role of the 'glow phenomenon' in the preparation of sulfated zirconia
catalysts
Chem. Commun. (2001), 537-538
- [52] C.J. Goss
Saturation magnetisation, coercivity and lattice parameter changes in the
system Fe₃O₄ -- γ -Fe₂O₃ and their relationship to structure
Phys. Chem. Minerals **16** (1988), 164-171

- [53] M. E. Zamora, H. Arriola, N. Nava, J.M. Saniger
Iron oxohydroxide-polyacrylic acid magnetic composite materials
J. Magn. Magn. Mat. **161** (1996) L6 - L10
- [54] T. Kendelewicz, P. Liu, C.S. Doyle et al.
Reaction of water with the (100) and (111) surfaces of Fe_3O_4
Surf. Sci. **453** (2000) 32-46
- [55] Privatmitteilung von Dipl. Phys. D. E. Mack vom Inst. f. Physikal. und
Theoret. Chemie der TU Braunschweig
- [56] L. Smart, E. Moore, Solid State Chemistry
Chapman & Hall, London (1992)
- [57] Mineral Powder Diffraction File Data Book, JCPDS, Int. Centre for Diff. Data
Swarthmore, Pennsylvania USA (1980)
- [58] B. Gillot et al.
Influence of Crystallite Size on the Oxidation Kinetics of Magnetite
J. Solid State Chem. **25** (1978), 263-271
- [59] R.A. Robie, B.S. Hemingway and J.R. Fischer
Thermodynamic properties of minerals and related substances
US Geol. Surv. Bull. **1452** (1978), 456
- [60] I. I. Diakonow
Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides II
Eur. J. Mineral. **10** (1998), 17-29
- [61] R. Dieckmann, H. Schmalzried
Defects and Cation Diffusion in Magnetite (II)
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **81** (1977) Nr. 4, 414-419
- [62] H. Rickert, Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe
Springer Verlag; Berlin, Heidelberg New York 1973
- [63] R. Dieckmann, H. Schmalzried
Defects and Cation Diffusion in Magnetite (I)
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **81** (1977) Nr.4, 344-347
- [64] R. Dieckmann, H. Schmalzried
Defects and Cation Diffusion in Magnetite (IV)
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86** (1982), 112-118
- [65] T. Swaddle, P. Oltmann
Kinetics of the magnetite-maghemite-hematite transformation, with special
reference to hydrothermal systems
Can. J. Chem. **58** No. 17(1980), 1763-1772
- [66] G. Schimanke, Dissertation Darmstadt 2001,
Titel: "Zur kinetischen Stabilität von nanokristallinem Maghemit"

-
- [67] J. Adnan, W. O'Reilly
The transformation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: thermal activation and the effect of elevated pressure
Physics of the Earth and Planetary Interiors **110** (1999), 43-50
- [68] U. Colombo, G. Fagherrazzi, F. Gazzarrini et al.
Mechanisms in the first stage of oxidation of magnetites
Nature **202** (1964), 175-176