Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 43 (1963)

Heft: 2

Artikel: Zur Oxydation natürlicher Magnetite : differenzthermoanalytische und röntgenographische Verfolgung des Reaktionsverlaufes

Autor: Egger, Kurt

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-33468

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 20.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Zur Oxydation natürlicher Magnetite

Differenzthermoanalytische und röntgenographische Verfolgung des Reaktionsverlaufes

Von *Kurt Egger* (Bern)[1])

Mit 1 Textfigur

Abstract

The oxidation mechanism for natural magnetite has been shown to be the same in principle as for synthetic Fe_3O_4 and is essentially determined by the particle size of the sample. The finest particles of an intensely pulverized natural magnetite go by the same topochemical one phase reaction as synthetic preparations of the corresponding particle size to a phase intermediate between Fe_3O_4 and γ-Fe_2O_3. Samples of larger particle size are oxidized (TG and DTA) in two steps directly to α-Fe_2O_3, similar to synthetic preparations with particles larger than $\sim$5500 Å.

Zusammenfassung

Der Mechanismus der Oxydation von natürlichen Magnetiten ist prinzipiell der gleiche wie bei künstlich hergestellten Präparaten und wird im wesentlichen durch die Grösse der Teilchen bestimmt. Bei den feinsten Anteilen von intensiv gepulvertem natürlichen Magnetit findet wie bei künstlichen Formen entsprechender Teilchengrösse zuerst eine einphasig topochemische Oxydation zu einer Mischphase zwischen Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 statt. Die gröberen Anteile werden bei konstant ansteigender Temperatur in zwei Stufen direkt zu α-Fe_2O_3 oxydiert, gleich wie künstlichen Formen von Fe_3O_4 entsprechender Teilchengrösse.

Die Oxydation natürlicher Magnetite (Fe_3O_4) war wiederholt Gegenstand von DTA-Untersuchungen (Lit. 2—6), ohne dass sich dabei ein übereinstimmendes Bild über den Reaktionsverlauf und die ihn beeinflussenden äusseren Faktoren ergibt. So wurde verschiedentlich darauf

[1]) Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bern, zur Zeit Stanford Research Institute, Menlo Park, California, USA.

hingewiesen, dass künstliche Fe_3O_4-Präparate bei relativ tiefen Temperaturen von 200 bis 300° C vollständig in γ-Fe_2O_3 (Maghemit) oxydiert werden, während bei natürlichen Magnetiten die Oxydation erst bei Temperaturen von 500° C und mehr erfolgt und direkt α-Fe_2O_3 (Hämatit) entsteht (Lit. 2).

In einer kürzlich erschienenen Arbeit (Lit. 1) wurde ausführlich über die Oxydation von künstlich hergestellten Präparaten von Fe_3O_4 berichtet und der *beherrschende Einfluss der Teilchengrösse* auf den Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit aufgezeigt. Aus DTA-, thermogravimetrischen und röntgenographischen Messungen konnten für künstliche Fe_3O_4-Formen 3 Grössengebiete mit verschiedenem Reaktionsverlauf abgegrenzt werden:

1. „Feinteilige" Präparate mit spezifischen Oberflächenwerten (BET) $> \sim 4\ m^2/g$, was einem mittleren Teilchendurchmesser von $< \sim 3000$ Å entspricht, werden bei Temperaturen von ungefähr 100 bis 200° C topochemisch einphasig und vollständig zu γ-Fe_2O_3 oxydiert. Dieses wandelt sich erst zwischen 500 und 600° C in α-Fe_2O_3 um. Die DTA-Kurven zeigen mit zunehmender Teilchengrösse eine Verschiebung des Oxydationsausschlages gegen höhere Temperaturen. Demgegenüber scheint die Umwandlung des γ-Fe_2O_3 in α-Fe_2O_3 teilchengrössenunabhängig zu sein.

2. Bei Präparaten mit „mittelgrossen" Teilchen mit spezifischen Oberflächen zwischen ungefähr 2 bis 4 m^2/g (entspricht mittleren Teilchendurchmessern von ungefähr 3000 bis 6000 Å) erfolgt bei Temperaturen von 250—300° C vorerst Oxydation wie unter 1. bis zur Mischphase $Fe_{(3-n)}O_4$, die bei Erreichung eines bestimmten Oxydationsgrades durch Disproportionierung in α-Fe_2O_3 und Fe_3O_4 zerfällt. Daran anschliessend wird der Restgehalt an Fe_3O_4 direkt in α-Fe_2O_3 oxydiert.

3. Präparate mit „grossen" Teilchen mit spezifischen Oberflächenwerten kleiner als ungefähr 2 m^2/g (entspricht mittleren Teilchendurchmessern grösser als $\sim$6000 Å) werden in zwei Stufen direkt in α-Fe_2O_3 oxydiert. Das Maximum der ersten Stufe liegt bei $\sim$280—300° C, dasjenige der zweiten bei ungefähr 420° C. Mit zunehmender Teilchengrösse nimmt der Anteil an Fe_3O_4, der erst in zweiter Stufe oxydiert wird, zu, und zudem verschieben sich die Maxima gegen höhere Temperaturen.

Im Anschluss an diese Arbeiten an künstlichen Fe_3O_4-Präparaten wurden mit denselben Methoden und Apparaturen (Lit. 1) auch natürliche Magnetitproben untersucht, um abzuklären, ob tatsächlich zwischen dem Mechanismus der Oxydation von natürlichen und künstlichen Formen von Fe_3O_4 ein grundsätzlicher Unterschied besteht. Verwendet wurde ein reiner Magnetit aus talk- und chloridhaltigem Kontaktmarmor

von Traversella[2]), der durch magnetisch-mechanische Auslese gereinigt und in Säure gewaschen wurde. Durch verschiedene Behandlung im automatischen Mörser, einer Vibromühle sowie durch Schlämmen wurden folgende vier Proben hergestellt:

Probe I: Siebanteil $>200\,\mu$ nach 3 h im automatischen Mörser.
Probe II: Siebanteil $<43\,\mu$ nach 3 h im automatischen Mörser (sehr geringe Menge).
Probe III: Probe I in Aceton weitere 3 h im automatischen Mörser behandelt und durch Schlämmen abgetrennt.
Probe IV: Schlämmanteile Probe III 4 h in Aceton in einer Vibromühle behandelt.

Die *Ergebnisse der DTA* sind in unkorrigierten Kurven in der beigelegten Figur wiedergegeben.

Die Ergebnisse lassen sich auf Grund der Resultate an Formen von künstlichem Fe_3O_4 wie folgt erklären:

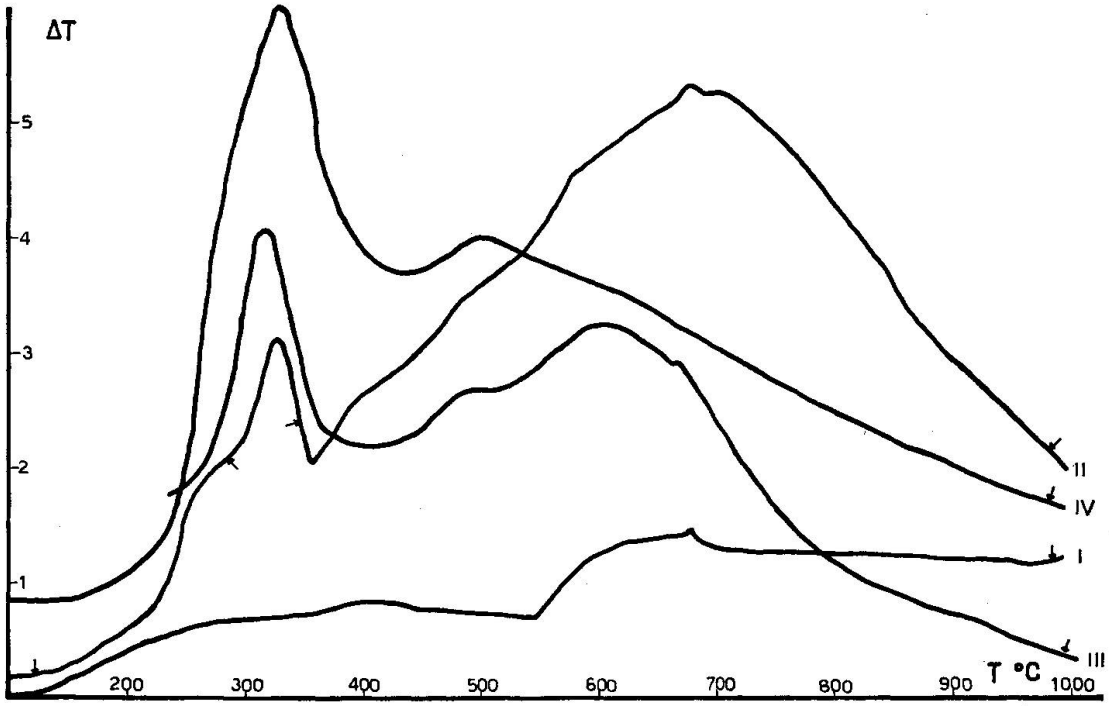

Fig. 1. DTA-Kurven von natürlichem Magnetit im O_2-Strom bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10° C/min. An den, mit einem Pfeil bezeichneten Stellen wurden Röntgenanalysen vorgenommen.

[2]) Aus der Sammlung des Mineralogisch-petrographischen Institutes der Universität Bern.

Infolge der Inhomogenität der verschiedenen Proben sind die Ausschläge stark verbreitert, was bei Probe I besonders deutlich wird.

Alle vier Proben zeigen eine zweistufige Oxydation.

Bei Probe II mit einem geringen Anteil sehr feiner Teilchen tritt bei ungefähr 270° C ein verdecktes Maximum auf. Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass sich dabei ein kleiner Anteil der Mischphase mit den intensivsten Überstrukturlinien gebildet hatte. Die Asymmetrie des ersten Ausschlages von Probe IV weist ebenfalls darauf hin, dass die feinsten Anteile zunächst topochemisch einphasig oxydiert werden. Die Hauptmenge des Fe_3O_4, das heisst die gröberen Anteile werden bei allen Proben direkt zu α-Fe_2O_3 oxydiert.

Der in erster Stufe oxydierte Anteil an Fe_3O_4 nimmt mit zunehmender Teilchengrösse von Probe IV bis Probe I deutlich ab, die in zweiter Stufe oxydierte Menge Fe_3O_4 entsprechend zu. Während auch bei den gröbsten künstlichen Fe_3O_4-Formen mit spezifischen Oberflächenwerten von ungefähr 1 m^2/g in der ersten Stufe mindestens 75% der Ausgangsmenge oxydiert werden, sind es bei den wesentlich gröberteiligen, natürlichen Magnetitproben für die feinteiligste Probe IV nur etwa 30%, für Probe I sogar weniger als 10%.

Die Ausschlagsspitzen der beiden Oxydationsstufen verschieben sich mit zunehmender Teilchengrösse gegen höhere Temperaturen, besonders ausgeprägt bei der zweiten Stufe. Während bei Probe IV das zweite Oxydationsmaximum bei 500° C liegt, sind es bei Probe III 600° und bei II bereits 700° C. Bei der Probe I mit nur groben, uneinheitlichen Teilchen bilden sich keine eigentlichen Ausschlagsspitzen mehr aus. Die Ausschläge verlaufen vielmehr sehr flach, vor allem bei der ersten Stufe.

Die Röntgendiagramme lassen bei allen Proben nach Abbruch der DTA bei 1000° C neben α-Fe_2O_3 noch kleine Mengen Fe_3O_4 erkennen. Bei Probe I sind es noch mehr als 15% der Ausgangsmenge Fe_3O_4, während bei der Probe IV ein Restgehalt von 5% Fe_3O_4 abgeschätzt werden kann.

Bei ungefähr 680° C, der Curietemperatur des α-Fe_2O_3, zeigen fast alle DTA-Kurven in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen an künstlichen Formen von Fe_3O_4 eine Wärmetönung auf Grund struktureller Änderungen im α-Fe_2O_3-Gitter (Lit. 7).

Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und die Durchsicht des Manuskriptes. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sei an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten gedankt.

Literatur

1. Egger, K. und Feitknecht, W. (1962): Helv. chim. Acta, *45*, p. 2042.
2. Geith, M. A. (1952): Amer. J. Sci. *250*, p. 677.
3. Schmidt, E. R. und Vermaas, F. H. S. (1955): Amer. Min. *40*, p. 422.
4. Lepp, H. (1957): Amer. Min. *42*, p. 679.
5. Lodding, W. und Hammel, L. (1960): Analytical Chemistry *32*, p. 657.
6. Gokhale, K. V. (1961): Econ. Geol. *56*, p. 963.
7. Willis, B. T. M. und Rooksby, H. P. (1952): Proc. Roy. Soc. London *65B*, p. 950.

Manuskript eingegangen am 30. August 1962.