

## Löslichkeit von Nickelferrit in Säuren

Von

**Irena Okońska-Kozłowska\***

Aus dem Institut für Physik der Schlesischen Universität in Katowice

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Dezember 1971)

*Solubility of Nickel Ferrite in Acids*

The kinetics of the dissolution of nickel ferrite in acids (HCl, HNO<sub>3</sub>) was studied. The kinetic equation of the  $\frac{dx}{dt} = s_0k(1-x)^3$  type was derived on the base of the experimental results obtained, and the dissolution rate constants  $K$  and  $k$  are calculated.

Die Löslichkeitskinetik des Nickelferrits in Säuren (HCl, HNO<sub>3</sub>) wurde untersucht. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurde die lösungskinetische Gleichung  $\frac{dx}{dt} = s_0k(1-x)^3$  abgeleitet und die Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten  $K$  und  $k$  berechnet.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß die Löslichkeit des Zinkferrits in Säuren nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot s_0 (1 - x)^3$$

$x$  = gelöster Anteil,  $t$  = Zeit,  $s_0$  = spezifische Anfangsoberfläche (m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>),  $K$  = Geschwindigkeitskonstante der Auflösung

verläuft.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde die Anwendbarkeit dieser Gleichung für die Löslichkeit des Nickelferrits geprüft.

### Experimenteller Teil

Die NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Präparate wurden nach der keramischen Methode erhalten. NiO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden gepulvert, vermischt und anschließend bei 1200 °C

\* I. Okońska-Kozłowska, Teil einer Dissertation, Poznań 1969.

gesintert. Die Identifizierung der Präparate erfolgte röntgenographisch mit Hilfe der Methode von *Debye—Scherrer*. Es wurde nur die Spinellphase beobachtet.

Nickel wurde (neben mit Seignettesalz maskiertem Eisen) kolorimetrisch mit Dimethylglyoxim bei  $\text{pH} = 8$  bestimmt<sup>2</sup>. Die Extinktionsmessung erfolgte mit einem Spektalkolorimeter Typ „Spekol“ (Jena).

Eisen wurde mit 0,01M-Dinatriumversenatlösung (*EDTA*) gegen Sulfo-salicylsäure als Indikator bestimmt. Beträchtlicher Ni-Gehalt störte die Bestimmung bei  $\text{pH} = 1-2$  nicht.

Die nach der BET-Methode mit Adsorptionsthermen des Kryptons ermittelte spezifische Oberfläche für  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  betrug  $0,67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Vor der

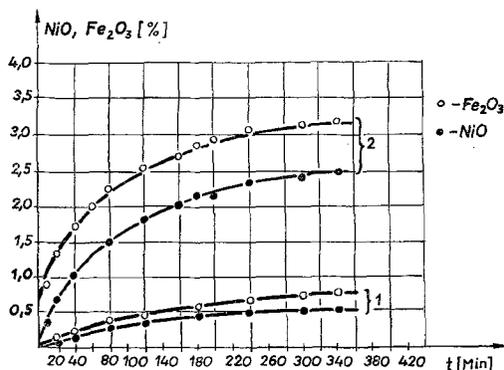


Abb. 1. Die Löslichkeit des  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  in 1,5N- $\text{HNO}_3$ , 40 °C; 2,12N- $\text{HNO}_3$ , 80 °C

Untersuchung der Löslichkeit wurden die Präparate im Achatmörser verrieben und nachher gesiebt, um eine gleichmäßige Korngröße von 0,06 mm zu erhalten.

Die Löslichkeit des  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  wurde in einem Dreihalskolben (mit Thermometer und Mischer ausgerüstet) durchgeführt. Vor der Messung wurde der Kolben mit 500 ml Säure von bekannter Konzentration gefüllt und im Ultrathermostat auf konstante Temperatur erwärmt. Nachher wurde der Mischer eingeschaltet und die genau eingewogene Probe hineingeschüttet. In bestimmten Zeitabständen wurden 1—3 ml zur Analyse entnommen.

### Meßergebnisse

Die Löslichkeitsmessungen des Nickelferrits wurden in Salpetersäure, Salzsäure und Gemischen dieser Säuren bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Es wurde nachgewiesen, daß nicht bei allen Säurekonzentrationen die Bestandteile des Präparates im molaren Verhältnis 1 : 1 in Lösung gehen, wie es zu erwarten wäre.

In Abb. 1 sind die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchung des Nickelferrits in 5N-(40 °C)- und 12N-(80 °C)- $\text{HNO}_3$  zusammengestellt. Man konnte feststellen, daß sogar in 12N- $\text{HNO}_3$  bei 80 °C die Löslichkeit des Präparates nicht im molaren Verhältnis verläuft. Bei einem Zusatz

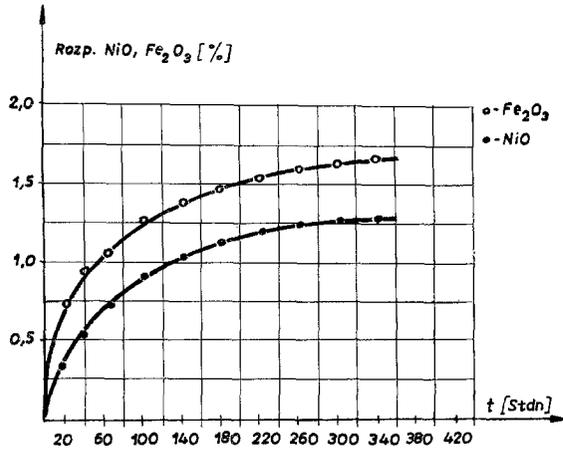


Abb. 2. Die Löslichkeit des  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  in einem Gemisch von 2N- $\text{HNO}_3$  und 2N- $\text{HCl}$  im Verhältnis 50 : 1

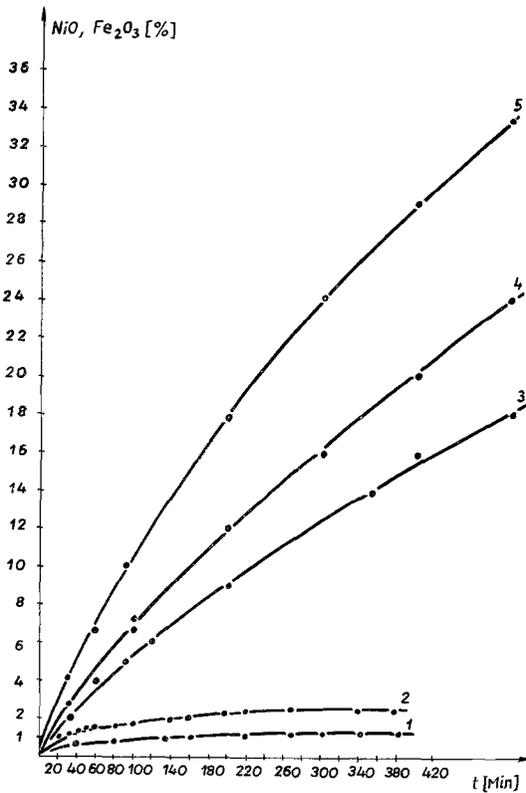


Abb. 3. Die Löslichkeit des  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  in Salzsäure: 1, 10N- $\text{HCl}$ , 40 °C; 2, 5N- $\text{HCl}$ , 60 °C; 3, 9N- $\text{HCl}$ , 80 °C; 4, 10N- $\text{HCl}$ , 80 °C; 5, 12N- $\text{HCl}$ , 80 °C

(40 : 1) von 2N-HCl zur 2N-HNO<sub>3</sub> findet die Auflösung im Molverhältnis statt, während in 2N-HNO<sub>3</sub> : 2N-HCl = 50 : 1 nach längerer Zeit noch keine molare Auflösung stattfindet (Abb. 2). Weitere Untersuchungen der Löslichkeit von Nickelferrit in reiner Salzsäure zeigten (Abb. 3), daß das Nickelferrit in Salzsäure verschiedener Konzentrationen sich immer im molaren Verhältnis auflöst.

Es wurde auch der Einfluß der Temperatur im Intervall 20—60 °C auf die Auflösungsgeschwindigkeit untersucht. Die mit der Temperatur verbundenen Änderungen der Auflösungsgeschwindigkeit (Abb. 4) deuten auf einen Diffusionsvorgang beim Lösungsprozeß (bei einem

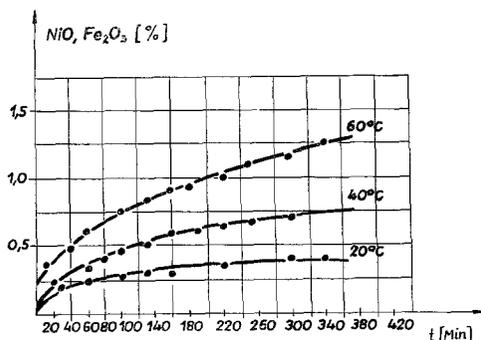


Abb. 4. Die Temperaturabhängigkeit der NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Löslichkeit

Temperaturanstieg um 10 °C ist eine Steigerung der Auflösungsgeschwindigkeit von etwa 30% bemerkbar). Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurde die lösungskinetische Gleichung abgeleitet und die Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten berechnet (Tab. 1). Die berechneten Werte wurden an die Stelle der durch Integration der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = s_0 k (1 - x)^n$$

erhaltenen Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten substituiert, wobei für  $n$  die Werte  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{2}{3}$ , 1, 2, 3 angenommen wurden. Für  $n = 3$  erhielten wir die beste Übereinstimmung. In Tab. 2 sind die Werte der Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten angegeben, welche für  $n$ -Werte = 3 aus der Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{(1-x)^3} - 1 \right]$$

$K$  = scheinbare Geschwindigkeitskonstante der Auflösung (von der spezif. Oberfläche abhängig)

berechnet wurden.

Tabelle 1. Werte der Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten  $K$  und  $k$  des Nickelferrits ( $s_0 = 0,675 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )

Bedingungen	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{g m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ )
9N-HCl 80 °C	0,00105	0,00078
10N-HCl 80 °C	0,00142	0,00105
12,6N-HCl 80 °C	0,00248	0,00183

Tabelle 2. Werte der Auflösungsgeschwindigkeitskonstante des Nickelferrits  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , gelöst in 12,6N-HCl, berechnet für  $n = 3$ 

$t$ [Min.]	$x$	$K$ für $n = 3$
30	0,04	0,00283
60	0,07	0,00260
120	0,13	0,00267
300	0,24	0,00260
420	0,30	0,00248
540	0,32	0,00233
630	0,38	0,00254

Um die Richtigkeit der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = s_0 \cdot k (1 - x)^3$$

zu prüfen, wurde die Abhängigkeit des Ausdruckes

$$\left[ \frac{1}{(1-x)^2} - 1 \right]$$

von der Zeit  $t$  graphisch dargestellt. Der Verlauf ist linear. Aus der Neigung der Geraden kann der Wert der Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten entnommen werden.

Der zu Beginn beobachtete Anstieg der Auflösungsgeschwindigkeitskonstante  $K$  kann damit erklärt werden, daß im Anfangsstadium der Auflösung eine größere Anzahl kleiner Teilchen sowie besonders leicht angreifbare — im Laufe der Auflösung verschwindende — Oberflächenstellen (Ecken, Spitzen) vorliegen<sup>3</sup>. Im weiteren Verlauf des Lösungsvorganges wird einerseits die spezifische Oberfläche durch Übergang der Kationen in den gelösten Zustand vergrößert, andererseits durch Abnahme der Zahl kleiner Teilchen verkleinert. Insgesamt wird dadurch keine Änderung der Auflösungsgeschwindigkeitskonstante  $K$  verursacht. Somit kann behauptet werden, daß die Nickelferrit-Teilchen sich, außer im Anfangsstadium, gleichmäßig auflösen mit einer der spezifischen Oberfläche fast proportionalen Geschwindigkeit.

Andererseits kann der Prozeß annähernd als Auflösung eines Gemisches von Nickeloxid und Eisenoxid betrachtet werden, wobei die Geschwindigkeit, mit der das Eisen in Lösung geht, größer ist als die des Nickels. Die Untersuchung des Auflösungs Vorganges in einem großen Konzentrationsintervall der Salzsäure, Salpetersäure und ihrer Gemische zeigte, daß eine passende Auswahl entsprechender Lösungsbedingungen (Art und Konzentration der Säure) zu einem stöchiometrischen Übergang der einzelnen Ferritbestandteile führt.

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate wurden die Meßfehler berechnet. Die Auflösungsgeschwindigkeitskonstanten sind mit einer Genauigkeit von  $\pm 3,2\%$  bestimmt worden.

Herrn Professor Dr. *Włodzimierz Wolski* aus der Abteilung für Magnetochemie der Universität in Poznań möchte ich an dieser Stelle für die während dieser Arbeit mir zuteil gewordene Hilfe und die Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

#### Literatur

<sup>1</sup> *Wl. Wolski* und *I. Okońska-Kozłowska*, *J. Japan Soc. Powder and Powder Metal.* **18**, 8 (1970).

<sup>2</sup> *Z. Gregorowicz*, *Z. anal. Chem.* **168**, 241 (1959).

<sup>3</sup> *K. Nii*, *Y. Hisamatsu* und *J. Mining, Met. Inst. Japan* **80**, 95 (1964).