

**Kristallographische und magnetische Untersuchungen  
im System  $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$**

Von der  
Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen  
an der Technischen Universität  
Berlin-Charlottenburg

zur Verleihung der akademischen Würde  
„Doktor-Ingenieur“  
genehmigte

**Dissertation**

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

Berlin 1955

Verlag Stahleisen m.b.H.  
Düsseldorf

Mündliche Prüfung am 30. November 1955

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

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

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

# Kristallographische und magnetische Untersuchungen im System Bleioxyd (PbO)—Eisenoxyd (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

*Zustandsschaubild des Systems PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nachweis einer bisher unbekanntten Verbindung mit der Zusammensetzung 2 PbO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Abmessungen der Elementarzelle und Zahl der in der Elementarzelle enthaltenen Formeleinheiten dieser Verbindung. Magnetischer Energiewert, Remanenz, Koerzitivkraft und Magnetisierung der aus Pulvergemischen bei Temperaturen zwischen 875 und 1275° fertiggesinterten Proben mit der Zusammensetzung PbO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 und 1 : 7. Erklärung der dabei erhaltenen teils unerwarteten Ergebnisse.*

## I. Kristallstrukturen und Phasengebiete im System PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Untersuchungsverfahren

Pulver aus chemisch reinem Bleioxyd (PbO) und Eisenoxyd ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurden entsprechend den Molverhältnissen PbO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 : 1, 3 : 1, 5 : 2, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6, 1 : 7, 1 : 8 im Multimix trocken durchgemischt und mit einem Druck von 3000 kp/cm<sup>2</sup> zu Tabletten von 20 mm Dmr. und etwa 8 mm Höhe gepreßt. Nach dem Pressen anhaftende Ölreste verschwanden bei Erwärmung über 400°. Durch Kontrollwägungen vor und nach dem Sintern konnten etwaige Verluste an leicht verdampfendem Bleioxyd, die besonders bei Sintertemperaturen über 900° mitunter in stärkerem Maße auftraten, festgestellt und berücksichtigt werden. Für die Sinterung der Preßkörper wurde ein Silitabofen verwendet. Von 450° ausgehend wurde die Sintertemperatur von Probensatz zu Probensatz um je 50° erhöht. Ein Probensatz enthielt von jeder Mischung je einen Preßkörper. Die Sinterdauer betrug für alle Proben einheitlich 2 h. Soweit die spätere röntgenographische Untersuchung Kristallstrukturänderungen in den einzelnen Temperaturbereichen ergab, wurden diese weiter unterteilt, bis die Strukturänderung in Abhängigkeit von der Temperatur einwandfrei erfaßt war. An der Probenoberfläche waren besonders nach höheren Sintertemperaturen mitunter Vorzugsorientierungen der einzelnen Kristallite und abweichende Mischungsverhältnisse der vorhandenen Kristallarten festzustellen. Deshalb wurde jeweils eine etwa 1 mm dicke Oberflächenschicht entfernt und die so freigewordene Innenfläche der Probe röntgenographisch untersucht.

Für die Untersuchung der Proben stand das Röntgengerät Siemens-Kristalloflex III in Verbindung mit einem Berthold-Zählrohr-Goniometer und einer Schreiberregistrierung zur Verfügung. Verwendet wurde gefilterte Co-K $\alpha$ -Strahlung. Nachdem durch Übersichtsaufnahmen die Lage der auftretenden Verbindungen im Zustandsschaubild ungefähr ermittelt worden war, wurden sie unter verschiedenen Sinterbedingungen rein hergestellt und genauer untersucht. Für die dazwischenliegenden Zusammensetzungen und Sintertemperaturen waren dann Gemische der aufgefundenen Phasen zu erwarten. Es erwies sich als zweckmäßig, nur die Ausschnitte der Interferenzen mit hoher Genauigkeit aufzunehmen, in denen kennzeichnende Unterscheidungsmerkmale der einzelnen Kristallarten lagen; denn nur so konnte die erforderliche große Zahl von Zählrohraufnahmen ohne übermäßig großen Zeit- und Werkstoffaufwand und doch mit hoher Genauigkeit erhalten werden.

Für die reinen Phasen wurden auch die Intensitäten der einzelnen Linien bestimmt, indem jeweils die Fläche unter der Intensitätskurve mit dem Planimeter ausgemessen wurde. Die so erhaltenen Werte ergaben für eine bestimmte Zählrohraufnahme einen guten Überblick über die relativen

Intensitäten der Einzelreflexe. Kontrollmessungen an verschiedenen Proben des gleichen Stoffes führten zu sehr gut übereinstimmenden Werten. Fehler, die infolge Linearitätsabweichungen von Zählrohr und Anzeigegerät zweifellos vorhanden waren, konnten bei den hier gestellten Anforderungen vernachlässigt werden. In den Ferritgemischen war der Nachweis der Einzelbestandteile meist schwierig und nur durch das hohe Auflösungsvermögen des Zählrohr-Goniometers möglich; denn die Aufnahmen der Bleiferriite sind sehr linienreich und ihre stärksten Reflexe fallen meist nahe zusammen.

Überschüssiges Bleioxyd trat nach Erwärmung der Proben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung nicht mehr in der rhombischen Kristallstruktur des Ausgangsstoffes, sondern in einer „glasartigen“ Form auf, die sich in dem mit dem Zählrohr-Goniometer aufgenommenen Schaubild nur durch eine breite Linie geringer Intensität bemerkbar macht. Eine derartige Linie ist auch im Schaubild des reinen Bleioxyds nach dessen Erwärmung bis in die Nähe des Schmelzpunktes zu finden.

Das Zustandsschaubild des Systems PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die röntgenographischen Untersuchungsergebnisse wurden in ein Schaubild eingetragen, das zu jeder Zusammensetzung der Proben im System PbO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und zu jeder Sintertemperatur die in den Probekörpern nachgewiesenen Kristallarten angibt. Aus diesem Übersichtsdiagramm wurde durch Anwendung der Gibbsschen Phasenregel das in *Bild 1* dargestellte Zustandsschaubild entwickelt, das für den Bereich des festen Zustandes die in einem Gemisch von Bleioxyd und Eisenoxyd im Falle des thermischen Gleichgewichtes auftretenden Phasen in Abhängigkeit von Temperatur und Molverhältnis abzulesen gestattet. Es gilt allerdings nur mit gewissen Einschränkungen. Ebenso wie in Gemischen reiner Metalle schon bei niedrigen Temperaturen Reaktionen mit sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten ablaufen, können nämlich auch im vorliegenden Falle bei Temperaturen unter 650° Ferritbildungen vorkommen, die aber wegen ihres langsamen Ablaufs nicht beobachtet wurden. Alle bei höheren Temperaturen gebildeten Bleiferriite zerfallen beim Abkühlen nicht oder doch zumindest so langsam, daß davon nichts zu bemerken war. Es kann deshalb nicht mit Sicherheit angegeben werden, ob im unteren und mittleren Temperaturbereich die in das Schaubild eingezeichneten, bei steigender Temperatur zuerst vorhandenen oder die erst bei höheren Temperaturen entstehenden und bei Abkühlung erhalten bleibenden Kristallarten die beständigen und damit die im Gleichgewicht befindlichen Phasen sind.

Anlaßversuche, bei denen Proben der Verbindung PbO · 6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Temperaturbereich von 650 bis 850° in Stufen von 50° während 1000 h keinerlei Veränderungen zeigten,



Fertigt man einen Debye-Scherrer-Film etwa des bei einer Sintertemperatur von 850° erhaltenen Stoffes an, so erhält man eine Aufnahme, die mit der Beschreibung von

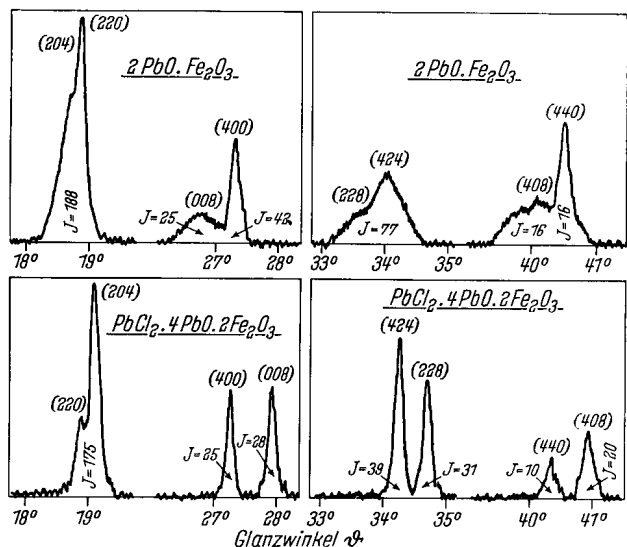


Bild 2. Vergleich der Reflexformen der Verbindungen  $PbCl_2 \cdot 4 PbO \cdot 2 Fe_2O_3$  und  $2 PbO \cdot Fe_2O_3$  ( $J$  = relative Intensitäten)

Hilpert und Lindner recht gut übereinstimmt. Die stärksten Reflexe des zugehörigen mit dem Zählrohrgoniometer aufgenommenen Schaubilds stammen von der Verbindung  $2 PbO \cdot Fe_2O_3$ . Sie sind jeweils aus einer schmalen hohen

und einer dicht daneben liegenden flachen breiten Linie zusammengesetzt (Bild 2), die auf dem Film als eine breite verschmierte Linie erscheinen. Wie leicht man in diesem Fall zu einer kubischen Indizierung verleitet werden kann, zeigt deutlich das in Tafel 1 aufgeführte Pulverdiagramm der Verbindung  $2 PbO \cdot Fe_2O_3$ , wenn in der angegebenen Indizierung jeweils der dritte Index halbiert wird.

Von Hilpert und Lindner sind nur die stärksten Reflexe angegeben worden. Da ihnen anscheinend nur ungefilterte Fe-K-Strahlung zur Verfügung stand, ist es durchaus möglich, daß die schwächeren Linien zusammen mit denen des beigemengten Eisenoxys oder eisenoxydreicherer Ferrits im auch bei Verwendung von gefilterter Co-K $\alpha$ -Strahlung verhältnismäßig hohen Untergrund verlorengegangen sind. Hier haben weder die röntgenographischen Untersuchungen noch die Nachprüfung der Herstellungsbedingungen irgendwelche Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer Verbindung  $PbO \cdot Fe_2O_3$  ergeben.

Bei Hämatophanit [ $Pb(Cl, OH)_2 \cdot 4 PbO \cdot 2 Fe_2O_3$ ] handelt es sich um ein in der Natur entstandenes Mineral, das nicht ohne weiteres im Laboratorium darstellbar sein muß. Bei den im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Versuchen zur Herstellung dieses Minerals wurde von vornherein auf den Einbau von OH-Gruppen verzichtet und ein Pulvergemisch der Zusammensetzung  $PbCl_2 \cdot 4 PbO \cdot 2 Fe_2O_3$  verwendet. Daraus wurde die gewünschte Verbindung bei etwa den gleichen Sintertemperaturen erhalten, die auch für die Herstellung der Verbindung  $2 PbO \cdot Fe_2O_3$  erforderlich sind.

Tafel 1. Vergleich der Ergebnisse der Röntgenstrukturaufnahmen der Verbindungen [ $Pb(Cl, OH)_2 \cdot 4 PbO \cdot 2 Fe_2O_3$ ] (= Hämatophanit),  $PbCl_2 \cdot 4 PbO \cdot 2 Fe_2O_3$  und  $2 PbO \cdot Fe_2O_3$

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

<sup>1)</sup> hkl = Indizierung. — <sup>2)</sup>  $\vartheta_{ber}$  = aus den Gitterkonstanten berechnete Glanzwinkel in Grad und Winkelminuten. — <sup>3)</sup>  $\vartheta_{gem}$  = gemessene Glanzwinkel. — <sup>4)</sup>  $I$  = ermittelte relative Intensitäten. — <sup>5)</sup> HB = Halbwertsbreite in Winkelminuten.

Nennenswerte Gewichtsverluste durch verdampfendes Bleichlorid ( $PbCl_2$ ) oder Bleioxyd ( $PbO$ ) traten ebenso wie bei dem Ferrit  $2 PbO \cdot Fe_2O_3$  unterhalb 875° nicht auf. Das Volumen des Preßkörpers nimmt im Gegensatz zu dem Volumen der Preßlinge aus  $2 PbO \cdot Fe_2O_3$  bei der Bildung der Verbindung  $PbCl_2 \cdot 4 PbO \cdot 2 Fe_2O_3$  um 20 % ab. Die Verbindung ist mehr rotbraun gefärbt und hat eine porzellanartige Struktur und Festigkeit. Sie hat, wie pyknometrisch festgestellt wurde, ebenso wie das Mineral eine Dichte von 7,7 g/cm<sup>3</sup>. Während K. Johansson<sup>5)</sup> die Linien des Hämatophanits als sehr unscharf bezeichnet, zeigt die Aufnahme des hier erhaltenen  $PbCl_2 \cdot 4 PbO \cdot 2 Fe_2O_3$  scharfe schmale Reflexe. Die Meßwerte sind in den ersten beiden Spalten der Tafel 1 zum Vergleich nebeneinander aufgeführt. Es zeigt sich, daß die Lagen der Reflexe des Minerals Hämatophanit und der Verbindung  $PbCl_2 \cdot 4 PbO \cdot 2 Fe_2O_3$  sehr gut übereinstimmen, während die Intensitäten etwas voneinander abweichen.

Auch für das Ferrit  $2 PbO \cdot Fe_2O_3$  erhält man ähnliche Werte. Sie sind in der dritten Spalte der Tafel 1 aufgeführt.

Die stärksten Reflexe des Hämatophanits und der Verbindung  $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  kehren bei dem Ferrit  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  mit ähnlichen Intensitätsverhältnissen, doch mit etwas verschobener Lage wieder. Während aber bei der Verbindung  $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  alle Linien gleichartig schmal und scharf sind, treten bei der Verbindung  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  schmale neben breiteren und sehr breiten Linien auf. Deshalb ist in *Tafel 1* als weitere Bestimmungsgröße die jeweilige Halbwertsbreite der gefundenen Linie oder Liniengruppe bestmöglich geschätzt in Winkelminuten angegeben. Zur besseren Verdeutlichung zeigt *Bild 2* Ausschnitte aus den mit dem Zählrohrgoniometer aufgenommenen Reflexen der Verbindung  $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  und darüber jeweils die entsprechenden Ausschnitte aus der Aufnahme des Ferrits  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; die richtigen Intensitätsverhältnisse sind in die Reflexe eingeschrieben.

Die Ähnlichkeit der Zusammensetzungen der beiden Verbindungen  $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  und besonders die Ähnlichkeit ihrer Pulverdiagramme spricht dafür, daß auch ähnliche Kristallstrukturen vorliegen werden. Deshalb ist die in *Tafel 1* angegebene Indizierung der Debye-Scherrer-Aufnahme des Ferrits  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  in Anlehnung an die der Verbindung  $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  so durchgeführt worden, daß auch die unterschiedliche Linienbreite als zusätzliche Bestimmungsgröße eine vernünftige Erklärung findet. Es ergeben sich für alle Prismenreflexionen (hk0) schmale scharfe Linien, für alle Basisreflexionen (00l) dagegen starke Linienverbreiterungen. Auch bei gemischten Indizes ergeben sich mehr schmale oder mehr breite Reflexe, je nachdem, ob sie vorwiegend Prismen- oder Basisreflexionen sind. Diese Linienverbreiterung der Basisreflexionen läßt sich nun aber sehr leicht erklären: Es handelt sich um blättchenförmige Kriställchen, bei denen die Basisebene gut ausgebildet ist, die aber senkrecht dazu nur eine geringe Ausdehnung haben. Eine andere einleuchtende Erklärung für die unterschiedlichen Linienbreiten läßt sich kaum angeben. Es wird aber auch keine andere Indizierung unter den nach den Hullschen Kurven sonst noch möglichen gefunden, die in gleicher Weise die auftretenden Verbreiterungen zu erklären vermag, so daß also der angegebenen Indizierung ein hoher Grad an Wahrscheinlichkeit zukommt. Um zu prüfen, ob es sich bei der Verbindung  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  wirklich um sehr kleine Kriställchen handelt, wurde eine Debye-Scherrer-Filmaufnahme mit stillstehender Probe angefertigt. Auf dieser Aufnahme waren nur ganz wenige und sehr schwache Pünktchen zu erkennen, die auf eine größere Ausdehnung einzelner Kristallite hindeuteten.

Die Abmessungen der tetragonalen Elementarzelle der Verbindung  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  wurden aus den gefundenen Reflexen zu  $a = 7,79 \text{ \AA}$  und  $c = 15,85 \text{ \AA}$  ermittelt. Die Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle errechnet sich aus Molekulargewicht und pyknometrisch bestimmter Dichte zu  $N = 7,80$ , also nach Aufrundung  $N = 8$ . Da nur polykristalline Proben zur Verfügung standen, konnte die Raumgruppe des Ferrits  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht bestimmt werden.

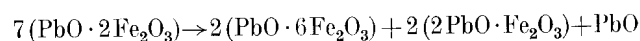
Die Phasen  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

Neben der Verbindung  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  und den Ausgangsstoffen Bleioxyd und Eisenoxyd wurden in den Probestoffen die Bleiferite  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  nachgewiesen, die als Minerale Plumboferrit und Magnetoplumbit in der Natur vorkommen. Die Kristallstruktur des Plumboferrits ( $\text{Pb, Mn u. a.} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ist von K. Johansson<sup>6)</sup> untersucht worden. V. Adelsköld<sup>6)</sup> hat die Kristallstruktur des Magnetoplumbit  $2\text{PbO} \cdot (\text{Fe}_{15}\text{Mn}_7\text{Al, Ti})\text{O}_{36}$  vollständig bestimmt. Seine Ergebnisse wurden von L. G. Berry<sup>7)</sup>

bestätigt. Unbekannt waren jedoch bisher die Bildungs- und Zerfallstemperaturen der beiden Bleiferite. Außerdem ist die Verbindung  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  hier erstmalig künstlich hergestellt worden.

Das Ferrit  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsteht bei Sintertemperaturen zwischen  $750$  und  $825^\circ$  aus Eisenoxyd und dem Ferrit  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . In diesem Temperaturbereich ist Bleioxyd neben Eisenoxyd nicht mehr beständig. Die Bildung der Verbindung  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  geht sehr langsam vor sich. Bei einer Sintertemperatur von  $800^\circ$  ist nach 2 h erst ungefähr die Hälfte, nach 20 h etwa zwei Drittel des umsetzbaren Ausgangsstoffes in die Verbindung  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  übergegangen. Dieses Ferrit wird erst dann angenähert rein erhalten, wenn das Pulvergemisch  $\text{PbO} : 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  vier- bis sechsmal nacheinander gemahlen, zu Tabletten gepreßt und mehrere Stunden bei  $800^\circ$  gesintert worden ist. Es entsteht eine grauschwarze porige keramische Masse, deren Dichte sich pyknometrisch zu  $6,30 \text{ g/cm}^3$  ergibt. Wurde schwarzes Eisenoxyd als Ausgangsstoff verwendet, so konnten nur bei Überschuß von  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  geringe Mengen der Verbindung  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Die Reaktion verläuft noch sehr viel langsamer als bei Verwendung der roten Modifikation.

Bei Temperaturen über  $825^\circ$  zerfällt die Verbindung  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dabei entstehen auch geringe Mengen von „glasartigem“ Bleioxyd, so daß der Zerfall etwa nach der Gleichung



vor sich gehen könnte. Gegenüber dem Mineral Plumboferrit sind die Gitterkonstanten des hier untersuchten, nicht durch Mangan und andere Beimengungen verunreinigten Ferrits  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  geringfügig verkürzt.

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

Wird das stöchiometrische Pulvergemisch  $\text{PbO} : 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Ausgangsstoff verwendet, so ist nach zweistündiger Sinterung bei  $800^\circ$  die Verbindung  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  noch nicht nachzuweisen. Nach gleich langer Sinterung bei  $825^\circ$  ist das Gemisch dann aber schon zu etwa drei Viertel und bei  $850^\circ$  vollständig in die Verbindung übergegangen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit war bei der Verwendung der roten und der schwarzen Modifikation des Eisenoxyds als Ausgangsstoff gleich groß.

Bei Sintertemperaturen über  $950^\circ$  treten, wie *Bild 3* zeigt, merkliche Gewichtsverluste durch verdampfendes Bleioxyd auf. Dieser Vorgang ist so zu erklären, daß mit steigenden Temperaturen eine zunehmende Dissoziation der Verbindung  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Bleioxyd und Eisenoxyd eintritt. Da das Bleioxyd in diesem Temperaturbereich im Gegensatz zum Eisenoxyd und dem Ferrit  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  eine verhältnismäßig hohe Verdampfungsgeschwindigkeit hat und der Versuchsraum nicht abgeschlossen ist, kann es entweichen. Die Ursachen für den plötzlichen Anstieg der Verluste an Bleioxyd bei Temperaturen über  $1250^\circ$  konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht ermittelt werden. Es sind aber von E. J. Kohlmeier<sup>1)</sup> eingehende Untersuchungen des Systems  $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  bei hohen Temperaturen durchgeführt worden, die das Vorhandensein einer Phasengrenze möglich erscheinen lassen. In der in *Bild 1* gestrichelt

<sup>6)</sup> Ark. Kemi Mineral. Geol. 12A, (1938) Nr. 29, S. 1/8.

<sup>7)</sup> Amer. Mineral. 36 (1951) S. 512/14.

eingezeichneten Schmelzkurve des von Kohlmeyer nach thermischen Analysen erhaltenen Zustandsschaubildes tritt nämlich bei  $1250^\circ$  ein Knick auf. Außerdem hat er in den Abkühlungskurven in diesem Temperaturbereich Haltepunkte gefunden, die ebenfalls auf eine Phasengrenze hindeuten. Es besteht die Möglichkeit, daß die Verbindung

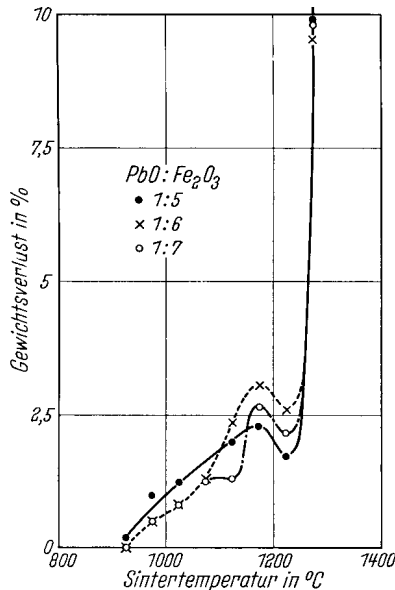


Bild 3. Gewichtsverluste durch verdampfendes Bleioxyd in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für verschiedene Molverhältnisse von Bleioxyd zu Eisenoxyd

$PbO \cdot 6Fe_2O_3$  oberhalb  $1250^\circ$  vollständig dissoziiert, doch reichen die bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse für eine sichere Entscheidung nicht aus.

Die Ferrite  $PbO \cdot 2Fe_2O_3$  und  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  sind äußerlich nicht zu unterscheiden. Beide haben fast gleiche Farbe und Grobstruktur. Die Dichte der Verbindung  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  ist entsprechend dem geringeren Bleioxydgehalt etwas kleiner. Sie ergibt sich pyknometrisch zu  $5,62 \text{ g/cm}^3$ , die Röntgendichte beträgt  $5,69 \text{ g/cm}^3$ .

Bei den röntgenographischen Untersuchungen wurde festgestellt, daß auch die Debye-Scherrer-Aufnahmen der beiden Ferrite  $PbO \cdot 2Fe_2O_3$  und  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  einander sehr ähnlich sind. Diese Ähnlichkeit läßt eine weitgehende Übereinstimmung der Kristallstrukturen vermuten. Genauere Untersuchungen konnten nicht durchgeführt werden, weil keine Einkristalle dieser Bleiferrite zu erhalten waren.

## II. Die magnetischen Eigenschaften gesinterter Preßkörper des Systems $PbO - Fe_2O_3$

### Herstellung und Untersuchung der Proben

Die erforderlichen Pulvergemische wurden aus den gleichen Ausgangsstoffen ebenso hergestellt wie für die röntgenographischen Untersuchungen. Ihre weitere Behandlung ist jedoch dem veränderten Verwendungszweck angepaßt worden. Da beim ersten Erwärmen der Preßkörper oberhalb  $670^\circ$  zunächst, verbunden mit erheblicher Volumenzunahme, ein Gemisch aus Eisenoxyd und der Verbindung  $2PbO \cdot Fe_2O_3$  entstand, aus dem sich erst bei weiterer Erwärmung unter Schrumpfung die Bleiferrite  $PbO \cdot 2Fe_2O_3$  und  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  bildeten, traten in den Proben Risse auf, die bei den magnetischen Untersuchungen als nicht meßbare Luftspalte die Ergebnisse verfälscht hätten. Deshalb wurden alle Proben, die bei Temperaturen über  $875^\circ$  gesintert werden sollten, zunächst einige Stunden bei  $875^\circ$  vorgesintert, so daß auch für bleioxydreichere Gemische die größtmögliche Umsetzung in das in diesem Temperaturbereich neben den Verbindungen  $2PbO \cdot Fe_2O_3$  oder  $Fe_2O_3$

allein noch beständige Ferrit  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  sicher erfolgen konnte. Die auf diese Weise erhaltenen Probekörper wurden zu Pulver gemahlen und anschließend mit einem Druck von  $5000 \text{ kp/cm}^2$  erneut zu Tabletten von  $20 \text{ mm}$  Dmr. und  $10$  bis  $12 \text{ mm}$  Höhe gepreßt. Nach Sintertemperaturen unter  $875^\circ$  wurden nur die magnetischen Eigenschaften der reinen Phasen  $2PbO \cdot Fe_2O_3$  und  $PbO \cdot 2Fe_2O_3$  ermittelt, deren Reindarstellung im ersten Teil der Arbeit eingehend beschrieben worden ist.

Nachdem die zum zweitenmal gepreßten Probekörper durch zweistündiges Glühen bei  $800^\circ$  weiter verfestigt und von anhaftenden Bindemittelresten befreit worden waren, wurden sie zu Probensätzen zusammengefaßt, die von jedem Mischungsverhältnis je einen Preßkörper enthielten. Der erste Probensatz wurde bei  $875^\circ$  fertiggesintert; für die übrigen erhöhte sich die Sintertemperatur von Probensatz zu Probensatz um je  $50^\circ$  bis auf  $1275^\circ$ . Außerdem wurde bei  $900$  und  $950^\circ$  je eine Sinterung zusätzlich durchgeführt. Die Sinterdauer war für alle Probensätze einer Versuchsreihe gleich und betrug im allgemeinen  $2 \text{ h}$ .

Aus Gewicht, Durchmesser und Höhe der fertiggesinterten Preßkörper wird ihr Raumgewicht errechnet. Kontrollwägungen vor und nach der Endsinterung ergaben die durch verdampfendes Bleioxyd entstehenden Gewichtsverluste und damit die im Endzustand wirklich vorhandene Zusammensetzung der Proben. Röntgenographisch wurde festgestellt, welche Kristallarten in den Proben auftraten. Im allgemeinen waren bis auf vernachlässigbar geringe Beimengungen nur zwei Phasen vorhanden, so daß deren Mengenverhältnisse aus der Probenzusammensetzung nach der Gleichung

$$A PbO + B Fe_2O_3 = x (a_1 PbO \cdot b_1 Fe_2O_3) + y (a_2 PbO \cdot b_2 Fe_2O_3)$$

ziemlich genau errechnet werden konnten.

Die magnetischen Messungen sind mit einem Magnetstahlprüfer der AEG (Baujahr 1950) durchgeführt worden. An jeder einzelnen Probe wurde die Entmagnetisierungskurve und die Sättigungsmagnetisierung (mit später zu erörternden Einschränkungen) gemessen. Für einige Proben ist außerdem die vollständige Hystereseschleife aufgenommen worden.

Die Entmagnetisierungskurve kann ohne weitere Hilfsmittel mit dem Magnetstahlprüfer allein gemessen werden. Der Entmagnetisierungsfaktor  $N$  wird über die äußeren Abmessungen der Probe am Gerät eingestellt. Abgelesen wird dann die effektive Feldstärke  $H$  und die zugehörige Magnetisierung  $4\pi I$ . Dabei sind nach Angabe der Herstellerfirma Meßfehler möglich, die für die Feldstärke  $H$  und die Magnetisierung  $4\pi I$  je  $2$  bis  $3\%$  vom Meßwert oder  $1\%$  vom Meßbereich betragen können. Die kleinsten Meßbereiche sind für die Feldstärke  $1 \text{ Oe}$  und für die Magnetisierung  $10\,000 \text{ G}$ . Der aus den äußeren Abmessungen der Probe ermittelte Entmagnetisierungsfaktor  $N$  gilt an sich nur für dichte Körper, in denen der magnetische Fluß nicht unterbrochen wird. In den hier untersuchten Proben sind aber zweifellos Poren und Einschlüsse unmagnetischer Stoffe vorhanden, die sich auf zweierlei Art auswirken können:

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

$$(4\pi I)_{\text{porenfrei}} = \frac{\rho}{R} (4\pi I)_{\text{gemessen}},$$

in der  $\rho$  die Dichte des porenfreien Stoffes und  $R$  das Raumgewicht der porösen Proben darstellt, führt dann für alle

Proben mit etwa gleichen Koerzitivkräften (oder Korngrößen) auf fast gleiche Werte, besonders auch zu annähernd gleichen Werten für die Remanenz.

2. Unterbrechen Poren und Einschlüsse den magnetischen Fluß, so wirken sie in ihrer Gesamtheit wie ein Luftspalt senkrecht zum angelegten Feld. Dadurch tritt eine zusätzliche innere Entmagnetisierung auf, die in dem für den dichten Stoff geltenden Entmagnetisierungsfaktor  $N$  nicht enthalten ist. In diesem Falle würde also die Messung mit dem Magnetstahlprüfer nicht die gescherte Magnetisierungskurve ergeben, besonders würde die Remanenz zu klein gefunden und auch nach Umrechnung auf die Dichte des porenfreien Stoffes entsprechend der Dicke des ersatzweise gedachten Luftspaltes zu klein bleiben.

Eine Überprüfung der Meßwerte ergab, daß im vorliegenden Falle die erstgenannte Wirkung der Poren und Einschlüsse weit überwiegt, Entmagnetisierungskurven mit vergleichbaren Koerzitivkräften führen für Proben verschiedener Raumgewichte nach Umrechnung auf gleiche Raumerfüllung durch den magnetisch wirksamen Stoff stets zu fast gleichen Werten für die Remanenz. Ein zusätzlicher entmagnetisierender Einfluß der Poren und Einschlüsse auf die Werte der Magnetisierung im Bereich hoher Magnetfelder kann demzufolge weitgehend ausgeschlossen werden, denn in diesem Bereich wirkt sich die Scherung schwächer aus als im Bereich der Remanenz.

Bei Feldstärken über 2000 Oe, wie sie für die Messung der Sättigungsmagnetisierung erforderlich sind, ist die Magnetisierung  $4\pi I$  nicht mehr genau meßbar, weil dann bereits Sättigungserscheinungen im Eisenjoch aufzutreten beginnen. Die Probe wurde in diesen Fällen mit einer Spule von zehn Windungen umwickelt, in den Magnestahlprüfer eingelegt und ein hohes Feld  $H$  eingestellt. Bei Änderung der Feldstärke  $H$ , z. B. bei Umkehrung der Feldrichtung, ändert sich der magnetische Fluß in der Probe und induziert in der umgebenden Spule einen Strom, der am angeschlossenen Flußmesser einen entsprechenden Ausschlag hervorruft. Daraus läßt sich die jeweilige Änderung der Magnetisierung  $\Delta 4\pi I$  bei der Feldstärkenänderung  $\Delta H$  und dem Probenquerschnitt  $F$  errechnen.

#### Untersuchungsergebnisse

Die Verbindung  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ist ebenso wie Bleioxyd und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  unmagnetisch. Die Sättigungsmagnetisierung  $4\pi I_s$  der Übergangsverbindung  $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  beträgt nur etwa 250 G, die Remanenz ungefähr 100 G, ihre Koerzitivkraft ist kleiner als 100 Oe. Magnetisierbar ist von allen im System  $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$  röntgenographisch nachgewiesenen Kristallarten nur die Verbindung  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Demnach sind die magnetischen Eigenschaften gesinterter Preßkörper dieses Systems allein auf die Anwesenheit des Ferrits  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  zurückzuführen.

Da die Untersuchungsergebnisse in hohem Grade auch von der Vorbehandlung der Proben abhängen, ist diese so gewählt worden, daß die reine Verbindung  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  die bestmöglichen magnetischen Werte erreicht. Wenn andere Mischungsverhältnisse trotzdem bessere magnetische Eigenschaften aufweisen, so kann demnach eine solche Verschiebung nicht auf die Vorbehandlung der Proben zurückgeführt werden. Außer dem Mischungsverhältnis  $\text{PbO} : 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurden besonders die Gemische genauer untersucht, die nach dem Sintern neben der Phase  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  nur wenig überschüssiges Bleioxyd oder Eisenoxyd enthielten. Die Meßergebnisse sind im folgenden ausführlich dargelegt und gedeutet.

In Bild 4 sind die erreichten Energiewerte  $(\text{BH})_{\text{max}}$  in Abhängigkeit von der Endsintertemperatur aufgetragen.

Die Untersuchungen hatten ein überraschendes Ergebnis: Entgegen den Erwartungen wurden die besten Energiewerte nicht von der reinen Phase  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  erreicht, sondern von Proben, die 6,6 Mol-% überschüssiges Bleioxyd enthielten und folglich die Zusammensetzung  $\text{PbO} : 4\text{Fe}_2\text{O}_3$  hatten. Da Bleioxyd unmagnetisch ist, kann es die Ver-

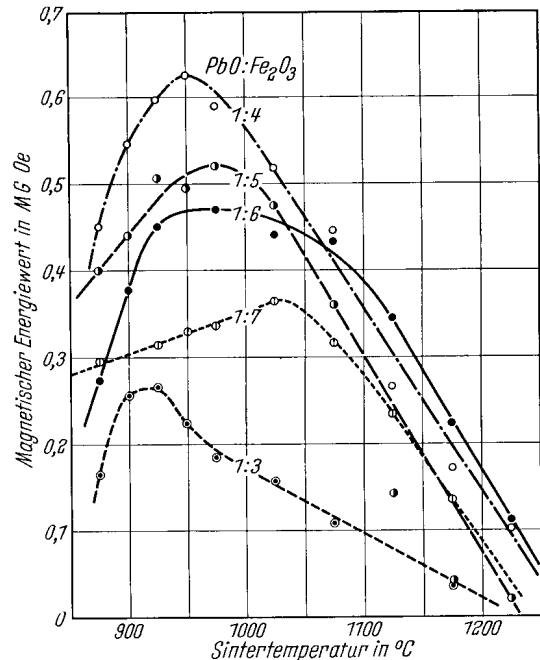


Bild 4. Energiewerte  $(\text{BH})_{\text{max}}$  für verschiedene Molverhältnisse ( $\text{PbO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in Abhängigkeit von der Endsintertemperatur

besserung der Dauermagneteigenschaften aber nur mittelbar bewirken, und es bleibt zu prüfen, auf welche Weise dies geschieht.

Für Oxydmagnete der Zusammensetzung  $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  sind nur dann größere Koerzitivkräfte und damit gute Dauermagneteigenschaften zu erwarten, wenn entsprechend der Néelschen Theorie die Teilchenabmessungen so klein bleiben, daß Blochwände noch nicht in nennenswertem Umfang entstehen können und eine Ummagnetisierung somit vorwiegend durch Drehprozesse bewirkt wird. Der kritische Teilchendurchmesser, unter dem ohne äußeres Feld keine Wand gebildet werden kann, liegt nach J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter und G. W. van Oosterhout<sup>8)</sup> für die Verbindung  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $10^{-4}$  cm. Da das Bariumion die magnetischen Eigenschaften nur durch seine Stellung im Kristallgitter beeinflusst, ist für die Verbindung  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  der gleiche Wert zu erwarten. Es wäre nun denkbar, daß überschüssiges Bleioxyd oder im Sinter-temperaturbereich bis zu  $925^\circ$  Bleiferrit von der Zusammensetzung  $2\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  die  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kristallite als dünne Schicht umhüllten und ein Zusammenwachsen dieser kleinsten Teilchen zu größeren Körnern verhinderten. Dann wären für Proben mit Bleioxydüberschuß höhere Koerzitivkräfte und damit bessere Dauermagneteigenschaften zu erwarten als für die reine Verbindung. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß durch besseres Zusammensinken des Gefüges infolge der beim Sintern flüssigen Zwischenschichten eine größere Menge der allein wirksamen Verbindung  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Volumen untergebracht wird als ohne diese Beimischungen. In diesem Falle müßte der Sättigungswert des magnetischen Momentes je Masseneinheit der Verbindung  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  für alle Proben gleich groß sein; denn die Sättigungsmagnetisierung ist unabhängig von der Teilchengröße allein der Raumerfüllung durch den magnetisch wirksamen Stoff

<sup>8)</sup> Philips techn. Rdsch. 13 (1952) S. 361/76.



proportional. Da die Remanenz unter sonst gleichen Verhältnissen mit der Sättigung steigt, wäre also bei Vorliegen dieses Sachverhaltes die Verschiebung der magnetischen Bestwerte auf eine Vergrößerung der Remanenz zurückzuführen.

Aus den Bildern 5 und 6, die den Verlauf der Remanenz  $B_r$  und der Koerzitivkraft  $JH_c$  für die verschiedenen

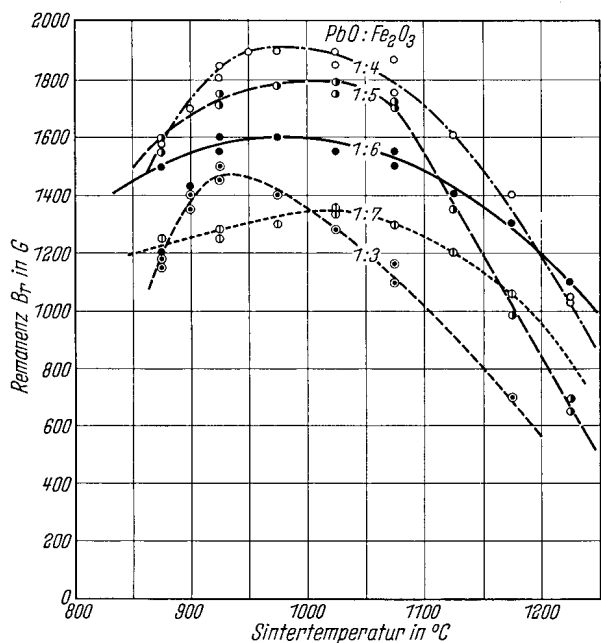


Bild 5. Remanenz  $B_r$  für verschiedene Molverhältnisse ( $\text{PbO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in Abhängigkeit von der Endsinteremperatur

Mischungsverhältnisse angeben, ist eindeutig abzulesen, daß die Verschiebung der magnetischen Bestwerte allein auf das Verhalten der Remanenz zurückzuführen ist. Die Koerzitivkräfte liegen für Proben ohne Überschuß von Bleioxyd

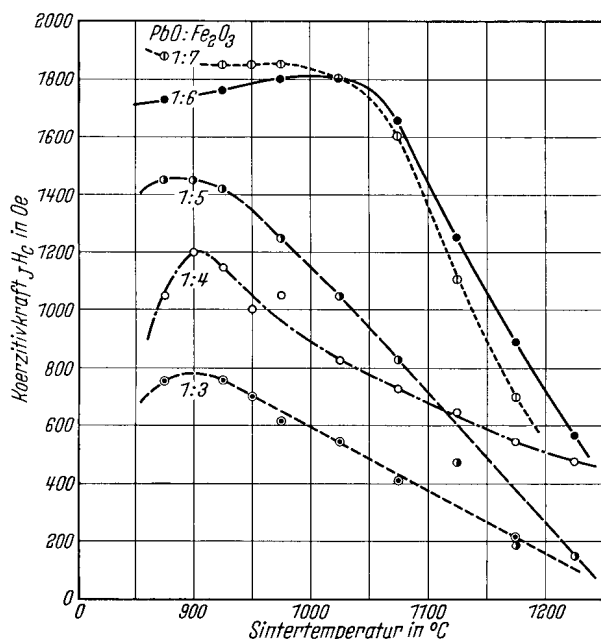


Bild 6. Koerzitivkraft  $JH_c$  für verschiedene Molverhältnisse ( $\text{PbO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in Abhängigkeit von der Endsinteremperatur

wesentlich höher und nehmen bei Anwachsen der Endsinteremperatur auch viel weniger ab. Daraus folgt, daß durch überschüssiges Bleioxyd die Vergrößerung der  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Kristallite nicht nur nicht verhindert, sondern sogar noch gefördert wird. Die höhere Remanenz der Mischungsverhältnisse 1 : 4 und 1 : 5 gegenüber 1 : 6 deutet

auf eine höhere Raumerfüllung durch die magnetisch wirksame Phase  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  hin. Die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von dieser Raumerfüllung ist jedoch besser durch die Ermittlung der jeweiligen Sättigungsmagnetisierung nachzuweisen, weil die Remanenz auch noch von anderen Größen als der Raumerfüllung stark beeinflußt werden kann.

Die Verbindung  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist ebenso wie Bariumferrit  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  ein magnetischer Stoff mit hoher Kristallanisotropie. Für die Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung sind deshalb sehr hohe Magnetfelder erforderlich, die mit der hier vorhandenen Meßanordnung nicht erreicht werden konnten. Es hat sich aber gezeigt, daß auch die bei hohen Magnetfeldern von etwa 8000 Oe gemessenen Magnetisierungen unabhängig von der Teilchengröße und damit von der Koerzitivkraft sind und nur noch von der in der Volumeneinheit vorhandenen Menge der magnetisch wirksamen Phase  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  abhängen. In der magnetischen Vorzugsrichtung parallel zur hexagonalen Achse ist die Sättigung nach J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter und G. W. van Oosterhout<sup>8)</sup>, G. W. Rathenau, J. J. Went und A. L. Stuijts<sup>9)</sup> sowie A. L. Stuijts, G. W. Rathenau und G. H. Weber<sup>10)</sup> an größeren Einkristallen und auch an polykristallinen Proben mit parallelen hexagonalen Achsen (Pseudo-Einkristallen) spätestens bei 4000 Oe erreicht, während senkrecht dazu, unabhängig von der Teilchengröße, Felder von mindestens 17 000 Oe erforderlich sind. Für polykristalline Körper mit statistisch verteilten Richtungen der hexagonalen Achsen ist demnach der Anstieg der Hystereseschleife oberhalb 8000 Oe nur noch auf den von der Teilchengröße unabhängigen senkrechten Anteil zurückzuführen, und die Magnetisierungskurve ist nur noch eine Funktion des angelegten Feldes und der Raumerfüllung durch die magnetisch wirksame Phase. Wird also für Probekörper verschiedener Zusammensetzung die auf gleiche Raumerfüllung einer enthaltenen Phase bezogene Magnetisierung für ein bestimmtes hohes Feld stets gleich groß gefunden, so ist bewiesen, daß nur diese Phase den Magnetismus der Proben verursacht. Ein merklicher Einfluß der Teilchengröße auf die Meßergebnisse müßte sich dabei durch entsprechende Abweichungen an Proben gleicher Zusammensetzung, aber mit verschiedenen Koerzitivkräften bemerkbar machen. Das gleiche gilt sinngemäß für den vielleicht vorhandenen Einfluß einer zusätzlichen inneren Entmagnetisierung an Proben verschiedener Raumgewichte.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, auch bei den hier erreichbaren Feldstärken von 8000 Oe brauchbare Vergleichswerte für die verschiedenen zusammengesetzten Probekörper des Systems  $\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  zu ermitteln. Für alle Proben wurde dementsprechend bei einer Feldstärke von 8000 Oe die zugehörige Magnetisierung bestimmt. Da die Magnetisierung in diesem Bereich der in der Volumeneinheit enthaltenen Menge der magnetisch wirksamen Phase proportional ist, sind die Meßwerte auf eine bestimmte Raumerfüllung durch die Verbindung  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  umgerechnet worden. Im Schrifttum wird die Magnetisierung meist auf die Raumerfüllung  $1 \text{ g/cm}^3$  bezogen und der Sättigungswert des magnetischen Momentes je Masseneinheit angegeben. Im vorliegenden Falle ist es aber zweckmäßiger, die Röntgengichte der Verbindung  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , also die größtmögliche Raumerfüllung, als Bezugswert zu wählen, weil so auch ein Vergleich mit der verwandten Verbindung  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  möglich wird. Aus der bei einer Feldstärke von 8000 Oe gemessenen Magnetisierung  $4\pi I_{(8000 \text{ Oe})}$  und der im Probekörper durch die Verbindung  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  vor-

<sup>8)</sup> Z. Phys. 133 (1952) S. 250/60.

<sup>10)</sup> Philips techn. Rdsh. 16 (1955) S. 221/28.

handenen Raumerfüllung  $R_6$  ergibt sich die auf Röntgendichte  $\rho_6^{R_6}$  bezogene Magnetisierung  $4\pi I_{R_6}$  (8000 Oe) zu

$$4\pi I_{R_6} (8000 \text{ Oe}) = \frac{\rho_6^{R_6}}{R_6} 4\pi I_{(8000 \text{ Oe})}$$

Das Ergebnis einer solchen Versuchsreihe ist im linken Teil des Bildes 7 dargestellt, die eingezeichnete Kurve verbindet die Mittelwerte der jeweiligen Meßpunkte. Es ergibt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung für Proben aller

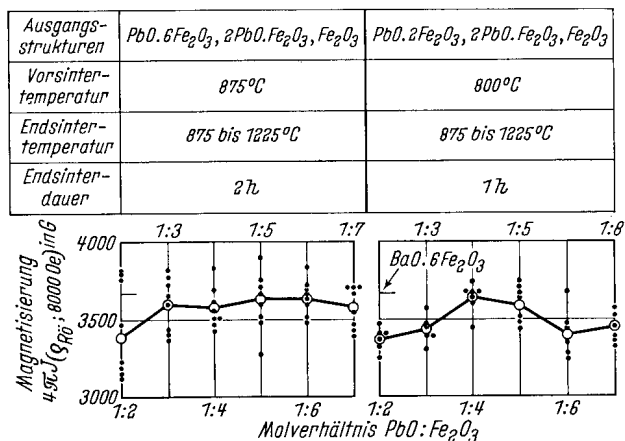


Bild 7. Auf Röntgendichte der Phase  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  umgerechnete Magnetisierung bei  $H = 8000 \text{ Oe}$

Mischungsverhältnisse und Sinteremperaturen. Die Streuung der Meßwerte ist unabhängig von den sonstigen Eigenschaften der Probekörper und im wesentlichen auf die Ungenauigkeit der Berechnung der Raumerfüllung durch die Verbindung  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  aus Gewicht, äußeren Abmessungen und Zusammensetzung der Proben zurückzuführen. Rechts sind in Bild 7 die Ergebnisse einer Versuchsreihe wiedergegeben, die nach einer völlig anderen Vorbehandlung zu nur mäßigen Dauermagneteigenschaften führte. Die Werte der auf Röntgendichte bezogenen Magnetisierung stimmen trotzdem recht gut mit der vorigen Versuchsreihe überein. Da diese Proben nach der Vorbehandlung bei 800° nur die Verbindungen  $2PbO \cdot Fe_2O_3$ ,  $PbO \cdot 2Fe_2O_3$  und  $Fe_2O_3$  enthielten und nur eine Stunde Endsinterdauer für die Bildung von  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  zur Verfügung stand, sind die im Mittel etwas niedrigeren Werte wahrscheinlich sogar auf nicht ganz vollständige Umsetzung der Ausgangsbestandteile zurückzuführen.

Auch der entsprechende auf Röntgendichte bezogene Wert einer Probe  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$  liegt im gleichen Bereich; er ist zum Vergleich auf der Ordinate eingezeichnet.

Aus allen Untersuchungsergebnissen folgt eindeutig, daß auch im System  $PbO-Fe_2O_3$  die gefundenen Dauermagneteigenschaften allein auf die Verbindung mit dem Molverhältnis 1 : 6, also auf die Verbindung  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  zurückzuführen sind. Die magnetischen Bestwerte treten nur deshalb bei dem Molverhältnis 1 : 4 auf, weil in Probekörpern dieser Zusammensetzung trotz überschüssig vorhandenem Bleioxyd eine größere Menge des Ferrits  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  in der Volumeneinheit untergebracht ist als bei allen anderen Mischungsverhältnissen. Das geht besonders deutlich aus Bild 8 hervor.

Die obere Kurve  $G$  gibt an, wieviel Gewichtsprozent der Verbindung  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  in den einzelnen Proben enthalten sind; ihr Höchstwert liegt naturgemäß mit 100% bei dem Molverhältnis 1 : 6. Die darunterliegende Kurve  $R$  zeigt dagegen, welcher prozentuale Raumanteil nach der Endsinterung bei 925° jeweils durch das in den Probe-

körpern vorhandene, röntgendicht gedachte  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  eingenommen wird. Es ergibt sich, daß dieser Anteil bei der reinen Verbindung wegen der sperrigen Beschaffenheit des erhaltenen Sinterkörpers nur etwa 66% beträgt, während er für das Molverhältnis 1 : 4 trotz oder gerade wegen der Zwischenschichten aus niedriger schmelzendem Bleioxyd auf etwa 78% steigt. Die gleichfalls eingezeichnete Kurve für den magnetischen Energiewert fällt bei größerem Überschuß an Bleioxyd wegen der schädlichen Teilchenvergrößerungen steiler ab als die Raumerfüllung.

### Zusammenfassung

Durch röntgenographische Untersuchungen wurde eine neue Verbindung im System Bleioxyd ( $PbO$ ) — Eisenoxyd ( $Fe_2O_3$ ) mit der Zusammensetzung  $2PbO \cdot Fe_2O_3$  gefunden. Diese bis etwa 850° feste Verbindung bildet sich in Bleioxyd-Eisenoxyd-Gemischen unter 100prozentiger Volumenvergrößerung bei Sinteremperaturen von rd. 670°. Die Abmessungen der tetragonalen Elementarzelle dieser Verbindung betragen  $a = 7,79 \text{ \AA}$  und  $c = 15,85 \text{ \AA}$ . Jede Elementarzelle ist von  $N = 8$  Molekülen  $2PbO \cdot Fe_2O_3$  besetzt. Bei Sinteremperaturen zwischen 750 und 825° geht, sofern Pulvermischungen mit überschüssigem  $Fe_2O_3$  vorliegen, die Verbindung  $2PbO \cdot Fe_2O_3$  langsam in die Verbindung  $PbO \cdot 2Fe_2O_3$  über. Diese Verbindung zerfällt bei 825° verhältnismäßig schnell in die Verbindungen  $2PbO \cdot Fe_2O_3$ ,  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  und  $PbO$ . Bei Temperaturen über 1250° treten infolge des Zerfalls der Verbindung  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  in Bleioxyd und Eisenoxyd erhebliche Gewichtsverluste durch Verdampfen des Bleioxyds auf. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse wurde ein Zustandsschaubild des Systems Bleioxyd — Eisenoxyd entworfen. Magnetische Untersuchungen an den erwähnten Verbindungen ergaben, daß die Verbindung  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  die einzige magnetisch wirksame Phase des Systems Bleioxyd-Eisenoxyd ist. Die

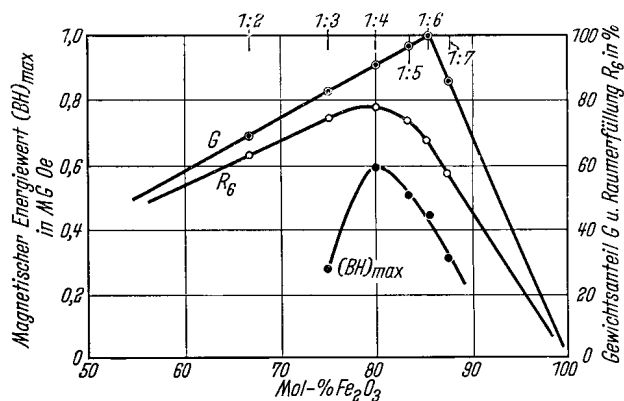


Bild 8. Gewichtsanteil  $G$  der Verbindung  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ , Raumerfüllung  $R_6$  durch dieselbe Verbindung und magnetischer Energiewert  $(BH)_{max}$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der bei 925° gesinterten Proben

höchsten magnetischen Energiewerte haben aber Sinterkörper der Zusammensetzung  $PbO : Fe_2O_3 = 1 : 4$ . Es konnte gezeigt werden, daß die magnetischen Bestwerte nur deshalb bei einem Molverhältnis 1 : 4 auftreten, weil in Sinterkörpern dieser Zusammensetzung trotz überschüssig vorhandenem Bleioxyd die größte Menge an  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$  in der Volumeneinheit untergebracht ist. Die Größe der einzelnen Kristallite und, davon abhängig, die Koerzitivkraft werden dagegen durch überschüssiges Bleioxyd nicht günstig beeinflusst.

\*

Die Untersuchungen sind auf Anregung von Herrn Professor Dr.-Ing. F. Pawlek im Institut für Metallhütten-

kunde an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg durchgeführt worden. Es ist mir ein besonderes Anliegen, Herrn Professor Dr.-Ing. F. Pawlek und Herrn Dr. K. Plieth für die Betreuung und stete Förderung der Arbeit meinen ergebenen Dank zu sagen. Außerdem danke ich Herrn Professor Dr.-Ing. E. J. Kohlmeyer und Herrn Dr.-Ing. K. Reichel für anregende Diskussionen und Frau E. Scholz für die Durchführung der magnetischen Messungen.

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

## Lebenslauf

Am 18. Januar 1920 wurde ich, Otto Arno Walter Berger, als Sohn des Bauern Otto Berger und seiner Ehefrau Lydia geb. Walther in Gorsdorf, Kreis Schweinitz, geboren. Ich besuchte die örtliche Volksschule und war anschließend in der elterlichen Landwirtschaft tätig.

Im Oktober 1940 wurde ich zum Wehrdienst einberufen und am 12. Februar 1943 mit einer Lungenverletzung als Gefreiter entlassen. Durch die Verwundung zum Berufswechsel gezwungen war ich vom 15. Januar 1943 bis zum 15. April 1944 bei der Provinzialverwaltung Sachsen — Bezirksstelle Erfurt — als Verwaltungsangestellter beschäftigt und bereitete mich daneben und anschließend auf die Begabtenprüfung vor, die ich am 9. Januar 1945 bestand.

Nach Kriegsende begann ich im November 1946 an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg unter Anleitung von Herrn Professor Dr. C. Ramsauer das Studium der Physik, das ich am 11. Januar 1954 mit der Diplom-Hauptprüfung abschloß. Neben dem Studium war ich vom 1. Dezember 1950 bis zum 28. Februar 1954 am Lehrstuhl für Theoretische Physik als Hilfsassistent tätig. Anschließend führte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr.-Ing. F. Pawlek „kristallographische und magnetische Untersuchungen im System  $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ “ durch, deren Ergebnis ich hiermit als Dissertation vorlege.