

Die Löslichkeit der Übergangphasen des Zinkferrits in Salpetersäure

Von

Włodzimierz Wolski und Urszula Politańska

Abteilung für Magnetochemie der Adam Mickiewicz-Universität, Poznań

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juli 1969)

Es wurde die Löslichkeit bei 20° C von durch Sinterung eines Gemisches von ZnO mit Fe₂O₃ bei 500° C bis 1100° C erhaltenen Präparaten in 2*n*-HNO₃ untersucht. Unter 600° gesinterte Präparate geben kein Fe³⁺ an die Lösung ab, dagegen leicht Zn²⁺. Bei Sintertemperaturen von 650 bis 950° C ist die Zinklöslichkeit noch ziemlich groß, aber fallend. Die Fe³⁺-Lösbarkeit wächst stark bei Temperaturen bis 850° C und ist noch bei 900° C erheblich. Oberhalb 950° C Sintertemperatur fällt der Fe³⁺- und der Zn²⁺-Gehalt stark ab. Röntgenographisch wurde der Ferritisierungsprozeß im Bereich von 650 bis 950° C bestätigt. Oberhalb 1000° C tritt ein vollkommen ausgebildetes Zinkferrit auf.

The Solubility of Transition Phases of Zinc Ferrites in HNO₃

The solubility in 2*n*-HNO₃ of the products of baking a mixture of ZnO and Fe₂O₃ between 500° and 1100° C was investigated. From the products of baking up to 600° C, Fe³⁺ does not dissolve, while Zn²⁺ dissolves easily. In products of sintering between 650° to 950° C the solubility of Zn²⁺ is still large, yet decreasing. The content of the solution on Fe³⁺ increases very strongly for temperatures up to 850° C and is appreciable even at 900° C. Above 950° C sintering temperature, the Fe³⁺ and Zn²⁺ content of the solution drops very strongly. The formation of ferrites in the range of 650° to 950° C was confirmed by X-ray powder methods. Above 1000° C fully developed zinc ferrite is found.

Über die Löslichkeit von Ferriten in Säuren gibt es nur wenig Angaben, zumal Veröffentlichungen aus der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts die

Unlöslichkeit des Zinkferrits in mittelmäßig konzentrierten Säuren bestätigen^{1, 2, 3}.

In den letzten 10 Jahren erschien eine Reihe von Abhandlungen japanischer Autoren über die Löslichkeit des Zinkferrits im Zusammenhang mit seiner Entstehung während der Zinkproduktion auf elektrolytischem Wege^{4, 5}. Zu derselben Zeit haben auch wir die Löslichkeit des Zinkferrits in Salpetersäure und Salzsäure⁶ untersucht.

In der vorliegenden Arbeit beschäftigen wir uns mit der Löslichkeit von Übergangsphasen des Zinkferrits in Salpetersäure. Die Ergebnisse geben Einblick nicht nur in die Kinetik des Lösungsvorganges entstandener Phasen, sondern auch — zusammen mit den Ergebnissen röntgenographischer Analysen — in die Etappen der Entstehung einer Ferritphase in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur des Ausgangsgemisches von Oxiden.

Schon aus den Arbeiten von *Hedvall*⁷ und *Hüttig*^{8, 9} geht hervor, daß die Bildung des Zinkferrits eine Reihe von Übergangsphasen durchläuft. Sie untersuchten Reaktionen zwischen festen Körpern mit besonderer Berücksichtigung der Diffusion.

Im experimentellen Teil unserer Arbeit haben wir zunächst Präparate aus Zinkoxid, ZnO, und Eisenoxid, α -Fe₂O₃, hergestellt. Die Oxide wurden im stöchiometrischen Verhältnis (1 Mol ZnO : 1 Mol Fe₂O₃), welches der Bildung des Ferrits ZnFe₂O₄ entspricht, gemischt, im Achatmörser zerrieben und zu Pastillen von je 2 g verpreßt. Die Pastillen wurden 10 Stdn. bei 500, 550, 600° usw. in Intervallen zu je 50 bis 1100° C gesintert und mit einer Geschwindigkeit von 50° pro Stunde abgekühlt. Darauf folgte die Untersuchung der Löslichkeit der erhaltenen Präparate.

Es wurden konstante Bedingungen für den Lösungsprozeß eingehalten, und zwar „Zimmertemperatur“ (20° C) und 2*n*-HNO₃. Da die Pastillen nach dem Aufhängen in der Säure in kurzer Zeit zerfielen, ging man zu einer Auflösung der Präparate in Pulverform über. Die bei den entsprechenden Temperaturen gesinterten Pastillen wurden gepulvert, als 0,2000 g Portionen abgewogen und in Bechergläsern mit 50 ml 2*n*-HNO₃ übergossen. Nach einer bestimmten Zeit (Tab. 1) wurde der Inhalt des Becherglases genau ausge mischt und in Fläschchen vom Pulverrest abfiltriert.

¹ A. E. Wiggings und R. B. Caples, Engng. Min. J. **128**, 320 (1929).

² C. Swarts und E. C. Kraushopf, Trans. Amer. Inst. Min. Met. **76**, 481 (1928).

³ J. Guillissen und P. Rysselberghe, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **59**, 101 (1931).

⁴ K. Nii und Y. Hisamatsu, Trans. NRJM **8**, 183 (1966).

⁵ K. Nii und Y. Hisamatsu, Trans. NRJM **8**, 193 (1966).

⁶ W. Wolski, K. Kasprzak und U. Politańska, Przem. Chem. **44**, 481 (1965).

⁷ J. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig 1938.

⁸ G. F. Hüttig, Hb. d. Katalyse, Vol. VI, Wien, S. 318 (1943).

⁹ G. F. Hüttig, D. Zinker und H. Kittel, Z. Elektrochem. **40**, 306 (1934).

Tabelle 1. Gehalt an Zn^{2+} und Fe^{3+} der $2n$ - HNO_3 -Lösung in Abhängigkeit von der Lösezeit bei $20^\circ C$ von bei verschiedenen Temperaturen geglühtem $ZnO - Fe_2O_3$

Sinter- temp., $^\circ C$	Löseprozeß, Dauer in Stdn.	Zn^{2+}		Fe^{3+}		Verhältnis $\frac{ZnO}{Fe_2O_3}$
		g	%	g	%	
500	1	0,0531	98,3	—	—	—
	3	0,0543	100,0	—	—	—
550	1	0,0530	98,2	—	—	—
	3	0,0543	100,0	—	—	—
600	1	0,0506	93,7	—	—	—
	5	0,0510	94,2	—	—	—
	10	0,0510	94,2	0,0008	0,7	123,1 : 1
650	1	0,0379	70,1	—	—	—
	5	0,0383	70,8	—	—	—
	10	0,0383	70,8	0,0012	1,4	53,6 : 1
	24	0,0394	72,9	0,0028	3,0	23,4 : 1
	48	0,0397	73,5	0,0046	4,9	14,3 : 1
	90	0,0420	77,7	0,0053	5,6	13,1 : 1
	114	0,0429	79,3	0,0068	7,3	10,5 : 1
	120	0,0430	79,7	0,0073	7,8	9,8 : 1
	140	0,0432	79,9	0,0080	8,9	9,0 : 1
	178	0,0432	79,9	0,0080	8,9	9,0 : 1
700	1	0,0239	44,1	—	—	—
	5	0,0239	44,1	—	—	—
	10	0,0239	44,1	0,0011	1,1	35,5 : 1
	24	0,0252	46,5	0,0036	3,9	10,1 : 1
	48	0,0281	52,0	0,0050	5,4	9,3 : 1
	72	0,0283	52,3	0,0067	7,2	7,0 : 1
	100	0,0286	52,9	0,0096	10,3	4,9 : 1
	120	0,0295	54,6	0,0117	12,0	4,2 : 1
	140	0,0304	56,2	0,0123	13,1	4,1 : 1
	166	0,0314	58,1	0,0125	13,5	4,1 : 1
178	0,0314	58,1	0,0128	13,8	4,1 : 1	
750	1	0,0199	36,9	—	—	—
	3	0,0201	37,1	—	—	—
	24	0,0216	39,9	0,0031	3,3	11,7 : 1
	48	0,0252	46,5	0,0067	7,2	6,2 : 1
	72	0,0252	46,5	0,0075	8,7	5,7 : 1
	100	0,0252	46,5	0,0096	10,4	4,3 : 1
	120	0,0271	50,2	0,0117	12,2	3,8 : 1
	140	0,0277	51,2	0,0128	13,8	3,5 : 1
	166	0,0281	52,0	0,0134	14,5	3,5 : 1
	178	0,0283	52,3	0,0139	15,0	3,4 : 1

Fortsetzung (Tabelle 1)

Sinter- temp., °C	Löseprozeß, Dauer in Stdn.	Zn ²⁺		Fe ³⁺		Verhältnis ZnO
		g	%	g	%	Fe ₂ O ₃
800	1	0,0198	36,7	—	—	—
	10	0,0207	38,3	—	—	—
	24	0,0221	40,8	0,0028	3,0	13,5 : 1
	48	0,0222	41,0	0,0050	5,4	7,3 : 1
	72	0,0229	42,3	0,0074	8,6	5,1 : 1
	100	0,0241	44,5	0,0089	9,6	4,4 : 1
	120	0,0255	47,2	0,0101	10,8	4,2 : 1
	140	0,0275	50,8	0,0128	13,8	3,5 : 1
	178	0,0281	52,0	0,0148	15,9	3,1 : 1
	200	0,0281	52,0	0,0153	16,5	3,1 : 1
850	1	0,0146	27,1	—	—	—
	24	0,0167	30,8	0,0025	2,7	11,1 : 1
	72	0,0186	34,4	0,0060	6,4	5,1 : 1
	100	0,0191	35,6	0,0073	7,8	4,3 : 1
	120	0,0207	38,3	0,0092	9,9	3,7 : 1
	140	0,0212	39,3	0,0123	13,1	2,9 : 1
	166	0,0229	42,4	0,0134	14,5	2,8 : 1
	178	0,0237	43,9	0,0139	15,0	2,8 : 1
	200	0,0237	43,9	0,0145	15,6	2,7 : 1
	900	1	0,0147	27,1	—	—
10		0,0154	28,4	0,0011	1,1	22,5 : 1
24		0,0159	29,1	0,0025	2,7	10,4 : 1
48		0,0168	31,1	0,0042	4,5	6,6 : 1
72		0,0177	32,6	0,0061	6,6	4,7 : 1
100		0,0181	33,5	0,0073	7,8	4,1 : 1
120		0,0196	36,5	0,0084	9,0	3,9 : 1
140		0,0211	39,0	0,0100	10,8	3,5 : 1
178		0,0219	40,5	0,0131	14,1	2,7 : 1
200		0,0219	40,5	0,0139	15,0	2,6 : 1
950	1	0,0104	18,9	—	—	—
	10	0,0105	19,3	0,0007	0,8	25,4 : 1
	24	0,0106	19,6	0,0019	2,0	9,2 : 1
	48	0,0113	20,8	0,0022	2,4	8,5 : 1
	72	0,0114	21,1	0,0036	3,9	5,3 : 1
	100	0,0119	22,0	0,0040	4,3	4,9 : 1
	120	0,0131	24,3	0,0057	6,1	4,0 : 1
	140	0,0136	25,1	0,0072	7,8	2,7 : 1
	178	0,0139	25,7	0,0087	9,2	2,5 : 1
	200	0,0139	25,7	0,0087	9,2	2,5 : 1
1000	1	0,0052	9,6	—	—	—
	48	0,0056	10,2	0,0002	0,3	33,6 : 1
	72	0,0057	10,5	0,0008	0,9	11,6 : 1
	100	0,0057	10,5	0,0011	1,2	8,7 : 1
	120	0,0057	10,5	0,0014	1,5	6,9 : 1

Fortsetzung (Tabelle 1)

Sinter- temp., °C	Löseprozeß, Dauer in Stdn.	Zn ²⁺		Fe ³⁺		Verhältnis ZnO Fe ₂ O ₃
		g	%	g	%	
1050	1	0,0039	7,2	—	—	—
	48	0,0041	7,5	—	—	—
	72	0,0042	7,8	0,0006	0,7	10,3 : 1
	120	0,0042	7,8	0,0007	0,8	10,3 : 1
1100	1	0,0019	3,6	—	—	—
	48	0,0026	4,8	—	—	—
	72	0,0026	4,8	0,0004	0,4	10,6 : 1
	100	0,0026	4,8	0,0005	0,6	8,0 : 1
	120	0,0026	4,8	0,0005	0,6	8,0 : 1

Probe = 0,2000 g

Zn²⁺-Gehalt = 0,0543 g = 100% Zn²⁺Fe³⁺-Gehalt = 0,0926 g = 100% Fe³⁺

In einem Aliquot (10 ml) des Filtrates wurde der Gehalt an Zn²⁺ und Fe³⁺ komplexometrisch bestimmt. Für die Zinkbestimmung wurde das Dinatriumversenat (*EDTA*)¹⁰ verwendet. Das Eisen wurde nach Reduktion (mit Ascorbinsäure) zu Fe²⁺ durch KCN maskiert. Die Demaskierung des Zinks erfolgte mit 10proz. Formaldehydlösung, seine quantitative Bestimmung gegen Eriochromschwarz T. Das dreiwertige Eisen wurde direkt mit *EDTA*-Lösung gegen Sulfosalicylsäure titriert¹¹.

Zn²⁺-Bestimmung

Zu der untersuchten Lösung wurde nach ihrer Neutralisation mit 2*n*-NaOH Ascorbinsäure bis zur Entfärbung zugegeben, dann mit 12proz. NH₃ bis zum Auftreten der Dunkelfärbung neutralisiert. Je nach dem Eisengehalt wurde etwa 1 g KCN zugegeben, wodurch der pH-Wert der Lösung stark ansteigt und die Lösung sich langsam zum Sieden erhitzt (Farbumschlag in Hellgelb). Nach Abkühlung auf Zimmertemp. wurde mit bidestill. Wasser auf etwa 150 ml verdünnt und Eriochromschwarz T (mit NaCl im Verhältnis 1 : 200 verrieben) zugegeben. Die blaue Lösung wurde mit 10—15 ml Ammoniumpuffer (pH = 10) versetzt und 10proz. Formaldehydlösung bis zum Farbumschlag in Hellrot eingetropft. Das aus dem Komplex freigemachte Zn²⁺ wird mit 0,01*m*-*EDTA*-Lösung bis zum Farbumschlag in Blauviolett titriert. Die Titration wird als beendet angesehen, wenn nach weiterer Zugabe von Formaldehydlösung keine Rotfärbung mehr auftritt. Ein Überschuß des Formaldehyds ist zu vermeiden, da sonst das Eisen aus dem Cyanokomplex frei werden könnte. 1 ml 0,01*m*-*EDTA* entspricht 0,6538 mg Zn²⁺.

Da Ca und Mg stören, muß bidestilliertes Wasser sowohl zur Herstellung der Reagentien wie auch zur Titration zu verwendet werden.

Fe³⁺-Bestimmung

Die optimale Konzentration des Fe³⁺ für die Titration beträgt 0,01 Mol/l. Die zu untersuchende Lösung wird mit einem Acetatpuffer auf pH = 2—3

¹⁰ H. Flaschka und R. Püschel, Z. anal. Chem. **149**, 185 (1956).

¹¹ G. Schwarzenbach und A. Willi, Helv. Chim. Acta **34**, 528 (1951).

gebracht und pro 100 ml Lösung etwa 2 ml 2proz. Sulfosalicylsäure zugesetzt. Das Ganze wird auf 40 bis 50° C erwärmt und sofort mit 0,01*m*-EDTA-Lösung bis zum Verschwinden der roten Färbung titriert. Bei der Titration stört sogar ein beträchtlicher Zinkgehalt nicht. 1 ml 0,01*m*-EDTA entspricht 0,5585 mg Fe³⁺.

Die gefundenen Werte für Zn²⁺ und Fe³⁺ wurden in Tab. 1 zusammengestellt. Der Gehalt der Lösung an den Kationen ist dort in Prozenten des Kationengehaltes in der Einwaage angegeben.

Wie ersichtlich, wächst der Zinkgehalt der Lösung mit der Lösungszeit, unabhängig von der Sintertemperatur und wird nach gewisser Zeit konstant. Für jede Sintertemperatur ist jedoch der Lösungsverlauf des Präparates ein anderer. In der Mehrzahl der Fälle geht ein beträchtlicher Anteil des Zinks schon in den ersten Stunden in Lösung; der weitere Lösungsprozeß verläuft langsamer.

Bei Sintertemperaturen 500, 550 und 600° C geht schon in den ersten 1 bis 3 Stdn. das ganze oder fast das ganze Zink in Lösung, aber kein Eisen.

Nach Sintern bei 650 bis 950° C dauert die Auflösung länger. Bei einer Sintertemperatur von 650° C geht ein noch verhältnismäßig großer Prozentsatz des Zinks in Lösung und erreicht nach 140 Stdn. mit 79,9% den Endwert. Schon nach 10stdg. Lösevorgang beginnt in der Lösung Fe³⁺ aufzutreten (wie übrigens auch bei 600° C Sintertemperatur). Das Eisen löst sich am stärksten bei Präparaten, die bei 700—900° C gesintert wurden. Nach 24 Stdn. hat das Präparat mit 700° C Glühtemperatur mehr Fe abgegeben als alle anderen (3,9% Fe³⁺), nach längeren Zeiten (178 Stdn.) das 800° C-Präparat (15,9%). Von 850° C Sintertemperatur aufwärts nimmt in der Lösung sowohl der Gehalt an Fe³⁺ wie auch an Zn²⁺ ständig ab; für Präparate mit der Sintertemperatur 1100° C wurden nach 24 Stdn. 4,8% Zn²⁺ in der Lösung festgestellt und dieser Wert blieb konstant sogar nach 120 Stdn. Der Eisengehalt war bei diesem Präparat nach einer Lösezeit von 100 Stdn. 0,6%; bis 72 Stdn. war überhaupt kein Eisen gelöst worden.

Die von gesinterten ZnO · Fe₂O₃-Präparaten abgegebenen Zink- und Fe-Mengen (nach 24 und 120 Stdn.) in Abhängigkeit von der Sintertemperatur der Präparate sind auch in Abb. 1 und 2 dargestellt.

Auf Abb. 1 ist der Verlauf der beiden Lösekurven des Zinks ähnlich, wobei für Temperaturen 650—950° C der Zn²⁺-Gehalt in 2*n*-HNO₃ nach längerer Zeit größer ist (Kurve 2). Man beobachtet eine ständige Abnahme des Zn²⁺-Gehaltes in der Lösung, besonders stark für Sintertemperaturen 600—700° C. Unter denselben Bedingungen verlaufen die Lösekurven des Eisens (Abb. 2) anders. Während noch bei einer Sintertemp. von 600° C nur unbedeutende Quantitäten an Fe³⁺ in Lösung gehen, tritt bei 700° C ein gewaltiger Sprung der Kurve ein zu maximalen Fe³⁺-Konzentrationen, und zwar sowohl nach 24 Stdn. (Kurve 1) wie nach 120 Stdn. (Kurve 2), wobei Kurve 2 noch bei 750° C eine leicht steigende Tendenz zeigt. Oberhalb 900° C sinken die Löslichkeitskurven des Eisens rapid ab, besonders auffallend bei längeren Lösezeiten (Kurve 2).

Erwähnenswert ist auch, daß in keinem der untersuchten Fälle einer Auflösung der Präparate in 2*n*-HNO₃, ein Molverhältnis ZnO : Fe₂O₃ wie 1 : 1, welches bei einer stöchiometrischen Auflösung des Ferrits zu erwarten wäre, gefunden worden ist (allerdings dürften wir es nur bei den

bei hohen Temperaturen gesinterten Präparaten wirklich mit Ferriten zu tun haben). Das Molverhältnis $\text{ZnO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ verbessert sich zwar mit der

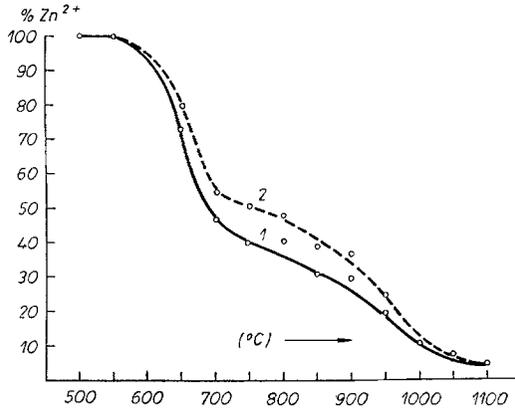


Abb. 1. Zn^{2+} -Gehalt in $2n\text{-HNO}_3$ -Lösung nach 24 Stdn. (Kurve 1) und nach 120 Stdn. (Kurve 2). Auflösung des $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Glühtemperatur des Präparates

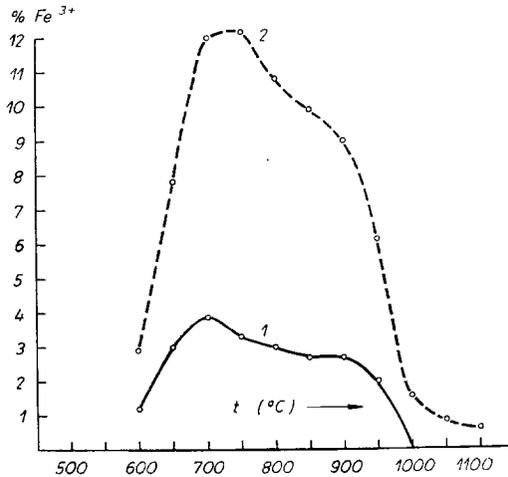


Abb. 2. Fe^{3+} -Gehalt in $2n\text{-HNO}_3$ -Lösung nach 24 Stdn. (Kurve 1) und nach 120 Stdn. (Kurve 2). Auflösung des $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ in Abhängigkeit von der Glühtemperatur des Präparates

Lösezeit ständig, erreicht aber im günstigsten Fall (bei einem bei 950°C geglähten Präparat) den Wert 2,5 : 1, und zwar nach 178 Stdn. Lösezeit.

Parallel mit der Untersuchung der Löslichkeit von $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Präparaten wurde ihre kristalline Struktur (mittels Röntgenpulverdiagrammen) geprüft. Analysiert wurden alle geglähten Präparate sowie das Aus-

gangsgemisch der nicht gesinterten Oxide ZnO und Fe_2O_3 . In Abb. 3 werden die meist charakteristischen Diffraktogramme gezeigt, als Vertreter der einzelnen Etappen von Übergangsphasen des Zinkferrits.

Die Diffraktogramme wurden ausgeführt mit dem Röntgenapparat TUR-M-61 bei 25 kV und 19 mA mit Co-Lampe und Fe-Filter. Dieser Apparat ist mit einem horizontalen Goniometer mit einem Geiger—Müller-Zähler,

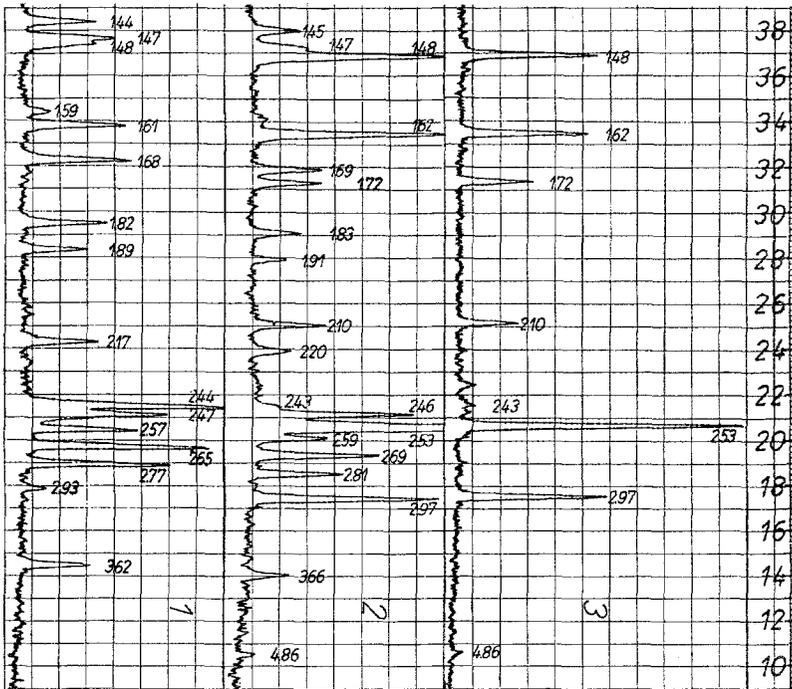


Abb. 3. Diffraktogramme eines Gemisches von $ZnO \cdot Fe_2O_3$, gegläht bei: 1 = 600° C, 2 = 700° C, 3 = 1100° C

1,25 kV Arbeitsspannung, ausgerüstet. Der Geiger—Müller-Zähler ist verbunden mit einer Impulzzählinheit und linearem Registriergerät mit Winkelmarkierung in Stufen von 0,25°.

Die Probe in Pulverform wird auf der Oberfläche eines Kunststoffplättchens aufgetragen und mit so hohem Druck verpreßt, daß die Probe in vertikaler Position hält. Die Verschiebungsgeschwindigkeit des G.—M.-Zählers betrug 1°/Min., die Spalthöhe 6 mm, die Spaltbreite 1,5; 4,4; 1,5 mm. Der angewendete Meßbereich war $60 \cdot 10^3$ Impulse/Min., die Verschiebung des Registrierbandes 600 mm/Stde. Die berechneten Entfernungen der Netzebenen d und die Konstanten der Elementarzelle des Zinkferrits und des Gemisches von ZnO und Fe_2O_3 sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Diffraktogramme von Oxidgemischen ($ZnO + Fe_2O_3$), welche bei 500 und 550° C gegläht waren, zeigen lediglich Maxima, die vom Zink-

oxid und Eisenoxid herrühren. Das bei 600° C geglühte Präparat zeigt ein Diffraktogramm (Abb. 3, Diff. 1), das sich von den übrigen nur durch das Auftreten des ersten Maximums unterscheidet. Dieses ist für das Zinkferrit charakteristisch und kommt von der noch nicht ganz ausgebildeten Netzebene (220).

Bei Präparaten mit 650° C Sintertemperatur tritt die Ferritphase deutlich in Erscheinung, wobei noch nicht alle Maxima auftreten. Bei 700° C-Präparaten erscheinen die Maxima der Netzebenen (111), (222), (620). Präparate mit 700 bis 950° C Sintertemperatur geben sehr ähnliche Diffraktogramme mit dem Unterschied, daß bei höherer Temperatur die für die Ferritphase charakteristischen Maxima ansteigen bei gleichzeitiger Abnahme der Maxima der Oxidphasen. Bei 950° C beginnen die Maxima der Oxidphasen zu verschwinden. Auf dem Diffraktogramm eines bei 700° C geglühten Präparates (Abb. 3, Diff. 2) sieht man schon alle Maxima einer Zinkferritphase neben einem großen Restbestand der Oxidphase. Das Diffraktogramm 9 eines bei 1000° C geglühten Präparates zeigt noch einige Maxima des Fe_2O_3 und ZnO , das bei 1050° C geglühte Präparat nur noch zwei Maxima von ZnO ($d = 2,81$ und $d = 2,46$). Das Diffraktogramm 3 eines bei 1100° C gesinterten Präparates zeigt nur noch eine Ferritphase.

Eine zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse zeigt, daß die Resultate der Röntgenanalyse mit den Resultaten der Auflösung von Übergangsphasen übereinstimmen. Dies ist ein überzeugender Beweis für ein — von 600° C beginnendes — schrittweises, kontinuierliches Anwachsen der Ferritphase im Prozeß der Ferritbildung durch Oxidsinterung.

Das in $2n\text{-HNO}_3$ leicht lösliche ZnO geht in Lösung noch vor dem Auftreten der Ferritphase, d. h. bei Präparaten, die bis 600—650° C gesintert wurden. Für 650—950° wird auf den Diffraktogrammen ein fortschreitender Ferritisierungsprozeß bemerkbar; die Zinklöslichkeit sinkt ab, obwohl noch immer nennenswerte Zinkmengen in Lösung gehen. Bemerkenswert dagegen ist die große Löslichkeit des Eisens bei Präparaten, die bei 650—950° geglüht worden waren. Dies kann gedeutet werden durch eine Lockerung der Bindungen im Fe_2O_3 -Netz bei Temperaturen, die Ferritbildung bewirken. Aus gleichzeitig durchgeführten Untersuchungen der Löslichkeit von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in $2n\text{-HNO}_3$ bei 20° C, und zwar des Präparates, das zur Herstellung des Ferrits benutzt und das durch Glühen von $\alpha\text{-FeOOH}$ bei 900° C erhalten wurde, geht nämlich hervor, daß sogar nach 200 Std. kein Eisen in Lösung ging. Aus dem bei 1100° C geglühten Präparat, dessen Diffraktogramm (Diff. 34) reines Zinkferrit nachweist, gingen nur minimale Menge Zn^{2+} und Fe^{3+} in Lösung, wobei schwer zu sagen ist, ob sie vom Zinkferrit stammen oder von Oxiden, die so geringe Beimengungen sind, daß sie röntgenographisch nicht erfaßt wurden.