

## Die Löslichkeit eines Bariumferrits in Salpetersäure

Von

**Włodzimierz Wolski und Urszula Politańska**

Aus dem Institut für Magnetochemie der Adam-Mickiewicz-Universität  
in Poznań

(Eingegangen am 11. November 1967)

Es wurden die optimalen Bedingungen für eine stöchiometrische Auflösung eines magnetisch harten Ferrites  $\text{BaO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$  ermittelt. Das Lösungsmittel ist ein Gemisch von wäßriger 5*n*-HCl und 5*n*-HNO<sub>3</sub> im Verhältnis 1 : 9.

Optimum conditions for a stoichiometric dissolution of a magnetically hard ferrite  $\text{BaO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$  were determined. The solvent is a 1 : 9 aqueous solution of HCl and HNO<sub>3</sub>.

Gleichzeitig mit einer Löslichkeitsuntersuchung an magnetisch weichen Ferriten in Säuren, über die früher berichtet wurde<sup>1</sup>, haben wir mit einer Löslichkeitsuntersuchung von magnetisch harten Ferriten in Abhängigkeit von Zeit, Säurekonzentration und Temperatur, am Beispiel von hexagonal kristallisierendem Bariumferrit  $\text{BaO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ , begonnen.

Das Bariumferrit wurde nach der klassischen Methode einer Oxidsinterung hergestellt. Ein der Verbindung  $\text{BaO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$  entsprechendes stöchiometrisches Gemisch von BaO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Achatmörser wurde gut gemahlen und anschließend einer Vorglühhung bei 700° C, 12 Stunden lang, unterworfen. Nach nochmaligem Zerreiben im Mörser wurden aus dem Pulver Tabletten mit 2 g Gewicht gepreßt (4 t/cm<sup>2</sup>, 5 min). Die Tabletten wurden bei 1200° C 4 Stunden geglüht und nachher auf Glasgabeln in Spülbehälter mit 500 ml Salpetersäure bestimmter Konzentration gebracht. Die so vorbereiteten Prüfstücke wurden in Trockenkammern von 40 und 30° C gestellt. In bestimmten (in den Tabellen angegebenen) Zeitabständen wurden nach genauer Durchmischung der Lösung Proben von je 20 ml, zwecks Bestimmung des Fe<sup>3+</sup> und Ba<sup>2+</sup>-Gehaltes, entnommen.

Vor der Bariumbestimmung wurde die Probe bis zur Trockne abgedampft, um den störenden Einfluß der Nitrate zu beseitigen. Nach dem Abdampfen

<sup>1</sup> W. Wolski, K. Kasprzak und U. Politańska, Przem. Chem. **9**, 481 (1965).

wurde die Probe in verd. HCl gelöst, das  $\text{Fe}^{3+}$  durch Zusatz von Triäthanolamin maskiert, Dinatriumversenat ( $\text{EDTA}$ )<sup>2</sup> zugesetzt, und das  $\text{Ba}^{2+}$  durch Rücktitration bestimmt (Indikator: Phthaleinkomplexon mit Naphtholgrün B).

Das Eisen wurde in der Lösung durch Titration mit  $\text{EDTA}$  gegen Sulfo-salicylsäure bestimmt<sup>3</sup>.

Die Auflösung des Bariumferrits wurde mit 3-, 5-, 6- und 8*n*- $\text{HNO}_3$  untersucht. Bei Zimmertemp. ging der Lösungsprozeß zu langsam vor sich (nach 100 Stdn. in 5*n*- $\text{HNO}_3$  konnten  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  noch nicht bestimmt werden). Einen ähnlich langsamen Verlauf zeigte die Auflösung bei 30° C. Wir beschränkten uns deshalb auf Sammlung von Ergebnissen der Ferritauflösung bei 40° C.

Der Lösungsprozeß als Funktion der Zeit, der Salpetersäurekonzentration sowie des Molverhältnisses  $\text{BaO} : 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde in Tab. 1 angegeben. Aus ihr geht hervor, daß mit dem Anwachsen der Säurekonzentration die  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen schneller in Lösung gehen. So zum Beispiel konnte man nach 407 Stunden Lösezeit in 8*n*- $\text{HNO}_3$  2,43% Fe und 1,42% Ba nachweisen, wogegen in 3*n*- $\text{HNO}_3$  nach längerer Zeit (457 Stunden) nur 1,37% Fe und 0,63% Ba in die Lösung übergegangen sind (die Prozentwerte beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Ferrit-Tabletten). Man kann außerdem bemerken, daß die Auflösung des Ferrits in  $\text{HNO}_3$  allmählich verläuft, ziemlich langsam beginnt und noch nach 800 Stunden in 8*n*- $\text{HNO}_3$  weiter ansteigt.

In Tab. 1 sind auch die Molverhältnisse von BaO zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beachtenswert. Bei einer stöchiometrischen Auflösung des Bariumferrits müßten pro Mol BaO sechs Mole  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Lösung gehen; dies ist aber nicht der Fall, das Eisen löst sich gegenüber dem Barium zu langsam auf. In allen Fällen verbessert sich mit der Zeit das Molverhältnis  $\text{BaO} : 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ , jedoch sehr langsam, und trotz langer Lösezeit erreicht man nicht die erwarteten Resultate: Nach 887 Stunden (in 8*n*- $\text{HNO}_3$ ) beträgt das Molverhältnis von BaO zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,98 : 6.

Um die Bedingungen einer schnelleren und stöchiometrischen Auflösung des Bariumferrits ausfindig zu machen, wurden der Salpetersäure kleine Mengen Salzsäure derselben Normalität hinzugefügt. Das Bariumferrit wurde mit Gemischen von 5*n*-HCl mit 5*n*- $\text{HNO}_3$  im Verhältnis 1 : 6, 1 : 9, 1 : 10, 1 : 12 und 1 : 14 behandelt. Tab. 2 zeigt, daß nun der Lösevorgang wesentlich besser verläuft, insbesondere bei den Verhältnissen 1 : 6 und 1 : 9 Mol, in welchen um das Vielfache größere Quantitäten Eisen in Lösung gehen als in reiner Salpetersäure. Zum Beispiel ging in 5*n*- $\text{HNO}_3$  nach 450 Stunden 2,01% Fe in Lösung, wogegen schon nach 372 Stunden in einem Gemisch von 5*n*-HCl mit 5*n*- $\text{HNO}_3$  im Verhältnis

<sup>2</sup> F. J. Welcher, „The analytical uses of ethylenediamine tetraacetic acid“; Warszawa 1963, S. 150.

<sup>3</sup> G. Schwarzenbach und A. Willi, Helv. Chim. Acta **34**, 528 (1951).

Tabelle 1. Fe- und Ba-Gehalt sowie Molverhältnis BaO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Lösungen, die durch Behandlung des Bariumferrits mit 3*n*-, 5*n*- und 8*n*-HNO<sub>3</sub> bei 40° C entstehen

Einwaage 1,9927 g Fe-Gehalt = 1,1740 g Ba-Gehalt = 0,2464 g			Einwaage 1,9990 g Fe-Gehalt = 1,1780 g Ba-Gehalt = 0,2470 g			Einwaage 1,9911 g Fe-Gehalt = 1,1720 g Ba-Gehalt = 0,2460 g		
3 <i>n</i> -HNO <sub>2</sub>			5 <i>n</i> -HNO <sub>3</sub>			8 <i>n</i> -HNO <sub>3</sub>		
Zeit, Stdtn.	Fe mg	Ba %	Zeit, Stdtn.	Fe mg	Ba %	Zeit, Stdtn.	Fe mg	Ba %
		BaO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			BaO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			BaO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
21	2,70	0,13	250	19,24	0,76	187	17,55	0,88
69	5,77	0,29	286	22,81	1,14	259	26,65	1,34
93	6,57	0,32	310	27,03	1,35	307	33,83	1,70
141	7,93	0,44	334	28,76	1,44	357	42,85	2,15
189	10,56	0,53	426	36,74	1,84	407	48,31	2,43
261	16,68	0,84	450	40,29	2,01	551	65,58	3,29
289	18,56	0,93	474	43,06	2,15	623	76,23	3,87
457	27,27	1,37	498	45,28	2,26	767	92,39	4,64
481	29,85	1,98	522	48,20	2,41	887	107,96	5,42
		2,13:6			2,05:6			2,34
		1,95:6			2,13:6			2,17
		1,90:6			2,22:6			2,18:6
		1,32:6			2,13:6			2,31:6
		2,13:6			2,27:6			2,72:6
		2,13:6			2,38:6			1,42
		2,13:6			2,80:6			24,00
		2,13:6			2,94:6			14,85
		2,13:6			3,29:6			9,91
		2,13:6			3,49:6			8,94



Tabelle 3. Fe- und Ba-Gehalt sowie Molverhältnis BaO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Lösung, die durch Behandlung des Bariumferrits mit einem HCl/HNO<sub>3</sub>-Gemisch 1:9 verschiedener Normalität (in jedem der drei Fälle war die Normalität beider Säuren die gleiche) bei 40°C entsteht

Gew. der Tabl. = 2,0157 g Fe-Gehalt = 1,1910 g Ba-Gehalt = 0,2491 g				Gew. der Tabl. = 1,9995 g Fe-Gehalt = 1,1780 g Ba-Gehalt = 0,2470 g				Gew. der Tabl. = 2,0268 g Fe-Gehalt = 1,1940 g Ba-Gehalt = 0,2479 g									
5n				6n				8n									
Zeit, Stdn.	Fe mg	%	Ba mg	%	BaO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zeit, Stdn.	Fe mg	%	Ba mg	%	BaO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zeit, Stdn.	Fe mg	%	Ba mg	%	BaO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
46	28,14	1,42	7,56	0,38	1,31:6	21	10,47	0,52	—	—	—	21	21,64	1,07	8,58	0,42	1,18:6
60	42,75	2,15	9,13	0,46	0,99:6	45	31,25	1,56	6,65	0,37	0,99:6	45	61,18	3,02	14,36	0,71	1,10:6
132	82,68	4,16	18,13	0,91	1,02:6	69	52,29	2,61	11,90	0,66	1,06:6	69	99,71	4,92	21,45	1,06	1,01:6
156	110,24	5,55	24,27	1,22	1,03:6	93	65,37	3,27	14,38	0,80	1,03:6	93	135,16	6,67	27,53	1,36	1,02:6
204	163,27	8,10	30,51	1,51	1,02:6	165	187,62	9,38	44,34	2,47	1,08:6	165	398,96	19,63	102,38	5,05	1,07:6
228	193,19	9,58	40,62	2,01	1,01:6												
348	291,58	14,47	65,24	3,24	1,04:6												
372	337,65	16,75	76,65	3,80	1,06:6												

1 : 9 16,75% Fe gelöst sind. Dasselbe gilt auch für das Barium, welches im Säuregemisch leichter in Lösung geht, allerdings nicht im selben Grade wie das Eisen. Der leichtere Lösevorgang beim Eisen im Säuregemisch trägt dazu bei, daß das Bariumferrit sich in gewissen Säuremischungen fast stöchiometrisch auflöst. Wie aus Tab. 2 ersichtlich, wurden die besten Ergebnisse einer stöchiometrischen Auflösung des Bariumferrits mit einem Gemisch von 5*n*-HCl und 5*n*-HNO<sub>3</sub> in Verhältnis 1 : 9 erhalten. Das Molverhältnis BaO : 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bleibt fast vom Anfang des Löseprozesses an mit großer Annäherung aufrechterhalten. Bei den übrigen Säureproportionen wird das Molverhältnis BaO : 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von annähernd 1 : 6 auch erreicht, jedoch nach längerer Zeit, bzw. es hält sich gewisse Zeit, um sich dann wieder zu verschlechtern. Bei den weiteren Untersuchungen wurde ebenfalls festgestellt, daß im Säuregemisch die Säurekonzentrationen, unter Beibehaltung derselben Proportion von HCl : HNO<sub>3</sub>, auf die Änderung der Molverhältnisse BaO : 6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ohne Einfluß sind (Tab. 3). Es wachsen nur die Prozentzahlen der Fe<sup>3+</sup>- und Ba<sup>2+</sup>-Ionen, welche in die Lösung proportional zu der Konzentrationssteigerung übergehen. Je stärkeres Säuregemisch also gebraucht wurde, um so schneller löste sich das Bariumferrit auf.

Tabelle 4. Fe- und Ba-Gehalt sowie Molverhältnis BaO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Lösung, die bei Behandlung des Bariumferrits mit einem Gemisch 5*n*-Säuren im Verhältnis HCl : HNO<sub>3</sub> wie 1 : 6 und 1 : 9 bei 30° C entsteht

Gew. der Tabl. = 1,9993 g Fe-Gehalt = 1,1780 g Ba-Gehalt = 0,2470 g						Gew. der Tabl. = 2,0072 g Fe-Gehalt = 1,1820 g Ba-Gehalt = 0,2479 g					
1 HCl : 6 HNO <sub>3</sub>						1 HCl : 9 HNO <sub>3</sub>					
Zeit, Stdn.	Fe		Ba		BaO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zeit, Stdn.	Fe		Ba		BaO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	mg	%	mg	%			mg	%	mg	%	
21	6,98	0,28	5,84	0,29	4,09 : 6	21	3,39	0,17	—	—	—
45	17,60	0,70	7,56	0,38	2,52 : 6	69	10,09	0,50	—	—	—
131	59,25	2,96	14,47	0,73	2,42 : 6	93	15,33	0,77	5,53	0,28	1,68 : 6
203	82,68	4,13	22,53	1,01	1,27 : 6	165	41,09	2,05	10,58	0,53	1,03 : 6
227	87,62	4,38	23,17	1,01	1,24 : 6	189	48,53	2,42	11,33	0,56	1,09 : 6
329	149,64	5,78	31,74	1,59	1,01 : 6	213	55,38	2,76	12,62	0,63	1,08 : 6

Es wurde auch die Löslichkeit in einem Säuregemisch bei 30° C untersucht (Tab. 4), und zwar für diejenigen zwei Säuregemische, die das Bariumferrit bei 40° C am besten lösen. Aus Tab. 4 geht hervor, daß bei tieferer Temperatur das Molverhältnis BaO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keinen wesentlichen Unterschied aufweist und daß die Menge der in Lösung gehenden Fe<sup>3+</sup>- und Ba<sup>2+</sup>-Ionen beträchtlich tiefer liegt als bei 40° C.

Zu den Ergebnissen dieser Arbeit, deren Ziel es war, optimale Bedingungen für eine stöchiometrische Auflösung des Bariumferrits festzulegen, kann zusammenfassend gesagt werden, daß sich dieses Ferrit — unter Beachtung aller durchgeführten Varianten — beinahe stöchiometrisch in einem Gemisch von HCl und HNO<sub>3</sub> im Verhältnis 1 : 9 auflöst, und zwar um so besser, je konzentrierter die Säuren und je höher die Temperatur des Prozesses gewählt worden waren. Es läßt sich leicht beweisen, daß die Auflösung des Bariumferrits im allgemeinen nicht leicht vor sich geht. Löst man nämlich eine Tablette unter den günstigsten Bedingungen (8*n*-HCl und 8*n*-HNO<sub>3</sub> bei 40 °C) mehr als 165 Stunden auf, so gehen von den in ihr enthaltenen 58,9% Fe und 12,2% Ba nur 19,6% Fe und 5,0% Ba in Lösung.