

Die Löslichkeit der Übergangphasen von Cadmiumferrit in Salpetersäure

Von

Włodzimierz Wolski und Urszula Politańska

Aus der Abteilung für Magnetochemie der Adam-Mickiewicz-Universität,
Poznań

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Februar 1970)

Es wurde die Löslichkeit in 2*n*-HNO₃ von durch Sinterung eines Gemisches von CdO mit Fe₂O₃ bei 500° C bis 1100° C erhaltenen Präparaten untersucht. Es wurde eine gänzliche Auflösung des Cadmiums nach kurzen Lösezeiten für 700° C Glüh-temperatur festgestellt. Oberhalb dieser Temperatur fällt der Cd²⁺-Gehalt der Lösung langsam ab. Das Fe³⁺ geht in Lösung aus bei 700 bis 900° C geblühten Präparaten. Oberhalb 900° C fällt sein Gehalt in der Lösung merklich ab. Röntgenographisch wurde ein fortschreitender Ferritisierungsprozeß, von 700° C beginnend, festgestellt. Oberhalb 950° C tritt eine Ferritphase auf.

Solubility of the Transition Phases of Cadmium Ferrite in Nitric Acid

Preparations, which were obtained by baking mixtures of CdO and Fe₂O₃ between 500 and 1100° C, were investigated in regard to their solubilities in 2*n*-HNO₃. Complete dissolution of Cd within short periods of time was observed for baking temperatures of 700° C. Above this temperature, the Cd²⁺-content of the solutions decreases slowly. Fe³⁺ dissolves out of preparations between 700 and 900° C. When heated above 900°, the Fe³⁺ content in solutions decreases. X-ray powder investigations showed a progressive process of ferrite formation, starting at 700°. Above 950°, a ferrite phase is formed.

Im Jahre 1934 untersuchte *Kittel*¹ die Phasen des Systems CdO—Fe₂O₃ mit magnetochemischen Methoden. Von Präparaten, die durch Sinterung von CdO mit Fe₂O₃ bei 150 bis 1000° C erhalten wurden, maß er die Suszeptibilität bei verschiedenen Stärken des Magnetfeldes. Es wurde nachgewiesen, daß sie bis 600° C fast unverändert blieb; bei einer Sinterungstemperatur von 700° C stieg sie stark an, bei 750° C erreichte sie einen hohen Maximalwert, der bei einem bei 800° C geblühten Prä-

¹ *H. Kittel*, Z. anorg. allgem. Chem. **221**, 49 (1934).

parat rapid abfiel. Bis 900° C war ein weiteres Abfallen der Suszeptibilität sichtbar bis zu einem Wert, der sich bei weiterem Temperaturanstieg nicht mehr wesentlich änderte.

Nachstehend unsere Untersuchungsergebnisse, die am selben System auf chemisch-analytischem und röntgenographischem Wege erhalten worden sind.

Zur Herstellung der Präparate wurden CdO und Fe₂O₃ im molaren Verhältnis 1 : 1, welches zur Entstehung des Cadmiumferrits notwendig ist, eingewogen. Nach dem Vermischen der Oxide und ihrem Verreiben im Achatmörser wurden 2 g-Tabletten gepreßt, die bei 500 bis 1100° C (in Abständen von je 50°) 10 Stdn. geglüht wurden.

Bei den Untersuchungen über die Löslichkeit dieser Präparate in Salpetersäure wurden konstante Bedingungen eingehalten, und zwar 2*n*-HNO₃ bei 20° C. Da aber bei diesem Vorgehen die aufgehängten Tabletten rasch zerfielen, wurde die Auflösung der Präparate in Pulverform vorgenommen: Die Tabletten wurden erneut zerrieben, Einwaagen von 0,2000 g in Bechergläsern mit 50 ml 2*n*-HNO₃ übergossen und bei 20° C bedeckt stengelassen. Nach einer bestimmten Zeit wurde der Inhalt des Becherglases gemischt und vom Pulverrückstand abfiltriert. In 10 ml des Filtrates wurde der Gehalt an Cd²⁺ und Fe³⁺ komplexometrisch bestimmt. Das Eisen wurde unmittelbar mit 0,01*m*-Dinatriumversenatlösung (*EDTA*) gegen Sulfosalicylsäure als Indikator bestimmt². Bei der Bestimmung stören beträchtliche Cd-Mengen nicht.

Das Cadmium wurde ebenfalls durch Titration mit *EDTA*-Lösung bestimmt³, wobei Fe³⁺ zweckmäßig zu Fe²⁺ reduziert und dann mit KCN maskiert wurde. Das gleichzeitig mitmaskierte Cd wurde mit Formaldehyd demaskiert und mit *EDTA*-Lösung titriert.

In den Abb. 1 und 2 sind die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen des Cd und des Fe in 2*n*-Salpetersäure zusammengestellt. Konstante Werte wurden bei den Präparaten ab Glühtemperatur 750° nach etwa 180 Stdn. erzielt. Aus bei 500, 550 und 600° C geglühten Mustern wurde das Cd schon nach 5 Stdn. gänzlich herausgelöst; kleine Eisenquantitäten beginnen nach 10 Stdn. zu erscheinen.

Nach Glühtemperaturen von 650, 700, 750 und 800° C geht das Cadmium auch vollkommen in Lösung, aber nach Zeiten, die proportional der Glühtemperatur länger sind. So für 650° C nach 24 Stdn., für 750° C nach 140 Stdn. und für ein bei 800° C geglühtes Präparat nach 200 Stdn. Der Eisengehalt der Lösung wächst bei diesen Präparaten ständig an und erreicht für ein bei 800° C geglühtes Präparat, nach langen Lösezeiten, über 50%. Ein so hoher Fe³⁺-Gehalt ist auch für ein bei 850° C geglühtes Präparat festzustellen, nach kurzen Lösezeiten ist er geringer (nach 48 Stdn. für Glühtemperatur 800° C = 21,7% Fe³⁺, für 850° C = 14,6% Fe³⁺).

² G. Schwarzenbach und A. Willi, Helv. Chim. Acta **34**, 528 (1951).

³ H. Flaschka und R. Püschel, Z. anal. Chem. **149**, 185 (1956).

Mit dem Ansteigen der Glühtemperatur im Bereich 850° bis 1100° C fällt der lösliche Anteil an Cadmium und Eisen ständig ab.

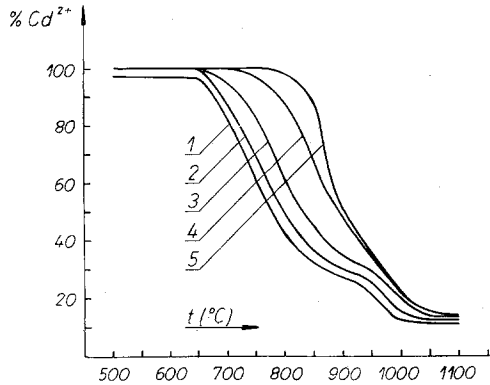


Abb. 1. Cd^{2+} -Gehalt in $2n\text{-HNO}_3$ -Lösung nach: 1 Stde. (Kurve 1), 10 Stdn. (Kurve 2), 48 Stdn. (Kurve 3), 120 Stdn. (Kurve 4), 180 Stdn. (Kurve 5). Auflösung des $\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Glühtemperatur des Präparates

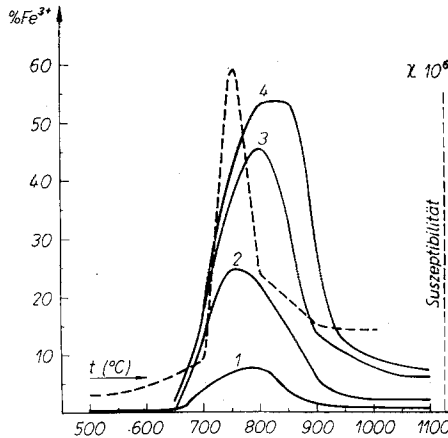


Abb. 2. Fe^{3+} -Gehalt in $2n\text{-HNO}_3$ -Lösung nach: 10 Stdn. (Kurve 1), 48 Stdn. (Kurve 2), 120 Stdn. (Kurve 3), 180 Stdn. (Kurve 4). Auflösung des $\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Glühtemperatur des Präparates. Strichlierte Linie: Suszeptibilität des Präparates nach Kittel

Für eine gegebene Glühtemperatur steigt mit der Lösezeit der Eisengehalt der Lösung sehr langsam. Der Cadmiumgehalt dagegen stabilisiert sich unter denselben Bedingungen oberhalb 160 Stdn. Auflösungsdauer, für Präparate mit Glühtemperaturen 850 , 900 und 950° C schon nach

72 Stdn. Nach 200stdg. HNO_3 -Behandlung eines bei 1100°C geglühten Präparates war in der Lösung noch 7,2% Fe^{3+} und 15,1% Cd^{2+} .

In keinem der Fälle gehen die Bestandteile des Präparates im molaren Verhältnis 1 : 1 in Lösung, wie es im Prinzip beim Cadmiumferrit zu erwarten wäre, also bei Präparaten, die bei den höchsten Temperaturen geglüht worden waren. Tatsächlich aber stabilisiert sich hier das Molverhältnis $\text{CdO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ wie etwa 2 : 1 nach 200 Stdn. der Auflösung. Die kleinsten Werte für das Molverhältnis beobachtet man nach langen Lösezeiten für bei 800 , 850 und 900°C geglühte Präparate (1,6 : 1, nach 180 Stdn.).

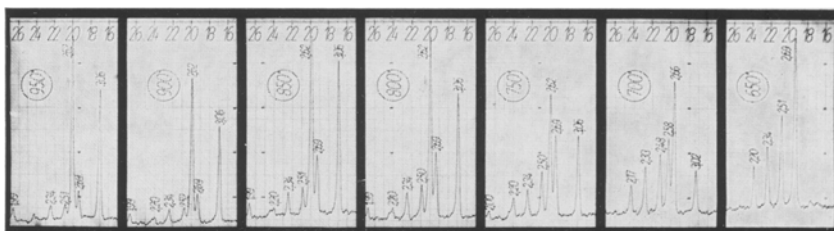


Abb. 3. Diffraktogramme eines Gemisches von $\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, geglüht bei 650 — 950°C

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, verlaufen die Kurven für die einzelnen Lösezeiten des Cd^{2+} bei Präparaten, die unterhalb 650°C oder oberhalb 1000°C geglüht worden waren, fast genau gleich. Zwischen 650 und 1000°C ist der Verlauf der Lösekurven mehr divergent, da in diesem Temperaturintervall während längerer Lösezeit der Cadmiumgehalt der Lösung steigt. Der graphische Verlauf der Eisenlöslichkeit ist unter denselben Bedingungen ein anderer. Während für die bei 650°C geglühten Präparate nur sehr geringe Fe^{3+} -Mengen in der Lösung nachgewiesen werden, und zwar unabhängig von den Lösezeiten, steigt schon bei einer Glühtemperatur von 700°C die Löslichkeit des Fe^{3+} beträchtlich an, und um so mehr, je längere Lösezeit angewandt wird. Im allgemeinen beobachtet man eine maximale Fe^{3+} -Löslichkeit bei Präparaten mit 750 bis 850°C Glühtemperatur. Oberhalb 850°C zeigen alle Kurven eine Tendenz zum Abfallen bis auf einen kleinen Konstantwert.

Es wurde auch eine Identifikation aller $\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Präparate mit der röntgendiffraktometrischen Methode durchgeführt (Abb. 3).

Die Diffraktogramme der bis 650°C geglühten Präparate sehen genauso aus wie das des nicht geglühten $\text{CdO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gemisches. Sie zeigen lediglich die von den Oxidphasen CdO bzw. Fe_2O_3 stammenden Maxima. Das Maximum für den Reflexionswinkel $19^\circ 24'$ entspricht einer Entfernung der Netzebenen im Fe_2O_3 $d = 2,69$ und in CdO $d = 2,70$ und stellt die stärkste Linie der Oxide dar.

Das Diffraktogramm eines bei 700° C geglühten Präparates zeigt bereits zwei Phasen, eine Oxidphase und eine Ferritphase. In Diffraktogrammen der bei 750° C und oberhalb geglühten Präparate beobachtet man mehr und mehr die von der Spinellphase stammenden Maxima, bei gleichzeitigem Schwinden der Maxima der Ausgangsphasen. Bei 750° C bilden sich die Linien des Cadmiumferrits 331 sowie 620, bei 900° C 222 und auf dem Diffraktogramm eines bei 1000° C geglühten Präparates sieht man schon eine vollkommen ausgebildete Ferritphase.

Bei Gegenüberstellung der Diffraktogramme mit den Ergebnissen der Löslichkeitsuntersuchungen finden wir eine Bestätigung der allmählichen Entstehung der Spinellphase des Cadmiumferrits für die einzelnen Glühtemperaturen des Oxidgemisches.

Die Ferritphase beginnt auf den Diffraktogrammen bei 700° C Glühtemperatur zu erscheinen. Hier auch wird ein deutliches Abfallen der Cd^{2+} -Löslichkeit vermerkt. Das Fe^{3+} dagegen beginnt ziemlich intensiv in Lösung zu gehen, auch für bei 800 und 850° C geglühte Präparate, deren Diffraktogramme ähnlich sind. Die Leichtigkeit, mit der das Fe^{3+} aus zwischen 700 und 900° C — also im Temperaturbereich eines Ferritisierungsprozesses — geglühten Präparaten in Lösung geht, kann durch eine Lockerung der Bindungen im Eisenoxidgitter im Moment der Ferritbildung gedeutet werden. Löslichkeitsuntersuchungen eines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hergestellt durch Glühung von $\alpha\text{-FeOOH}$ bei 900° C), aus dem das $\text{CdO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ präpariert wurde, zeigten seine Unlöslichkeit in $2n\text{-HNO}_3$ bei 20° C sogar nach 200 Stdn.

Ein bei 900° C geglühtes Präparat zeigt einen Löslichkeitsrückgang des Fe^{3+} ; dieser Rückgang ist noch stärker für Präparate mit Glühtemperaturen oberhalb 900° C. Dies hat seinen Grund in der weitgehend ausgebildeten Ferritphase eines bei 950° C geglühten Präparates und in der vollkommen ausgebildeten Ferritphase eines 1000°-Präparates.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen bezüglich der Bildung einer Ferritphase im Temperaturbereich 700—900° C stimmen mit den magnetischen Untersuchungen von *Kittel*¹ überein. Die ferromagnetischen Eigenschaften der bei den oben erwähnten Temperaturen geglühten Präparate können als vom γ -Eisenoxid, das durch CdO stabilisiert ist, herrührend gedeutet werden. Das γ -Eisenoxid entsteht durch Umwandlung des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Infolge einer fortschreitenden Ferritisierung bei höheren Temperaturen schwinden dessen Eigenschaften, was durch die Entstehung des normalen Cadmiumferrits begründet ist.