

DERIVATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BILDUNG VON Mn-Zn-FERRIT

Von

I. PORUBSZKY, G. LIPTAY und G. BAKCSY

Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität Budapest und Forschungs-
laboratorien Tungsram, Budapest

(Eingegangen am 28. Oktober 1969)

Wie bekannt, besitzt jedes Ferrit, so auch das Mn-Zn-Ferrit eine Spinell-Struktur, wobei die Metallionen oktaedrisch und tetraedrisch angeordnet sind. In einem gitterstörungsfreien Ferrit gehören zu einem zweiwertigen Metallion zwei dreiwertige Metallionen, und zu diesen insgesamt vier Sauerstoffionen. Wenn das Ferrit aus Mn^{3+} oder Mn^{4+} Verbindungen von höherer Oxydationsstufe hergestellt wird, ist dementsprechend die Reaktion mit einer Reduktion, in unserem Falle mit Sauerstoffabgabe verbunden, so daß dieselbe durch das Messen des Gewichtsverlustes gut verfolgt werden kann. Falls das Ausgangs-Reaktionsgemisch stöchiometrisch der Zusammensetzung des Ferrits entspricht, so daß die Reaktion ohne Gewichtsänderung verläuft, kann die Bildung des Ferrits mit DTA-Messungen verfolgt werden. Beim Erreichen der stöchiometrischen Zusammensetzung entsteht bloß eine feste Lösung von Ferrit-Zusammensetzung, in der die Anordnung der $2+$ und $3+$ Ionen im Gitter noch nicht endgültig ist, und sogar Redox-Austausche möglich sind. Dieser Vorgang kann z. B. durch Messung des magnetischen Momentes verfolgt werden.

Unsere Arbeit bezweckte die Untersuchung der Spinellbildung im System $MnCO_3-ZnO-Fe_2O_3$ in Luft und unter Stickstoff-Atmosphäre. Wir wollten eine Antwort auf die Frage erhalten, welchen Unterschied die Gegenwart von ZnO im System gegenüber der MnF_2O_4 -Bildung bedeutet, und welchen Einfluß die Änderung des Zn : Mn Verhältnisses auf die Reaktion hat. Zuerst wurden die thermischen Eigenschaften der Grundstoffe, sodann die der Zweikomponentensysteme studiert. Die Zusammensetzung der Doppelsysteme wurde derart gewählt, daß ihre Stöchiometrie für eine etwaige Spinellbildung am günstigsten sei. In die Untersuchung der Grundstoffe und Doppelsysteme wurden außer $MnCO_3$ auch die Oxide MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 mit einbezogen, da bei der thermischen Zersetzung von $MnCO_3$ in Luft auch diese Oxide System-Komponenten sind. Sowohl bei der Auswahl der Grundstoffe wie auch bei der der Versuchsumstände wurde angestrebt, ähnliche Umstände wie in der Industrie zu schaffen.

Versuchsbedingungen

In der festen Phase hängen Beginn und Verlauf jeder Reaktion in sehr starkem Maße von der Herstellungsweise der reagierenden Stoffe, von ihrer Vorbehandlung, vom Berührungsgrad der reagierenden Teilchen und von zahlreichen weiteren Parametern methodologischen Charakters ab; deshalb halten wir die genaue Beschreibung der bei den Versuchen verwendeten Stoffe und Verfahren für wichtig, da sie die unumgängliche Basis der Reproduzierbarkeit bilden. Zu den thermoanalytischen Messungen wurde ein Derivatograph System Paulik—Paulik—Erdey benutzt. Die Messungen wurden in strömender Gasatmosphäre vorgenommen, und zwar in Luft bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 Lit/Stunde, und in Stickstoffatmosphäre* bei 40 Lit/Stunde. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 °C/min, und es wurde ein Quarzbecher verwendet. Bei den Messungen, die unter Stickstoffatmosphäre erfolgten, wurden die Probenhalter aus Platin vollkommen gefüllt und auch abgedeckt. Als Inertstoff wurde bei 1200 °C ausgeglühtes α -Al₂O₃ verwendet, und zwar stets in derselben Menge wie die eingewogene Probe. Das Auswägen der einzelnen Gemische erfolgte stets im Verhältnis, wie es im Text oder in den Abbildungen angegeben ist, und vor dem Messen wurden die Stoffe in einem Achatmörser 20 Minuten lang homogenisiert. Mit dem Derivatographen wurden auch eingefrorene Proben für die Röntgenanalyse bereit. Nach unseren Erfahrungen kann das Einfrieren durch jähes Heben des Ofens gut reproduzierbar vorgenommen werden, und die Zusammensetzung der derart erhaltenen Probe kann auf Grund der TG-Kurve kontrolliert werden. Einige Aufnahmen wurden auch an einem bis zu 1500 °C aufheizbaren Derivatographen registriert. In einem Rohrofen wurden mit isothermer Wärmebehandlung Proben für Röntgenuntersuchungen bereit, wobei auch hier die obenerwähnte Gasspülung verwendet wurde.

Die Röntgendiffraktionsmessungen erfolgten im ersten Reflexionsgebiet einer doppelten Guinier-Kammer ($2\theta < 90^\circ$) mit FeK₂-Strahlen.

Untersuchung der Grundstoffe

Fe₂O₃. α -Modifikation, p.a. Produkt Bayer: die nach der BET-Methode in N₂ bestimmte Oberfläche betrug 2,7 m²/g. Laut der derivatographischen Analyse besaß die Substanz bis zu 1150 °C ein konstantes Gewicht. An der DTA-Kurve erschien bei 710 °C eine endotherme Spitze. Derselbe Befund ergab sich auch für ein α -Fe₂O₃ von Merck. Diese endotherme Spitze steht vermutlich mit einer Strukturänderung der Oberflächenschicht im Zusammen-

* $p_{O_2} = 0,00025$ atm.

hang [1]. Darauf weist auch der Befund hin, daß diese endotherme Spitze bei einer längeren Wärmebehandlung, also durch »Heilen« der Gitterfehlerstellen, verschwindet [2].

ZnO. Produkt Reanal, puriss., die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche in N_2 : $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Im untersuchten Temperaturbereich (bis $1150 \text{ }^\circ\text{C}$) zeigt das Derivatogramm keinerlei Änderungen an.

$MnCO_3$. Produkt Reanal, p.a., die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche in N_2 beträgt $44 \text{ m}^2/\text{g}$. Das Mangancarbonat ist

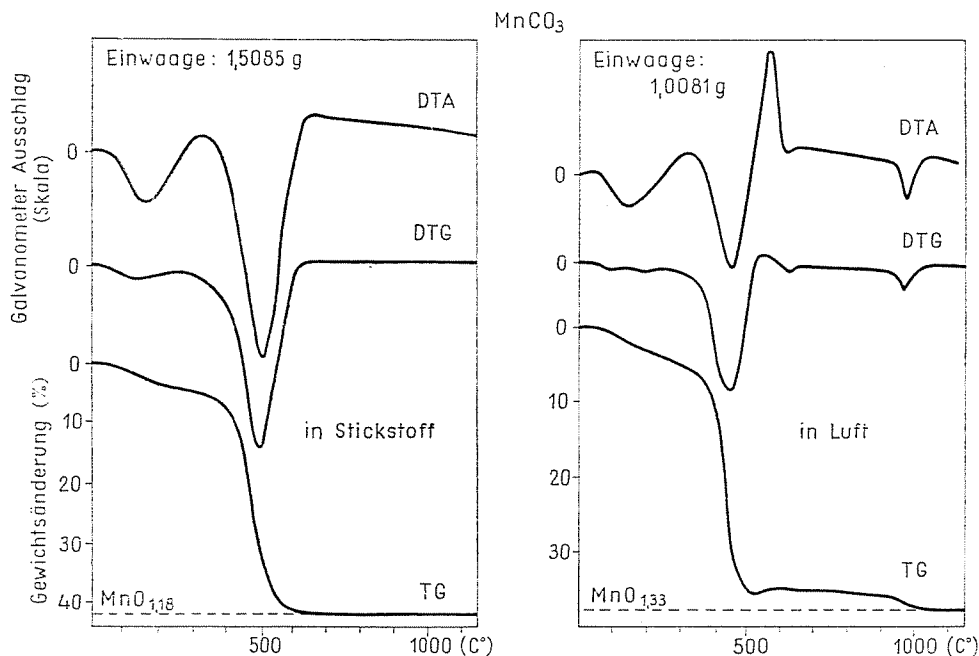
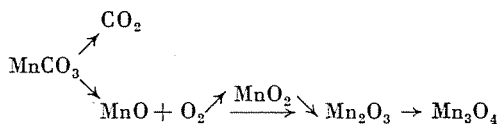


Abb. 1

nicht von stöchiometrischer Zusammensetzung und kann mit der Formel $Mn(CO_3)_x(OH)_y(H_2O)_z$ angenähert werden. Auch muß damit gerechnet werden, daß x , y und z nicht konstant, sondern auch im Falle derselben Verbindung in der Zeit veränderliche Zahlen sind [3]. Die TG-Kurve des Derivatogramms (Abb. 1) zeigt bereits von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ an einen Gewichtsverlust an. Gleichzeitig erscheint an der DTA-Kurve ein langgestreckter endothermer Effekt. In diesem ersten Abschnitt entweicht das sich aus dem Hydroxid bildende bzw. in Form von Hydratgebundene Wasser aus der Probe. Von $280 \text{ }^\circ\text{C}$ an zeigt der ansteigende Gewichtsverlust bereits die Zersetzung des Mangancarbonats an. Diese beiden Vorgänge können nur theoretisch voneinander getrennt werden. In Wirklichkeit überdecken sie sich, was dadurch klar angezeigt wird, daß die DTG-Kurve im fraglichen Intervall die Grundlinie nicht erreicht. Aus der DTG-

Kurve ist gut ersichtlich, daß neben der endothermen Zersetzung des Mangancarbonats auch die exotherme Oxydation der Zersetzungsprodukte sofort beginnt.



Das sich unterhalb 500 °C bildende MnO wird wahrscheinlich noch zu MnO₂ oxydiert, das mit ansteigender Temperatur später zu Mn₂O₃ umgesteigt wird. Das sich wegen der schnellen Zersetzung plötzlich in großen Mengen bildende CO₂ hemmt die Diffusion des Sauerstoffs in die Probe. Diese Tatsache wird dadurch angezeigt, daß der Sauerstoff-Index von Mn im bei 540 °C erscheinenden Minimum der TG-Kurve 1,46 beträgt.*

Unsere vorige Annahme wird dadurch bestätigt, daß die Probe laut der TG-Kurve bei 600 °C auch MnO₂ enthält. Die Thermolyse dieser geringen MnO₂-Menge zu Mn₂O₃ wird außer der Gewichtsänderung auch durch die kleine endotherme Spitze bei 640 °C an der DTA-Kurve angezeigt. Der Verlauf solcher Zersetzungsreaktionen ist von der Gaszusammensetzung in der unmittelbaren Umgebung der Probe abhängig, oder genauer, vom partialen Druck des sich bei der Zersetzung der Probe bildenden Gases, in unserem Falle von p_{CO_2} an der Phasengrenze Feststoff/Gas.

Im Temperaturbereich von 950 bis 1030 °C wandelt sich Mn₂O₃ zu Mn₃O₄ um. Die Zersetzung des Mangancarbonats wurde auch in N₂-Atmosphäre untersucht (Abb. 1). Im Laufe der Zersetzung stieg der Sauerstoff-Index von Mn nicht über einen Wert von 1,18 an. Das MnO-Niveau wurde durch die TG-Kurve deshalb nicht erreicht, weil im Anfangsstadium der Thermolyse (als das sich bildende CO₂ noch nicht das gesamten O₂ verdrängt hat) der zwischen den Probenkörnchen befindliche Sauerstoff mit MnO in Reaktion trat.

Auf Grund der derivatographischen Analyse ergibt sich der Mn-Gehalt des MnCO₃ zu 45,6% statt des theoretischen Wertes von 47,79%, während die permanganometrische Titrierung einen Wert von 44,8% ergab. Da die horizontalen Abschnitte der gravimetrischen Stufen, die die thermische Dissoziation der durch die unmittelbare thermische Zersetzung von Mangancarbonat erhaltenen Manganoxide anzeigen, nicht eine homogene Phase, sondern den übergangsweise stabilisierten Zustand eines aus mehreren Phasen bestehenden, Inklusionen enthaltenden Systems kennzeichnen [4], wurde mit dem nach analytischer Methode erhaltenen Manganengehalt gerechnet, und das Molekulargewicht des Mangancarbonats dementsprechend mit 122,7 g angenommen.

MnO₂ (durch die thermische Zersetzung des obenerwähnten MnCO₃ hergestellt). Laut thermischer Analyse tritt bereits von 90 °C an eine Gewichts-

* Unter Sauerstoff-Index versteht man die Durchschnittszahl der auf 1 Atom Mn entfallenden Sauerstoffatome. Nach dieser Methode kann ein aus Oxiden verschiedener Oxydationsstufen bestehendes Gemisch einfach charakterisiert werden.

abnahme auf. Die an der DTA-Kurve zwischen 160 und 280 °C wahrnehmbaren thermischen Effekte zeigen eine Verunreinigung durch Carbonate an. (Permanganometrie ergibt einen MnO_2 -Gehalt von 96,6%.) Zwischen 500 und 840 °C wandelt sich das MnO_2 zu Mn_2O_3 , sodann dieses zwischen 920 und 1050 °C zu Mn_3O_4 um.

Mn_2O_3 (durch die thermische Zersetzung von MnCO_3 hergestellt). Die Umwandlung $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ erscheint bei etwa 900 °C. Aus den DTA- und DTG-Kurven ist ersichtlich, daß sich die thermische Dissoziation bei etwa 830 °C beschleunigt, um dann abzubremesen, und mit einer dem Beginn »entsprechenden« Geschwindigkeit zu verlaufen. Dieser ungleichmäßige Verlauf der thermischen Zersetzung ist für das durch die unmittelbare thermische Zersetzung von Carbonat hergestellte Mn_2O_3 charakteristisch.

MnO wurde nicht separat hergestellt, da es sich bei der thermischen Zersetzung von Mangancarbonat in N_2 -Atmosphäre in der Probe selbst noch weit unterhalb der Temperatur, die für die verschiedenen Reaktionen in Frage kommt, bildet.

Mn_3O_4 (durch die thermische Zersetzung von MnCO_3 hergestellt). Bis zu 1150 °C untersucht, wurde keinerlei Änderung wahrgenommen.

Mn-Ferrit bildende Systeme

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnCO}_3$. Das Derivatogramm eines Gemisches im Molverhältnis 1 : 1 (Abb. 2) in Luft zeigt im Vergleich zu der Zersetzung des reinen MnCO_3 bis 670 °C bloß Abweichungen, die durch den Unterschied im spezifischen MnCO_3 -Gehalt ausgelöst werden. Bei 630 °C zeigt sowohl die DTG- wie auch die DTA-Spitze die Umwandlung des MnO_2 -Gehaltes der Probe zu Mn_2O_3 an. Bei 710 °C erscheint an der DTA-Kurve die für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ charakteristische kleine endotherme Spitze. An der TG-Kurve kann zwischen 670 und 910 °C eine sehr langsame Gewichtsabnahme von kleinem Ausmaß beobachtet werden, was auch von der DTG-Kurve kaum angezeigt wird. Bei 910 °C (ähnlich wie beim reinen Mangancarbonat) beginnt die Zersetzung von Mn_2O_3 , jedoch bedeutend langsamer als bei der reinen Substanz. Die TG-Kurve des reinen MnCO_3 erreichte bereits bei 1030 °C das Mn_3O_4 -Niveau, während dies in Gegenwart von Fe_2O_3 erst bei 1060 °C erfolgt. Die Gewichtsabnahme ist jedoch damit nicht beendet, sondern sie setzt sich, ohne daß dabei die TG-Kurve einen Bruch aufwies, bis zu einem dem MnO bzw. MnFe_2O_4 entsprechenden Niveau fort, was eindeutig zeigt, daß es sich hier bereits um Ferritbildung handelt. Die bei 910 °C beginnende Umwandlung verlangsamt sich bei 990 °C, wie dies von den DTG- und DTA-Kurven abzulesen ist, und verläuft nachher in einem Schritt. Nach der bis 1300 °C aufgenommenen Kurve besteht bereits bei 1200 °C die ganze Probe aus Ferrit.

Die Reaktion von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnCO}_3$ wurde auch in Stickstoff-Atmosphäre studiert (Abb. 2). Die TG-Kurve zeigt, daß die Probe bereits von 560°C an auch MnO enthielt. Die Unterschiede im Vergleich zu den in Stickstoff-Atmosphäre aufgenommenen Kurven der nur Mangancarbonat enthaltenden Proben offenbarten sich im folgenden: Von $780\text{--}800^\circ\text{C}$ an tritt ein exothermer Effekt auf, sodann zeigt von 1010°C an die TG-Kurve eine Gewichtsabnahme an. Gleichzeitig erscheint auch auf der DTA-Kurve ein endothermer Effekt,

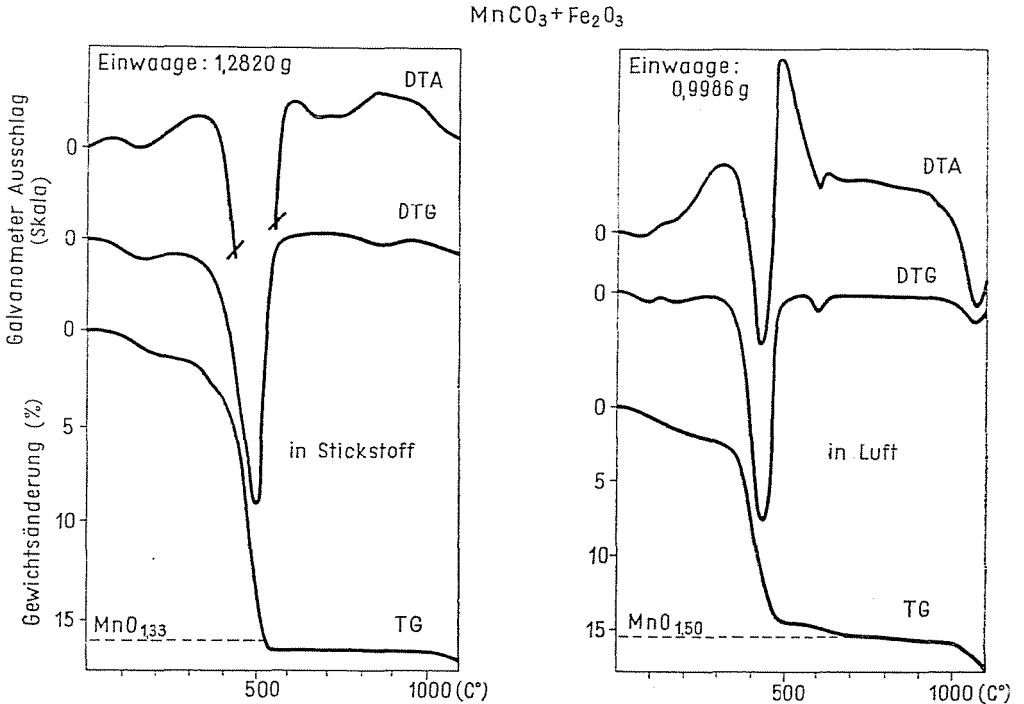


Abb. 2

der zuerst den exothermen Effekt kompensiert, sodann führt die Resultante dieser beiden Effekte die DTA-Kurve unter die Grundlinie. Die DTG-Kurve zeigt bis 1160°C eine Gewichtsabnahme von ansteigender Geschwindigkeit, doch wird bis zu dieser Temperatur kein Geschwindigkeitsmaximum erreicht. Die Gewichtsabnahme der Probe nach 1010°C zeigt eindeutig eine Ferritbildung, deren Beginn durch das Erscheinen des exothermen Effekts angezeigt wird. Aus dem Maß der Gewichtsabnahme ist ersichtlich, daß sich in Stickstoff-Atmosphäre bis 1160°C weniger Ferrit bildet als in Luft-Atmosphäre bis 1120°C . Die Untersuchung des Derivatogramms des $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ Systems zeigt, daß die Ferritbildung in Luft-Atmosphäre unmittelbar nach der $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ -Umwandlung mit der weiteren Gewichtsabnahme der Probe beginnt. Die beiden Vorgänge verlaufen nicht in einem Schritt, sonder aufeinander

folgend. Aus dem System $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ wurden durch Glühen bei verschiedenen Temperaturen Proben für eine Röntgenanalyse hergestellt. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

Röntgenanalyse der in Luft thermisch behandelten $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ -Proben

Einstündige thermische Behandlung	Nachweisbare Verbindungen*
Bei 800°C	Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , MnO_2
Bei 980°C	MnFe_2O_4 , Fe_2O_3
Bei 1100°C	MnFe_2O_4

* Die vorne stehende Verbindung ist in größeren Mengen vorhanden.

Im System $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ tritt in Luft-Atmosphäre von 720 °C an eine Gewichtsabnahme auf. Die DTG-Kurve weist bei 1030 °C, also im Temperaturbereich, in dem sich das DTG-Maximum der Zersetzung des reinen Mn_2O_3 befindet, einen Bruch auf, der darauf hinweist, daß die $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ -Umwandlung und die Ferritbildung, obzwar sie sich stark überdecken, nicht in einem Schritt verlaufen. Laut der TG-Kurve wandelt sich bis 1150 °C 50% der Probe zu Ferrit um.

$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$ (Abb. 3). Nach 830 °C zeigt sich in Luft-Atmosphäre von einem exothermen Effekt begleitet eine Gewichtszunahme. Diese ist die Folge der durch Fe_2O_3 ausgelösten Oxydation. Nach 930 °C folgt eine kleinere Gewichtsabnahme, welche nach dem Zeugnis der DTG-Kurve bei 990 °C vollkommen aufhört, sodann startet die TG-Kurve, eine jähe, schnelle Gewichtsabnahme anzeigend, nach dem Niveau, das dem MnO , d. h. dem MnFe_2O_4 entspricht, und zeigt bei 1150 °C bereits an, daß die Probe zu 2/3 aus Ferrit besteht. Um diesen Vorgang zu deuten, wurden durch Einfrieren Proben für die Röntgenanalyse hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angeführt.

Tabelle II

Röntgenanalyse der aus dem System $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$ in Luft eingefrorenen Proben

Temperatur	Nachweisbare Verbindungen
810°C	Fe_2O_3 , Mn_3O_4
920°C	Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4
960°C	Fe_2O_3 , MnFe_2O_4 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3
1000°C	Fe_2O_3 , MnFe_2O_4 , Mn_3O_4
1140°C	MnFe_2O_4 , Fe_2O_3

Bei den Aufnahmen in Stickstoff-Atmosphäre kann von 830 °C an eine Gewichtsabnahme beobachtet werden, was eindeutig eine Ferritbildung anzeigt.

Die Ergebnisse der Untersuchung von Mn-Ferrit bildenden Systemen können im folgenden zusammengefaßt werden:

1. Die ferritbildende Reaktion begann stets dann, wenn in der Probe MnO, oder Mn_3O_4 bzw. $MnO \cdot Mn_2O_3$ vorhanden war. In Gegenwart von MnO_2

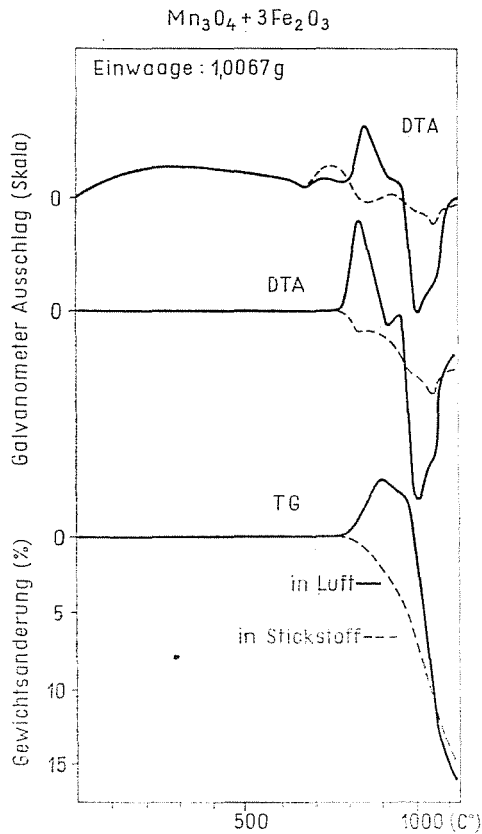


Abb. 3

und Mn_2O_3 begann die Reaktion nach der $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$ Umwandlung. Im Falle von $MnCO_3$ enthält die Probe bei Messungen in Stickstoff-Atmosphäre nach der Zersetzung des Carbonats bereits MnO , und bei 780—800 °C beginnt die Reaktion. Wenn die Messungen in Luft vorgenommen werden, wo keine Möglichkeit für die Bildung von MnO besteht, kann eine Reaktion erst nach der Umwandlung von Mn_2O_3 zu Mn_3O_4 beobachtet werden.

2. Die Gegenwart von Fe_2O_3 steigert die Reaktionsbereitschaft von Mn_3O_4 . In Luft-Atmosphäre konnte in Gegenwart von Fe_2O_3 von 830 °C an eine Oxydation von Mn_3O_4 beobachtet werden.

Die Resultate sind in der Tabelle III zusammengefaßt.

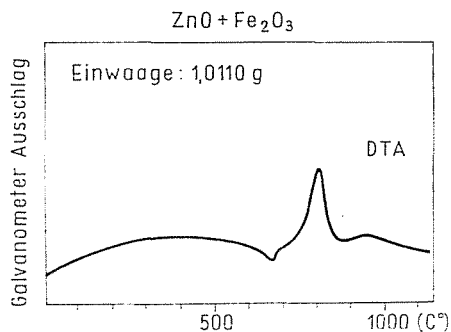
Tabelle III

Temperatur des Beginns der Mn-Ferrit-Bildung in den untersuchten Systemen in Luft- und in Stickstoff-Atmosphäre

Reagierende Stoffe	Atmosphäre	Beginn der Ferrit-Bildung
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnCO}_3$	N_2	780— 800 °C
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnCO}_3$	Luft	950—1060 °C
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	Luft	930— 990 °C
$2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	Luft	900—1000 °C
$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$	Luft	930— 960 °C
$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$	N_2	820 °C

Zn-Ferrit-Bildung

Bei der Untersuchung der Zn-Ferrit-Bildung (Abb. 4) zeigt im Falle eines stöchiometrischen $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ Gemisches der bei 710 °C beginnende exotherme Effekt den Beginn der Reaktion ohne Gewichtsänderung an. Die



mit der exothermen Spitze verbundene Änderung wurde röntgenanalytisch identifiziert. In der bei 710 °C eine Stunde lang ausgeglühten Probe konnte nur ZnFe_2O_4 nachgewiesen werden. Der exotherme Effekt weist bei 840 °C ein Maximum auf. Da der exotherme Effekt unmittelbar nach der endothermen Spitze von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ erscheint, ist anzunehmen, daß die Strukturänderung der Oberflächenschicht bei 710 °C eine entscheidende Rolle beim Beginn der Reaktion spielt. Der Beginn der Reaktion wird auch dadurch gefördert, daß sich die Oberfläche von Eisen(III)-Oxid zwischen 650 und 700 °C auf Einwirkung des Zinkoxids stark vergrößert [6]. Die aus dem langgestreckten exothermen Effekt der Ferritbildung bei 840 °C herausragende exotherme

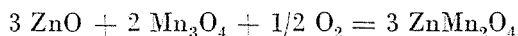
Spitze zeigt den sich bei Beginn der Reaktion ausbildenden Übergangszustand an. Nach FRITZKE und Mitarb. [7] bedeutet nämlich der aktive Zustand der einzelnen Oxid-Spinell-Gemische einen höheren Energiegehalt im Vergleich zum stabilen Zustand von Oxid und Spinell, was bei der ZnFe_2O_4 -Bildung auch thermochemisch und röntgenographisch nachweisbar ist.

Die Reaktionen von ZnO mit Manganoxiden

Es war anzunehmen, daß ZnO mit Manganoxiden ZnMn_2O_4 -Spinell bildet. Da wir uns davon überzeugen wollten, nahmen wir die Einwagen derart vor, daß der Zn- und Mn-Gehalt der stöchiometrischen Zusammensetzung entspreche. Die Untersuchungsergebnisse werden nicht eingehend beschrieben, sondern nur die Schlußfolgerungen diskutiert.

Im System $\text{ZnO} + 2 \text{MnCO}_3$ in Luft-Atmosphäre nähert die durchschnittliche Zusammensetzung des Manganoxids nach der Zersetzung des Carbonats die Zusammensetzung Mn_2O_3 an, doch erreicht sie diese nur in zwei Schritten und bei 960 °C. An den Aufnahmen bis 1400 °C zeigt die TG-Kurve nach 960 °C keine weiteren Gewichtsänderungen an. Die DTA-Kurve zeigt bei 670 °C durch einen exothermen Höchstwert die Wechselwirkung der Reaktionspartner an, und nach der TG-Kurve hat sich bereits bei 960 °C die Gesamtmenge der Probe zu ZnMn_2O_4 umgewandelt. In Stickstoff-Atmosphäre wird MnCO_3 zu MnO zersetzt, ohne dabei mit ZnO in Reaktion zu treten.

Im System $\text{ZnO} + 2 \text{MnO}_2$ kann in Luft eine Wechselwirkung nach Beginn der $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ Umwandlung beobachtet werden. Der die Umwandlung zu Mn_3O_4 anzeigende Gewichtsverlust spielte sich nämlich nicht vollkommen ab, denn auf den anfänglichen Gewichtsverlust folgte eine Reoxydation der Gleichung



entsprechend.

Im Falle des Systems $\text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ in Luft-Atmosphäre kann von einem vorübergehenden Gewichtsverlust und einem exothermen Effekt begleitet von 650 °C an eine Wechselwirkung beobachtet werden. Aus dem System wurden durch Einfrieren Proben hergestellt, deren Röntgenanalysen in Tabelle IV zusammengefaßt wurden.

Tabelle IV

Röntgenanalyse der aus dem System $\text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ in Luft eingefrorenen Proben

Temperatur	Nachweisbare Verbindungen
660 °C	Mn_2O_3 , ZnO
710 °C	Mn_2O_3 , ZnO, ZnMn_2O_4
810 °C	ZnMn_2O_4 , Mn_2O_3 , ZnO

Im Reaktionsgemisch von $3 \text{ZnO} + 2 \text{Mn}_3\text{O}_4$ Zusammensetzung verläuft in Luft-Atmosphäre die mit Oxydation verbundene ZnMn_2O_4 -Bildung von 660°C an. In Stickstoff-Atmosphäre treten die beiden Stoffe nicht in Reaktion.

Zusammenfassung der Untersuchungen über ZnMn_2O_4 bildende Systeme

Die bei der Untersuchung der Systeme $1 \text{ZnO} + 2 \text{MnO}_x$ erhaltenen Proben stehen mit den Daten des von Driessens und Rieck vorgeschlagenen Zn—Mn—O Gleichgewichts-Diagramms [8] im Einklang, und enthielten als Reaktionsprodukt bloß ZnMn_2O_4 . Die Bildung der Oxidverbindungen ZnMnO_2 , ZnMnO_3 und ZnMnO_4 verläuft jedoch nur unter stark abweichenden Versuchsbedingungen [9]. Die ZnMn_2O_4 -Bildung beginnt im Falle der einzelnen Reaktionspartner in den in Tabelle V zusammengefaßten Temperaturbereichen.

Tabelle V
Beginn der ZnMn_2O_4 -Bildung in den verschiedenen Systemen in Luft-Atmosphäre

Reagierende Stoffe	Beginn der Reaktion
$\text{ZnO} + 2 \text{MnCO}_3$	$650-660^\circ\text{C}$
$\text{ZnO} + 2 \text{MnO}_2$	900°C
$\text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$	650°C
$3 \text{ZnO} + 2 \text{Mn}_3\text{O}_4$	660°C

In Verbindung mit dem MnO_2 -Reaktionspartner soll bemerkt werden, daß seine von einem starken endothermen Effekt begleitete Umwandlung zu Mn_2O_3 zwischen 500 und 850°C verläuft, doch trat ZnO mit dem frisch gebildeten Mn_2O_3 überhaupt nicht oder nur sehr langsam in Reaktion, und eine intensive ZnMn_2O_4 -Bildung konnte erst nach Erscheinen der Phase Mn_3O_4 beobachtet werden. In bezug auf die Reaktionsfreudigkeit besteht also ein scharfer Unterschied zwischen dem frisch gebildeten und dem während längeren Stehens teilweise carbonatisierten Mn_2O_3 . In Stickstoff-Atmosphäre wird die Manganoxid-Komponente bis Mn_3O_4 zersetzt, doch ist der in der letzten Zersetzungsstufe freiwerdende Sauerstoff zu einem kleinen Teil zur Bildung von ZnMn_2O_4 fähig. Daher enthielten die Proben mit MnO_2 und Mn_2O_3 -Gehalt in ihrer Endzusammensetzung ZnO , Mn_3O_4 und eine sehr geringe Menge von ZnMn_2O_4 .

Untersuchung der Bildung von Mn-Zn-Ferrit an Proben mit gleichem Fe_2O_3 und veränderlichem MnCO_3 - und ZnO -Gehalt

Zur Erzielung verschiedener magnetischer Eigenschaften [10] kommen für die Industrie die folgenden Zusammensetzungen in Frage: $51-56 \text{ Mol}\%$

Fe_2O_3 , 14–26 Mol% ZnO , 18–35 Mol% MnO . Unsere Untersuchungen konzentrierten sich auf die Zusammensetzung 52,75 Mol% Fe_2O_3 , 26,75 Mol% MnCO_3 und 20,5 Mol% ZnO , da diese Zusammensetzung auch in der Industrie oft verwendet wird. Dieses Gemisch wurde sowohl in Luft-, als auch in Stickstoff-Atmosphäre untersucht (Abb. 5). Wie ersichtlich, tritt nach der Zersetzung des Mangancarbonats zwischen 600 und 650 °C eine weitere Gewichtsabnahme auf, was bei dieser Temperatur der Umwandlung des in der Probe

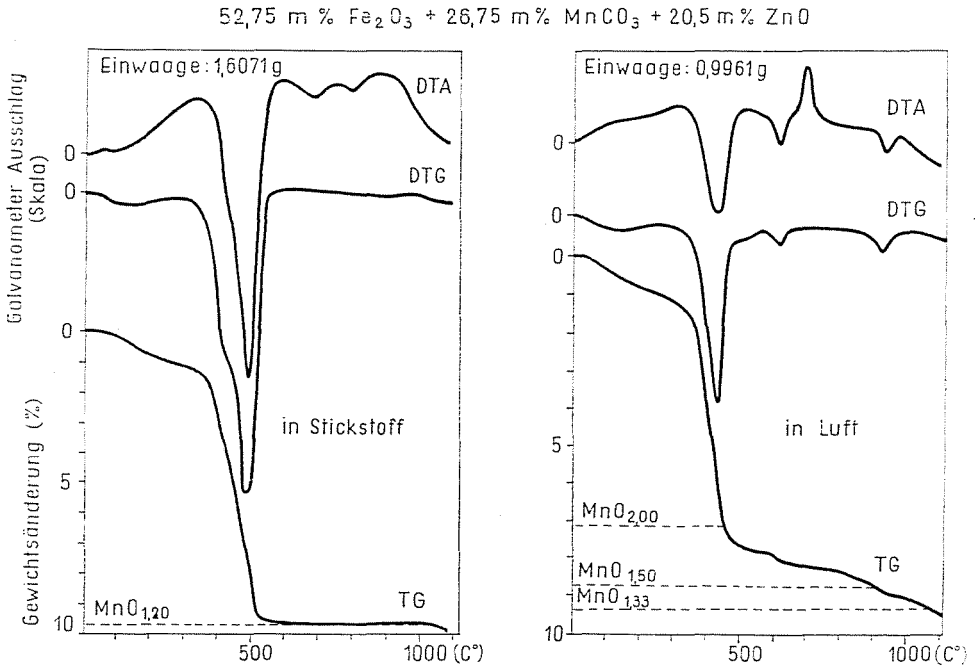


Abb. 5

vorhandenen Mangandioxids zu Mn_2O_3 entspricht. Die Reduktion des Manganoxids setzt sich von 700 °C an fort, und die TG-Kurve erreicht erst bei 920 °C das dem Mn_2O_3 entsprechende Niveau. Die Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme nimmt zwischen 920 und 960 °C zu, wobei ein Teil des Mn_2O_3 -Gehalts der Probe zu Mn_3O_4 umgewandelt wird. Nun kann wieder eine Gewichtsabnahme beobachtet werden, die bei 1160 °C noch nicht beendet ist. Die TG-Kurve schneidet bei 1100 °C das Mn_3O_4 -Niveau. An der DTA-Kurve werden die erwähnten Umwandlungen durch zwei endotherme Spitzen angezeigt, deren Maxima bei 650 bzw. 960 °C liegen. Nach der ersten endothermen Spitze, mit deren Endabschnitt verschmolzen, läßt sich ein exothermer Effekt mit einem Höchstwert bei 730 °C beobachten. In dem aufsteigenden Zweig der exothermen Spitze kann bei 690 °C ein Knick beobachtet werden, und bei derselben

Temperatur wird der Beginn der weiteren Reduktion des Manganoxids durch die TG-Kurve angezeigt.

In Stickstoff-Atmosphäre (Abb. 5) ist bei 540 °C nach der Zersetzung des Mangancarbonats der Sauerstoffindex des Mangans 1,10, also kleiner als im Falle von $\text{MnCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (in Stickstoffstrom). Die DTA-Kurve zeigt von 690 °C an einen exothermen Effekt, der durch den aus der Reaktion $\text{MnCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ in Stickstoff-Atmosphäre bekannte exotherme Effekt mit einer Spitze bei 830 °C überlagert ist.

Um die Wirkung der einzelnen Komponenten zu klären, wurde die in Tabelle VI zusammengefaßte Probenserie untersucht.

Tabelle VI

Zusammensetzung der zur Klärung der Wirkung der einzelnen Komponenten hergestellten Proben-Serie

Probe No.	Fe ₂ O ₃	MnCO ₃	ZnO
	Mol %		
1	52,75	41,75	5,5
2	52,75	36,75	10,5
3	52,75	31,75	15,5
4	52,75	26,75	20,5
5	52,75	21,75	25,5
6	52,75	16,75	30,5
7	52,75	11,75	35,5
8	52,75	6,75	40,5
9	52,75	1,75	45,5

Tabelle VII

Zusammenfassung der zu den drei charakteristischen Punkten der TG-Kurve gehörigen Temperaturen

Probe No.			
1	650 °C	660 °C	950 °C
2	640 °C	680 °C	960 °C
3	640 °C	690 °C	960 °C
4	650 °C	690 °C	960 °C
5	650 °C	730 °C	960 °C
6	650 °C	730 °C	nicht beobachtbar
7	650 °C	770 °C	nicht beobachtbar
8	650 °C	810 °C	nicht beobachtbar
9	650 °C	840 °C	nicht beobachtbar

Die TG-Kurven der Serie waren der vorhin analysierten TG-Kurve ähnlich, an der drei charakteristische Punkte bei 650, 690 bzw. 960 °C herauszugreifen sind. Diese Punkte sind an der entsprechenden TG-Kurve in Abbildung 7 bezeichnet. Die Lage dieser Punkte für die 9 Proben der untersuchten Serie ist in Tabelle VII zusammengefaßt. Aus den Daten ist ersichtlich, daß

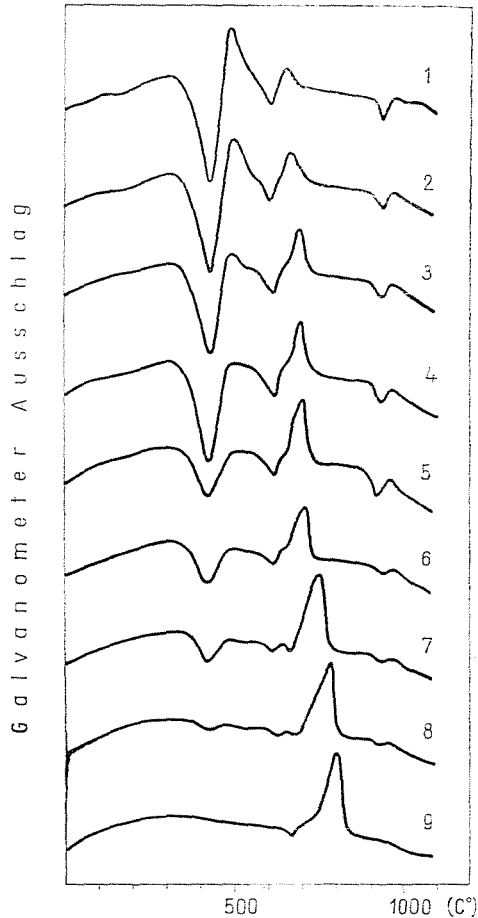


Abb. 6

die Knicke bei 650 und 960 °C tatsächlich die Umwandlungen $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ und $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ anzeigen. Die zwischen 660 und 840 °C beginnende weitere Manganoxid-Reduktion ist den Messungen gemäß von dem Manganoxid- bzw. Zinkoxid-Gehalt der Probe abhängig, und zwar wird sie mit abnehmendem Manganoxidgehalt, d. h. mit zunehmendem Zinkoxidgehalt gegen höhere Temperaturen verschoben. Die DTA-Kurven zeigen noch schärfer der Unter-

schiede an (Abb. 6). Die endothermen Spitzen bei 650 und 960 °C werden mit abnehmendem Manganoxidgehalt allmählich niedriger, bis sie gar nicht mehr wahrzunehmen sind. Die bei der ersten Probe bei 690 °C erscheinende exotherme Spitze verschiebt sich allmählich bis 840 °C, und von der Probe 7 beginnend kann bereits die bei 710 °C liegende endotherme Spitze von α -Fe₂O₃ gut beobachtet werden. Die exotherme Spitze steigt der Verschiebung proportional gegen höhere Temperaturen an, und diese Verschiebung steht mit dem an der TG-Kurve zwischen 660 und 840 °C wahrnehmbaren Knickpunkt in Zusammenhang.

Untersuchung der Bildung von Mn-Zn-Ferrit mittels Referenzsubstanzen von veränderlicher Zusammensetzung

In dem Bestreben, die sich bei der Bildung von Mn-Zn-Ferrit abspielenden Vorgänge besser und selektiver auszuwerten, bedienten wir uns auch einer Methode, die im Schrifttum nur selten und auch dann nur in einfacheren Fällen erwähnt wird. Diese Untersuchungen wurden mit Probe 4 der Serie unternommen. Als vergleichende Referenzsubstanz wurde nicht inertes α -Al₂O₃, sondern ein Gemisch verwendet, das durch Weglassen je einer Komponente des Dreikomponentensystems erhalten wurde. Die Referenzsubstanzen wurden in folgender Weise zusammengestellt: der MnCO₃-Gehalt der MnCO₃ und Fe₂O₃ enthaltenden Referenzsubstanz stimmte mit dem der Probe überein, und das Verhältnis der beiden Komponenten betrug 52,75 Mol% Fe₂O₃ und 47,25 Mol% MnCO₃. Bei der ZnO + Fe₂O₃ enthaltenden Referenzsubstanz betrug der ZnO-Gehalt 47,25 Mol%, und in bezug auf das Gewicht war es mit dem 20,5 Mol% ZnO der Dreikomponenten-Probe identisch. Der MnCO₃ — und ZnO — Gehalt der Referenzsubstanz der Zusammensetzung MnCO₃ + ZnO stimmte sowohl in bezug auf Gewicht wie auch auf Zusammensetzungsverhältnis mit dem MnCO₃ + ZnO Gehalt der Probe überein. Die TG-Kurve der Probe und die mit den drei Referenzsubstanzen erhaltenen DTA-Kurven sind aus Abb. 7 ersichtlich. Vor der Analyse der DTA-Kurven soll noch erwähnt werden, daß diese die Resultanten der in der Probe und in der Referenzsubstanz auftretenden Wärmewirkungen anzeigen, und zwar derart, daß bei der Summierung Wärmeeffekte in der Referenzsubstanz ein entgegengesetztes Vorzeichen erhalten. Wenn sich in der Probe und in der Referenzsubstanz zwei vollkommen gleiche Vorgänge abspielen, kompensieren sich diese Wärmeeffekte, und die DTA-Kurve zeigt in der Resultante keine Abweichung an.

Im Falle der Referenzsubstanz MnCO₃ + ZnO weist die DTA-Kurve bei 630 °C einen endothermen Effekt auf. Dieser kann mit dem in der Referenzsubstanz auftretenden exothermen Effekt identifiziert werden. Sodann zeigt die DTA-Kurve mit einem Maximum bei 735 °C, zufolge des sich in der Probe

abspielenden Vorganges eine exotherme Spitze an. Die endotherme Spitze bei 960 °C zeigt die partielle $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ Umwandlung in der Probe an.

Die bei 650 und 960 °C erscheinenden endothermen Spitzen der mit der Referenzsubstanz $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ aufgenommenen DTA-Kurve entsprechen den Umwandlungen $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ und $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$. Die endotherme Spitze

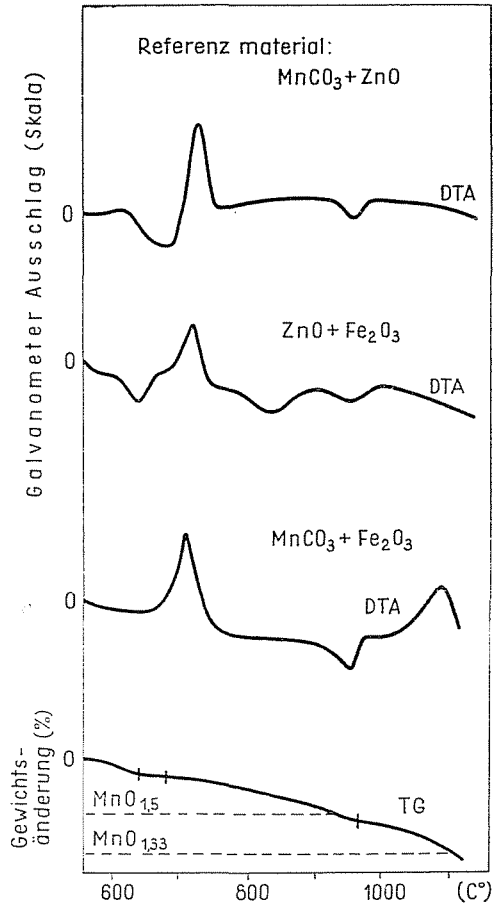


Abb. 7

bei 840 °C zeigt den sich in der Referenzsubstanz abspielenden exothermen Vorgang an. Der gemeinsamen Wechselwirkung der drei Komponenten der Probe entsprechend tritt auch hier der exotherme Effekt mit einem Maximum bei 730 °C auf.

Auch im Falle der Referenzsubstanz $\text{MnCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ erscheint die exotherme Spitze bei 720 °C, zufolge eines exothermen Vorganges, der nur in der Dreikomponenten-Probe stattfindet.

Aus den DTA-Kurven ist also ersichtlich, daß zwischen den drei Substanzen eine Wechselwirkung auftrat, die weder im System $\text{ZnO—Fe}_2\text{O}_3$, noch in den Systemen $\text{MnCO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{MnCO}_3\text{—ZnO}$ zu beobachten ist. Röntgenanalysen der bei 680 und 770 °C eingefrorenen Proben zeigen, daß die Probe bei 680 °C Fe_2O_3 , ZnO , Mn_2O_3 und ein wenig MnO_2 enthält, während in der bei 770 °C eingefrorenen Probe bereits Spinell nachzuweisen ist. Die exotherme Spitze zwischen 670 und 760 °C kann also eindeutig mit der Ferritbildung in Zusammenhang gebracht werden.

Ergebnisse der Untersuchungen des Systems $\text{MnCO}_3\text{—ZnO—Fe}_2\text{O}_3$

Aus den Untersuchungen wurde eindeutig klar, daß im System $\text{MnCO}_3\text{—ZnO—Fe}_2\text{O}_3$ die drei Komponenten in Luft-Atmosphäre auf einmal miteinander in Reaktion treten. Bei konstantem Fe_2O_3 -Gehalt ist die Temperatur, bei der die Reaktion beginnt, von dem Zn : Mn-Verhältnis abhängig. Mit ansteigendem ZnO-Gehalt wird der für die Reaktion $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ charakteristische Verlauf stets stärker angenähert, während bei ansteigendem MnCO_3 -Gehalt der Beginn der Reaktion allmählich in die Richtung der für die Reaktion $\text{ZnO} + 2 \text{MnCO}_3$ charakteristischen Temperatur verschoben wird. Die Reaktion weicht also grundlegend von den in den Zweikomponenten-Systemen beobachteten Reaktionen ab, da es sich hier um das gleichzeitige Reagieren der drei Substanzen handelt. Die Reaktion beginnt zwischen 670 und 840 °C, also den für ZnMn_2O_4 bzw. ZnFe_2O_4 charakteristischen Temperaturen, d. h. weit unterhalb des für die Reaktion $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnCO}_3$ festgestellten Temperaturbereichs von 950 bis 1060 °C. In Stickstoff-Atmosphäre kann nach einer minimalen ZnMn_2O_4 -Bildung der in N_2 -Atmosphäre für die Reaktion $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnCO}_3$ gefundene charakteristische Effekt beobachtet werden, so daß sich hier bei den entsprechenden Temperaturen die in Zweikomponenten-Systemen beobachteten Vorgänge abspielen.

Zusammenfassung

Es wurde der Beginn des spinellbildenden Vorganges im System $\text{ZnO—MnCO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ studiert. Unter Versuchsbedingungen, die die tatsächlichen Herstellungsverhältnisse annäherten, wurden dynamische thermoanalytische Untersuchungen vorgenommen. Die thermische Analyse der Grundstoffe und der Zweikomponenten-Systeme wurde durch Röntgenanalyse ergänzt. Es wurde in Luft- und in Stickstoff-Atmosphäre festgestellt, bei welcher Temperatur die in Zweikomponenten-Systemen möglichen spinellbildenden Reaktionen beginnen.

Die Untersuchung der Mn-Zn-Ferrit-Bildung zeigte, daß in Luft-Atmosphäre die drei Komponenten in einem Vorgang, untrennbar voneinander in Reaktion treten. Die für den Beginn der Reaktion charakteristische Temperatur ist von dem Zn:Mn-Verhältnis abhängig, und liegt zwischen den für ZnFe_2O_4 und ZnMn_2O_4 charakteristischen Temperaturen 840 und 670 °C, also weit unterhalb der für MnFe_2O_4 charakteristischen Temperatur von 950—1060 °C. In N_2 -Atmosphäre setzt sich die Reaktion aus den für die Zweikomponenten-Systeme beobachteten Schritten zusammen.

Literatur

1. LIELMEZS, J., CHAKLADER, A. C. D.: Appl. Phys. **36**, 866 (1965).
2. TANNER, D. W., SWETT, F., GARFNER, R. F. G.: Brit. J. Phys. **15**, 1 (1964).
3. HEGEDÜS, J. A., MARTIN, K.: Magy. Kém. Foly. **72**, 402 (1966).
4. HEGEDÜS, J. A., SCHLOSSER, G.: Magy. Kém. Foly. **74**, 267 (1968).
5. BEREND, G., BAKCSY, G., HEGEDÜS, J. A.: Analytische Konferenz. Veszprém. 1969.
6. HÜTTIG, G. F.: Reaktionen in festem Zustand und Katalyse. Handbuch der Katalyse. 6. Band S. 465. Springer-Verlag, Wien 1943.
7. FRICKE, R., DÜRR, W., GWINNER, E.: Naturwiss. **26**, 500 (1938).
8. DRIESENS, F. C. M., RIECK, G. D.: J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1593 (1966).
9. TOUSSAINT, N.: Revue de Chim. Min. **1**, 141 (1964).
10. TARDOS, M.: Dissertation. Budapest 1967.

Doz. Dr. Iván PORUBSZKY }
Dr. György LIPTAY } Budapest, XI. Egri József u. 20—22.

György BAKCSY, Budapest, IV. Váci út 77.