

Über die ferromagnetischen Produkte erwärmter Mischungen von $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$

Von

Włodzimierz Wolski und Urszula Politańska

Institut für Magnetochemie der Universität Adam Mickiewicz in Poznań

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Oktober 1966)

Die Kochprodukte der Mischungen von gemeinsam gefällten Eisen- und Kupferhydroxiden wurden durch Röntgenaufnahmen und magnetische Messungen identifiziert.

Der Ferromagnetismus des Präparates nach dem Kochen wird durch das Eisen(III)- γ -oxid hervorgerufen.

The products of boiling mixtures of simultaneously precipitated iron and copper hydroxides were identified by means of X-ray diffraction and magnetic measurements. The ferro-magnetism of the preparation after boiling is caused by iron(III)- γ -oxid.

Die in den Jahren 1939—1943 erschienenen Veröffentlichungen von *Forestier* und *Longuet*^{1, 2, 3} über die Gewinnung von Ferriten durch Kochen gemeinsam gefällter Substanzen, und zwar Eisenhydroxid und Oxide zweiwertiger Metalle (Cu, Ni, Co), erregten einen gewissen Zweifel hinsichtlich der Identifizierungsmethode der erhaltenen Produkte. Die ersten, die diese Methode kritisierten, waren im Jahre 1952 *Toropow* und *Borisienco*⁴; im Jahre 1960 stellte *Wolski*⁵ alle durch die französischen Verfasser angewandten Identifizierungsmethoden in Frage. Da nicht in allen Fällen entschieden wurde, woher der Ferromagnetismus der Präparate

¹ *H. Forestier* und *M. J. Longuet*, Compt. rend. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **208**, 1729 (1939).

² *M. J. Longuet*, l. c. **213**, 483 (1941).

³ *M. J. Longuet* und *H. Forestier*, l. c. **216**, 562 (1943).

⁴ *H. Toropow* und *A. Borisienco*, Труды Ленинградск. Технолог. ин-та им. Ленсовета **24**, 13—58 (1952).

⁵ *W. Wolski*, Roczn. Chemii **34**, 1815 (1960).

nach dem Kochen stammt, beschäftigten wir uns⁶ mit der Untersuchung gekochter gemeinsam gefällter Produkte, wie Eisen- und Nickelhydroxide. In der vorliegenden Arbeit wurden die Kochprodukte einer Mischung von gemeinsam gefälltem Eisen- und Kupferhydroxyd geprüft, um festzustellen, ob auch in diesem Fall der Ferromagnetismus des Präparates nach dem Kochen durch das stabilisierte Eisen(III)- γ -oxid hervorgerufen wird, wie das bei $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ der Fall war.

Tabelle 1. Magnetisierungswerte und Wassergehalt der bei pH=7 gemeinsam gefällten $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Nr.	Kochzeit	Magnetisierung σ_{20° ($\frac{\text{gauss} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$)	% H_2O
1	heißgefällt	1,26	29,62
2	5 Min.	2,62	19,29
3	10 Min.	2,10	23,95
4	15 Min.	1,26	23,65
5	30 Min.	1,58	22,18
6	1 Stde.	1,72	25,89
7	2 Stdn.	2,40	24,14
8	3 Stdn.	1,82	26,52
9	4 Stdn.	6,43	16,71
10	5 Stdn.	1,37	22,44
11	6 Stdn.	1,24	22,96
12	7 Stdn.	1,75	21,31
13	8 Stdn.	1,71	21,15
14	10 Stdn.	6,66	13,92
15	12 Stdn.	9,72	11,42
16	25 Stdn.	6,95	13,86

Um das System $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ kennenzulernen, wurden 60 Präparate hergestellt, indem Eisen- und Kupferhydroxide aus den Nitraten mit der zum Fällen der Hydroxide im Verhältnis von 1 $\text{Cu}(\text{OH})_2$: 2 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ stöchiometrisch nötigen Menge *n*-NaOH gemeinsam gefällt wurden, was der Entstehung der chemischen Verbindung $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ entspricht.

Die Präparate wurden in verschiedenen Zeitabschnitten und bei verschiedenen pH gekocht, dann wurden sie zur Entfernung von OH^- - und NO_3^- -Ionen gewaschen; nach dem Trocknen wurden die Präparate weiter untersucht.

Aus einem Teil der Präparate wurden die Begleitonen vor dem Kochen ausgewaschen, aber es zeigte sich später, daß dieser Vorgang die Werte der Magnetisierungssättigung nicht beeinflusste.

Bei den ersten Versuchen wollten wir feststellen, nach welchen Kochzeiten der Ferromagnetismus erscheint und welchen Prozentgehalt an Wasser die Präparate aufweisen.

⁶ W. Wolski und U. Politańska, Ж. Приклад. Хим. **38**, 667 (1965); **8**, 1700 (1966).

Die Ergebnisse wurden in Tab. 1 und 2 dargestellt. Es ist ersichtlich, daß der Ferromagnetismus bereits nach dem Fällen der Hydroxide im heißen Zustand ohne Kochen erscheint, und zwar sowohl bei der Präparation im neutralen Medium wie auch bei $\text{pH} > 7$.

Tabelle 2. Magnetisierungswerte und Wassergehalt der Kochprodukte einer Mischung von gemeinsam bei verschiedenen pH gefällten $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$

Nr.	Kochzeit, Stdn.	pH	σ_{20°	% H_2O	Nr.	Kochzeit, Stdn.	pH	σ_{20°	% H_2O
1	2	5,5	1,92	28,46	14	20	8,8	13,71	10,60
2	5	5,5	1,28	22,35	15	11	8,9	7,62	14,29
3	4	5,7	0,82	22,30	16	heißgefällt	9,0	1,83	20,20
4	7	5,9	2,06	17,63	17	1	9,0	4,58	18,91
5	6	6,1	1,91	22,81	18	4,5	9,0	8,59	14,92
6	5	6,2	1,59	21,05	19	9	9,0	19,02	14,31
7	0,5	6,8	1,73	22,27	20	15	9,0	10,70	11,56
8	3	6,8	1,82	26,52	21	28	9,1	15,62	9,78
9	5	6,8	1,27	22,94	22	5	9,2	7,77	13,88
10	16	6,8	2,16	16,24	23	5	9,5	11,81	14,62
11	33	6,8	1,75	22,45	24	5	10,4	16,01	11,11
12	7	6,9	1,75	21,31	25	7	10,9	25,21	8,46
13	8	6,9	1,71	21,15	26	3	11,0	27,44	8,02
Vor dem Kochen ausgewaschen:									
27	1		1,92	25,26	32	8		4,18	18,37
28	2		0,98	28,86	33	12		12,64	12,63
29	3		3,24	21,38	34	15		10,22	14,27
30	4		5,24	20,17	35	20		9,48	16,17
31	6		1,88	24,16	36	25		12,82	12,53

Außerdem ist zu sehen, daß der Wert der Magnetisierungssättigung mit der Kochzeit des Präparates nicht eng zusammenhängt. Aus Tab. 1 ist beispielsweise zu ersehen, daß das Präparat 3 (gekocht 10 Min. im neutralen Medium) einen höheren Wert der Magnetisierungssättigung ($\sigma_{20^\circ} = 2,10$) aufweist, als das beim Präparat 13 der Fall ist, das über 8 Stunden im gleichen Medium gekocht wurde ($\sigma_{20^\circ} = 1,71$), obwohl der Wassergehalt im letzteren geringer war.

Ähnlich kann man das Präparat 11 (Tab. 2), das durch 33 Stunden bei $\text{pH} = 6,8$ gekocht wurde, mit dem Präparat 7, das bedeutend kürzere Zeit, nur 0,5 Stunden im gleichen Medium gekocht wurde, vergleichen, wobei beide Präparate ähnliche spezifische Magnetisierung ($\sigma_{20^\circ} = 1,73$ und $\sigma_{20^\circ} = 1,75$) aufweisen; das Präparat 20, das 15 Stunden beim $\text{pH} = 9,0$ mit $\sigma_{20^\circ} = 10,70$ gekocht wurde, und das Präparat 19, das 9 Stunden im gleichen Medium gekocht wurde, aber den Wert $\sigma_{20^\circ} = 19,02$ aufweist, kann man ebenfalls miteinander vergleichen, obwohl der Wasser-

gehalt des letzteren größer ist. Auch hat man festgestellt, daß zwischen dem Wassergehalt im Präparat und der Kochzeit kein enger Zusammenhang besteht.

Man kann jedoch ersehen, daß die bei Zimmertemperatur gemessenen Werte der Magnetisierungssättigung bei Präparaten, die bei $\text{pH} > 7$ ge-

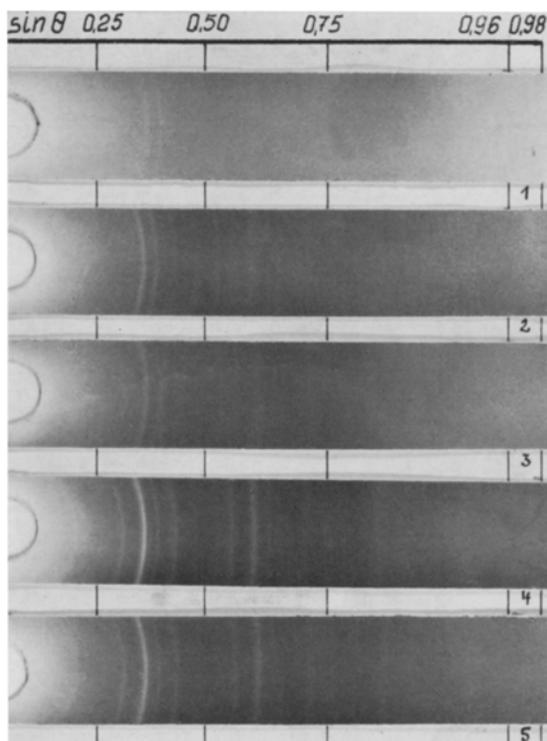


Abb. 1. Röntgendiagramme der Präparate von gemeinsam gefälltem $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$.

- Kurve 1: Kochdauer: 5 Min. bei $\text{pH} = 7,0$
 Kurve 2: Kochdauer: 4 Stdn. bei $\text{pH} = 7,0$
 Kurve 3: Kochdauer: 12 Stdn. bei $\text{pH} = 7,0$
 Kurve 4: Kochdauer: 7 Stdn. bei $\text{pH} = 10,9$
 Kurve 5: Kochdauer: 3 Stdn. bei $\text{pH} = 11,0$

kocht wurden, bedeutend größer sind; dieses trifft besonders für die im $\text{pH} = 10-11$ gekochten Präparate zu, denn hier erreichen diese Werte fast die Höhe, die durch Sintern der Oxide erzeugte Ferrite aufweisen.

Um zu bestimmen, was das System $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ darstellt, ob einen Kupferferrit oder eine Gruppe von lose miteinander verbundenen Oxiden, muß man die Ergebnisse der einzelnen Analysen: der röntgenographischen, der magnetometrischen und der chemischen in Betracht ziehen.

Die Röntgenogramme (Abb. 1) von Präparaten, die verschiedene Zeit bei verschiedenen pH gekocht wurden, zeigen, daß aus der primären Mischung von röntgenographisch amorphen Hydroxiden neben $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ auch CuO entsteht, das dem kubischen System zugehört. Bei $\text{pH} > 7$ entsteht eine einzige Kristallphase, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Diese kann nicht als Spinellmodifikation des Kupferferrits betrachtet werden, weil bei der Versuchs-

Tabelle 3. Die Abstandswerte der Netzebenen und die Intensität der Reflexe für Präparate von gemeinsam gefälltem $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$, 12 Std. bei 100°C und $\text{pH} = 7,0$ gekocht

Abstandswerte der Netzebenen der geprüften Präparate	Intensität der Reflexe	Abstandswerte der Netzebenen der $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Intensität der Reflexe	Abstandswerte der Netzebenen der CuO	Intensität der Reflexe	Abstandswerte der Netzebenen der $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Intensität der Reflexe
		4,98	m			4,85	6
2,96	s	3,01	m	2,51	100	2,97	28
2,52	sst	2,92	m	2,31	100	2,53	100
2,31	st	2,61	st	1,85	10	2,42	11
2,09	s	2,49	sst	1,70	8	1,71	16
1,87	s	2,42	s	1,50	15	1,61	64
1,69	m	2,19	m	1,41	20	1,48	80
1,61	s	2,05	m	1,37	20	1,32	6
1,60	s	1,93	ss	1,30	5	1,28	20
1,41	s	1,89	ss	1,26	10	1,21	5
1,34	s	1,74	s	1,16	5	1,12	10
1,33	s	1,69	m	1,09	3	1,09	32
1,27	s	1,66	m	1,01	3		
		1,61	m	0,98	3		
		1,58	st	0,88	3		
		1,49	sst				

s = schwach, st = stark, m = mittel, ss = sehr schwach, sst = sehr stark.

temperatur im günstigsten Fall nur die tetragonale Modifikation von Kupferferrit entstehen könnte, die einzige, die bei Temperaturen unter 760° beständig ist. In der Tab. 3 wurden vergleichsweise die Abstandswerte der Netzebenen für eines der geprüften Präparate, für Kupferferrit sowie für $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und CuO, zusammengestellt.

Die isobare Entwässerung (Temperaturbereich $50\text{--}700^\circ$) verschieden lang gekochter Präparate weist einen kontinuierlichen Charakter auf, was bedeuten müßte, daß der gesamte Wassergehalt den Charakter eines hydratisierten Oxids oder von hydratisierten Oxiden angenommen hat. Im Zusammenhang damit mußte man feststellen, wie sich die Magnetisierungssättigung mit der Aufwärmung der Präparate nach dem Kochen ändert. Wenn für den Ferromagnetismus eines durch Kochen der Mischung von Eisen- und Kupferhydroxiden gewonnenen Produktes der Kupferferrit maßgebend ist, der den gesamten Wassergehalt gebunden hat,

welcher in diesem Fall ein hydratisiertes Oxid ist, so müßte mit der Verringerung des Wassergehalts und mit der fortschreitenden Kristallisation auch die Magnetisierungssättigung dauernd steigen. Bei sämtlichen untersuchten Präparaten hat man aber eine solche dauernde Steigung der Magnetisierung nicht festgestellt. Dies zeigt Abb. 2, in der eine Reihe von

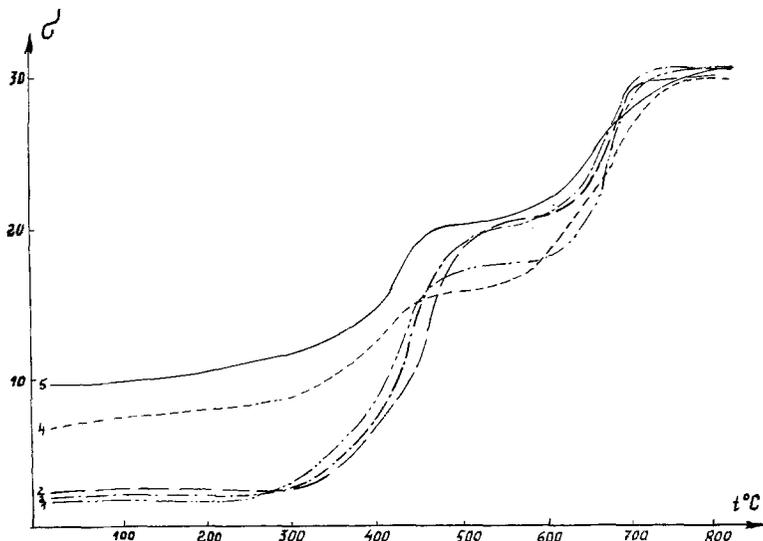


Abb. 2. Magnetisierungskurven in Abhängigkeit von der Erwärmungstemperatur der Kochprodukte von gemeinsam gefälltem und gekochtem $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei $\text{pH} = 7,0$

Kochzeit: Kurve 1: 1 Stde.
 Kochzeit: Kurve 2: 2 Stdn.
 Kochzeit: Kurve 3: 6 Stdn.
 Kochzeit: Kurve 4: 10 Stdn.
 Kochzeit: Kurve 5: 12 Stdn.

Kurven für die Abhängigkeit der Magnetisierungssättigung von der Behandlungstemperatur der Ausgangspräparate eingetragen wurde; diese Ausgangspräparate wurden durch verschieden langes Kochen von gemeinsam gefällten Hydroxiden im neutralen Medium gewonnen.

Bis zu einer Temperatur von $\sim 420^\circ$ wiesen die erhitzten Präparate eine Steigerung der Magnetisierungssättigung bei gleichzeitiger Verringerung des Wassergehalts auf, freilich auch dank dem Anwachsen der Kristallite, was bei den durch kurze Zeit gekochten Präparaten besonders sichtbar ist (auf der Zeichnung ist ab 300° der starke Anstieg der Magnetisierungssättigung wahrnehmbar). Bei $\sim 420\text{--}600^\circ$ ist ein annähernd konstanter Wert der Magnetisierungssättigung zu ersehen. Dies ist ein Temperaturbereich, der zu niedrig ist, um Ferritisierung hervorzurufen. Daraus müßte folgen, daß wir es in diesem Temperaturbereich mit einem anhydrischen oder fast anhydrischen γ -Eisen- und Kupferoxid zu tun haben.

Ab einer Temperatur von $\sim 600^\circ$ ist ein erneuter Anstieg der spezifischen Magnetisierung sichtbar, was bereits auf das Vorhandensein einer Mischung von γ -Eisenoxid, Kupferoxid und Kupferferrit zurückgeführt werden kann; bei einer Temperatur von über 700° stabilisiert sich schließlich die spezifische Magnetisierung auf einen Wert, der für das reine Kupferferrit kennzeichnend ist.

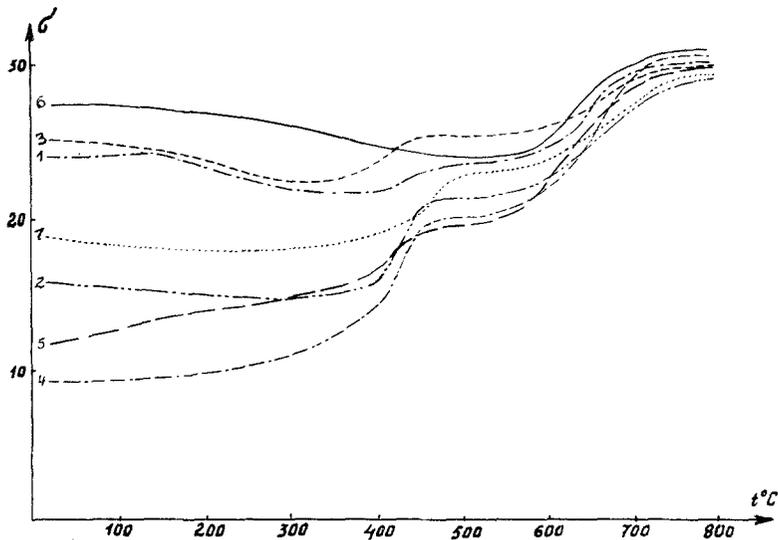


Abb. 3. Magnetisierungskurven, in Abhängigkeit vor der Erwärmungstemperatur, von gemeinsam gefälltem $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$, gekocht:

- 1: 1 Stde. bei pH = 11,1
- 2: 5 Stdn. bei pH = 10,4
- 3: 7 Stdn. bei pH = 10,9
- 4: 3 Stdn. bei pH = 8,5
- 5: 5 Stdn. bei pH = 9,5
- 6: 3 Stdn. bei pH = 11,0
- 7: 9 Stdn. bei pH = 9,0

Ähnlich verlaufen die Kurven für die Abhängigkeit der Magnetisierungssättigung von der Erhitzungstemperatur der bei $\text{pH} > 7$ (Abb. 3) gekochten Präparate. Aus dem Verlauf der Kurven der Magnetisierungssättigung in Abhängigkeit von der Erhitzungstemperatur der Präparate kann man feststellen, daß sie der Vermutung, daß nach dem Kochen ein hydratisiertes Oxid, in diesem Fall ein Kupferferrit, entsteht, nicht entsprechen.

Die einzige Verbindung, die für den Ferromagnetismus maßgebend ist, kann also nur γ -Eisenoxid sein, das ein Kupferoxid begleitet.

Wenn wir also mit diesen beiden, nicht in einem Gitter kristallchemisch verbundenen Oxiden zu tun haben, so kann man eine solche Säurekonzentration aufsuchen, in der einer der Bestandteile gelöst wird, ohne den anderen überhaupt — oder nur teilweise — anzugreifen. Bei einer solchen selektiven

Tabelle 4. Magnetisierungswerte des Präparats in Abhängigkeit von der Menge des Kupfers

Präparat	Ätzzeit	σ_{20° -Wert vor dem Ätzen	σ_{20° -Wert nach dem Ätzen	% des weggeätzten CuO	%-Gehalt CuO im Präparat vor dem Ätzen
3 stdg.	2 Stdn.	27,44	30,26	12,26	31,26
Kochen bei	5 Stdn.	27,44	31,52	17,48	31,26
pH 11,0	10 Stdn.	27,44	33,66	24,36	31,26

Lösung des Präparats nach dem Kochen kann man wahrnehmen, daß das Kupferoxid bedeutend leichter gelöst wird. So wird nach 90stdg. Kochen in 0,5*n*-HNO₃ fast das gesamte Cu gelöst (30,99% CuO gegenüber der primären

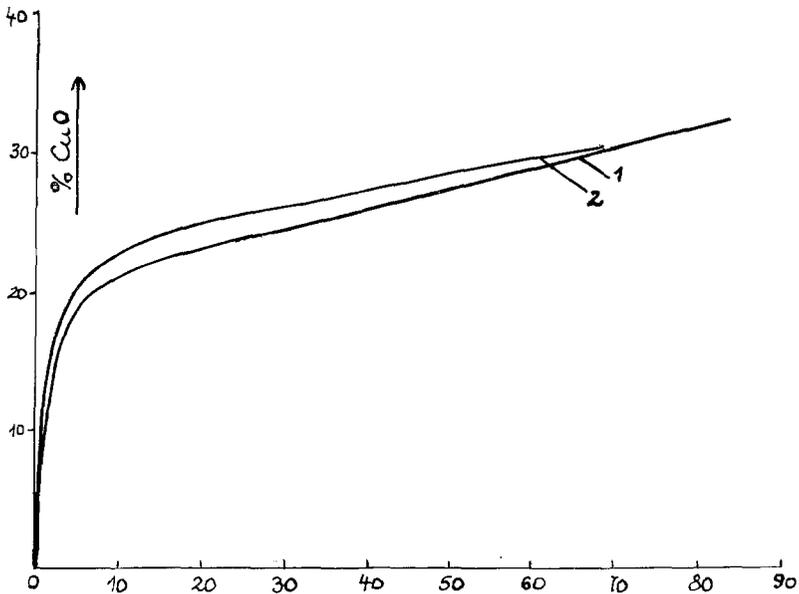


Abb. 4. Abhängigkeit des %-Gehaltes des weggeätzten Kupfers (ber. als CuO) von der Ätzzeit für die Kochprodukte von gemeinsam gefälltem und gekochtem Cu(OH)₂/Fe(OH)₃.

Kurve 1: 1 Stde. bei pH = 11,1, geätzt in 0,5*n*-HNO₃,
 Kurve 2: 4,5 Stdn. bei pH = 9,0, geätzt in 0,5*n*-HNO₃.

Menge 31,21% im durch 1 Stunde bei pH = 11,1 gekochten Präparat, sowie 29,32% CuO gegenüber den primär auftretenden 29,52% im durch 4,5 Stunden bei pH = 9,0 gekochten Präparat).

Diese Beziehung stellt die Abb. 4 dar. Aus dieser Abbildung ist zu ersehen, daß der Hauptteil des CuO bereits in den ersten Stunden gelöst wird. Während des weiteren selektiven Lösens geht auch das Eisen immer mehr in Lösung, jedoch nicht in solchen Mengen, daß man von einem

stöchiometrischen Auflösen der Bestandteile der Präparate sprechen könnte. In der Tab. 4 wurden die Werte der Magnetisierungssättigung der Präparate nach dem Behandeln mit *n*- HNO_3 und die Mengen des gelösten Kupfers zusammengestellt. Die lufttrockenen Rückstände der Behandlung weisen bei Normaltemperatur höhere Werte der Magnetisierungssättigung auf; diese Werte überschreiten diejenigen, die der Kupferferrit nach einer Interpolation bis zum absoluten Nullpunkt aufweist.

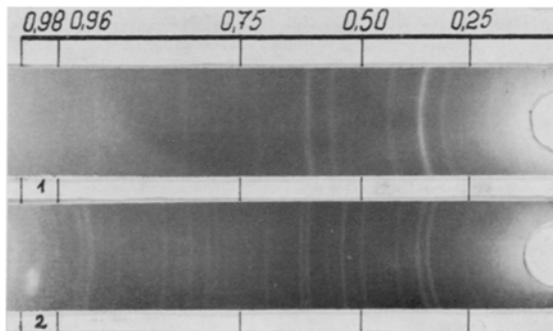


Abb. 5. Röntgendiagramme: 1) der Präparate von gemeinsam gefälltem, während 3 Stdn. bei $\text{pH} = 11$ gekochtem, nach Austrocknung während 20 Stdn. in $0,5n\text{-HNO}_3$ geätztem $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$; 2) dasselbe Präparat nach dem Glühen bei 700°C .

Die einzige ferromagnetische Verbindung kann in diesem Fall $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sein. Daß diese Werte noch weit von den Werten der Magnetisierungssättigung eines $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ abliegen, das z. B. durch Oxydation von Magnesit gewonnen wird, kann man damit erklären, daß die Verteilung des Präparats nach dem Behandeln mit Säure zu fein ist; denn es ist bekannt, daß mit der Zerkleinerung der Eisenpräparate ihre magnetischen Eigenschaften geringer werden.⁷

Bei Temperaturen, bei denen noch keine Ferritisierung vorkommt, bildet das Kupferoxid einen „Ballast“, der die Gramm-Magnetisierung herabsetzt.

Wenn man den Rückstand nach der Säure-Behandlung des Präparats bei 700° röstet, kann man auf dem Röntgenbild die Reflexe sehen, die für die Phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kennzeichnend sind (Abb. 5).

Die obigen Angaben bestätigen die Ergebnisse der Prüfungen, die an den Kochprodukten der gemeinsam gefällten Nickel- und Eisenhydroxide durchgeführt wurden und beweisen, daß, unabhängig von dem begleitenden zweiwertigen Kation, durch Kochen der gemeinsam gefällten Hydroxide bei 100° die entsprechenden Ferrite nicht gewonnen werden können, wie das die anfangs angeführten französischen Autoren behaupteten.

⁷ L. Klemm, Z. Elektrochem. **45**, 354 (1939).