

Löslichkeit von Nickel—Zink-Ferriten in Säuren

Von

Irena Okońska-Kozłowska¹

Aus dem Institut für Physik der Schlesischen Universität Katowice, Polen

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Februar 1973)

Solubility of Nickel—Zinc Ferrites in Acids

Dissolution of zinc and nickel ferrites were previously found^{2, 3} to conform to the equations:

$$\frac{dx}{dt} = ks_0(1-x)^3 \quad K = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(1-x)^2} - 1 \right]$$

x = solubility (%), t = time (min), s_0 = initial specific surface ($m^2 \cdot g^{-1}$), k = rate constant independent of specific surface, K = apparent rate constant dependent on specific surface (min^{-1}).

The aim of this work was to check the applicability of these equations to the dissolution of nickel—zinc ferrites. The experimental results obtained for 3 mixed ferrites ($Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$, $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$) revealed that kinetics of their dissolution in HCl, HNO_3 and their mixtures also conform to the equations stated above.

Die Herstellung und Identifizierung der Präparate sowie die Untersuchung ihrer Löslichkeit erfolgte wie in ³ beschrieben. Nach verschiedenen Zeiten auf Gehalt an Zink-, Nickel- und Eisen-Ionen analysierte Lösungen zeigten, daß die untersuchten gemischten Nickel—Zink-Ferrite nicht immer stöchiometrisch in Lösung gehen, und zwar sowohl bei Salpetersäure wie auch bei Gemischen mit Salzsäure. Dies veranlaßte die Durchführung einer Reihe von Experimenten über die Auswahl von Bedingungen, bei denen tatsächlich eine molare Auflösung von gemischten Ferriten des Nickels und des Zinks eintritt. Die Versuchsbedingungen der Auflösung sind in Tab. 1 dargestellt. Diese Untersuchungen zeigen, daß sich der Ferrit der Zusammensetzung $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ in allen untersuchten Fällen, d. h. in HNO_3 , in HCl und in Gemischen beider Säuren, molar auflöst. Der Charakter der Auflösung dieses Ferrits ist in Abb. 1 dargestellt.

Ferrit der Zusammensetzung $\text{Ni}_{10,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ löst sich nicht molar auf in $5n\text{-HNO}_3$ und $12n\text{-HNO}_3$ sowie in manchen Gemischen dieser Säuren (Tab. 1). Die Anwendung des Gemisches $5n\text{-HCl} : 5n\text{-HNO}_3 = 20 : 1$ (v/v) verändert den Charakter des Auflösungs Vorganges, und zwar gehen die Kationen molar in Lösung, während für das Gemisch $5n\text{-HCl} : 5n\text{-HNO}_3 = 30 : 1$ die Auflösung noch nicht molar verläuft.

Tabelle 1. Auflösungsbedingungen von gemischten Nickel—Zink-Ferriten in Säuren

n = nichtstöchiometrische Löslichkeit, s = stöchiometrische Löslichkeit

Konzentration und Art der Säure	Art des Ferrits und Auflösungscharakter		
	$\text{Ni}_{10,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $s_0 = 0,345 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{Ni}_{10,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $s_0 = 0,420 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{Ni}_{10,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $s_0 = 0,500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$5n\text{-HNO}_3$	n 40 °C	s 40 °C	n 40 °C
$12n\text{-HNO}_3$	n 80 °C	s 80 °C	n 80 °C
$5n\text{-HNO}_3 : 5n\text{-HCl} = 40 : 1$	—	s 40 °C	—
$5n\text{-HNO}_3 : 5n\text{-HCl} = 30 : 1$	n 40 °C	—	n 40 °C
$5n\text{-HNO}_3 : 5n\text{-HCl} = 20 : 1$	s 40 °C	s 40 °C	n 40 °C
$5n\text{-HNO}_3 : 5n\text{-HCl} = 10 : 1$	s 40 °C	s 40 °C	—
$5n\text{-HNO}_3 : 5n\text{-HCl} = 5 : 1$	s 40 °C	s 40 °C	n 40 °C
$5n\text{-HNO}_3 : 5n\text{-HCl} = 3 : 1$	s 40 °C	s 40 °C	n 40 °C
$5n\text{-HNO}_3 : 5n\text{-HCl} = 1 : 1$	—	—	n 40 °C
$5n\text{-HCl}$	s 40 °C	s 40 °C	s 40 °C
$10n\text{-HCl}$	s 80 °C	s 80 °C	s 80 °C
$10,2n\text{-HCl}$	s 40 °C	s 40 °C	s 40 °C
$11n\text{-HCl}$	—	—	s (40, 60, 80 °C)
$12,1n\text{-HCl}$	s 40 °C	s 40 °C	—
$12,6n\text{-HCl}$	s 40 °C	s 40 °C	—

In solchen Fällen geht immer mehr Fe^{3+} und Zn^{2+} in Lösung als Ni^{2+} (Abb. 2).

Der Ferrit der Zusammensetzung $\text{Ni}_{10,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ löst sich nicht molar in HNO_3 sowie in Gemischen von HNO_3 und HCl (Tab. 1), wobei die Ni^{2+} -Ionen schneller in Lösung gehen als die Zn^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen. In Abb. 3 sind die Ergebnisse der molaren Löslichkeitskinetik des $\text{Ni}_{10,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ in Salzsäure zusammengestellt.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die für die Lösungskinetik des NiFe_2O_4 und des ZnFe_2O_4 hergeleitete Formel auch für die Kinetik der drei untersuchten gemischten Nickel—Zink-Ferrite zutrifft. Die auf

Grund der experimentellen Ergebnisse errechneten Konstanten k und K der Lösungsgeschwindigkeit sind in Tab. 2 dargestellt. Die Ergebnisse

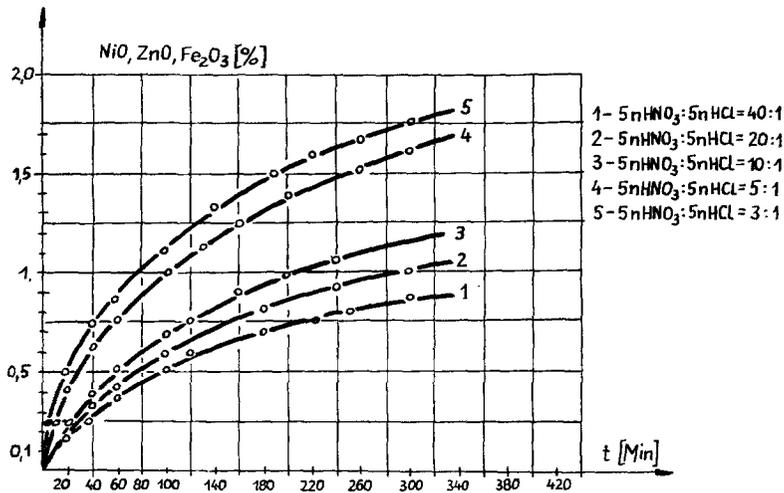


Abb. 1. Die Löslichkeit des $Ni_{10,5}Zn_{10,5}Fe_2O_4$ in Gemischen von $5n$ - HNO_3 und $5n$ - HCl , Temp. $40^\circ C$

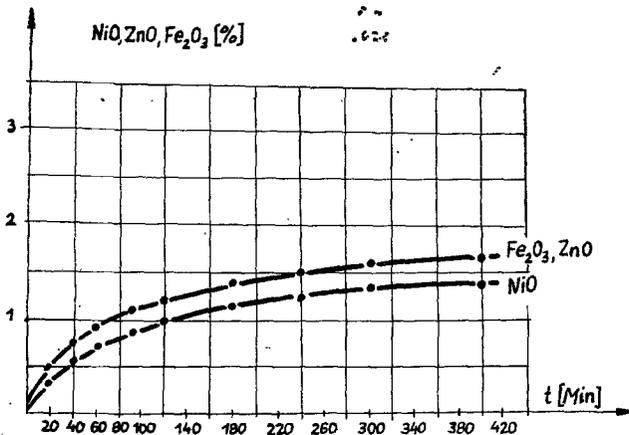


Abb. 2. Die Löslichkeit des $Ni_{10,3}Zn_{10,7}Fe_2O_4$ in einem Gemisch von $5n$ - HNO_3 und $5n$ - HCl im Verhältnis $30:1$, Temp. $40^\circ C$

beweisen die starke Abhängigkeit der Konstanten k und K von der chemischen Zusammensetzung der Ferrite. Am langsamsten löst sich das Nickelferrit auf. Mit dem Anwachsen des Zinkgehaltes im Ferrit, bei stöchiometrischen Auflösungsbedingungen, steigt die Löslichkeit an-

fänglich schwach an, jedoch, beginnend vom Gehalt an $ZnO = 0,5$ Mol sehr intensiv.

Für manche Säurekonzentrationen wurde ein nichtmolarer Übergang von Kationen aus dem Spinellgitter in Lösung beobachtet. Im Falle des Zinkferrits löst sich das Zink schneller als das Eisen auf (Tetraederlage),

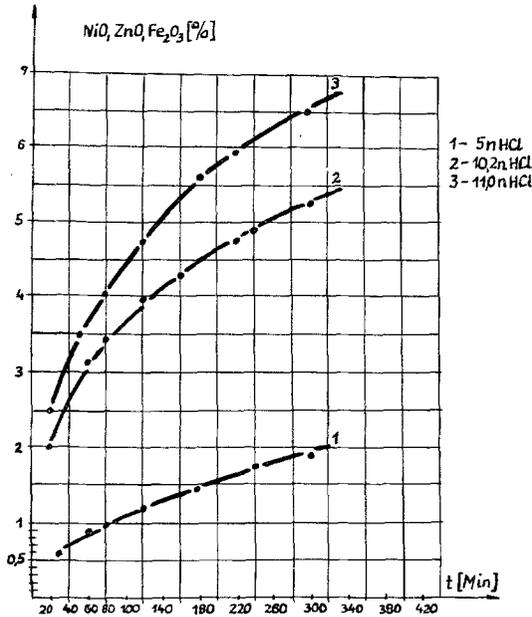


Abb. 3. Die Löslichkeit des $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ in Salzsäure, Temp. $40\text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 2. Werte der Auflösungs geschwindigkeitskonstanten K und k

Art des Ferrits	Konzentration und Art der Säure, Temp.	K min^{-1}	k $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \text{min}^{-1}$
$Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$	10,2n-HCl, $40\text{ }^\circ\text{C}$	0,00207	0,00299
	12,1n-HCl, $40\text{ }^\circ\text{C}$	0,00434	0,00628
	12,6n-HCl, $40\text{ }^\circ\text{C}$	0,00567	0,00821
	10,0n-HCl, $80\text{ }^\circ\text{C}$	0,04988	0,07228
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	10,2n-HCl, $40\text{ }^\circ\text{C}$	0,00076	0,00090
	12,1n-HCl, $40\text{ }^\circ\text{C}$	0,00140	0,00166
	12,6n-HCl, $40\text{ }^\circ\text{C}$	0,00204	0,00242
	10,0n-HCl, $80\text{ }^\circ\text{C}$	0,01936	0,02300
$Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	10n-HCl, $80\text{ }^\circ\text{C}$	0,01140	0,01140
	11n-HCl, $60\text{ }^\circ\text{C}$	0,00290	0,00290
	11n-HCl, $80\text{ }^\circ\text{C}$	0,02130	0,02130

während bei Nickelferrit eine größere Auflösungsgeschwindigkeit der Eisenkationen als derjenigen des Nickels beobachtet wurde². Für gemischte Nickel—Zink-Ferrite wurde eine ähnliche Abhängigkeit, insbesondere für die zinkreiche Zusammensetzung ($Zn_{0,7}$), beobachtet, bei welcher die Lösungsgeschwindigkeit der Fe^{3+} - und Zn^{2+} -Kationen größer ist als diejenige der Ni^{2+} -Kationen. Dies kann der Kationenaufteilung in tetraedrische und oktaedrische Stellungen zugeschrieben werden. Die Untersuchungen von Verwey⁴ haben sich mit der Kationenbesetzung im Spinell beschäftigt, wobei die festgestellten Abweichungen von der elektrostatischen Theorie der Ionenbindung berücksichtigt wurden. Bekanntlich zeigen die Zink-Ionen eine besondere Tendenz zur Besetzung der tetraedrischen Punktlagen, wogegen alle Ferrite mit ferromagnetischen Eigenschaften (Nickelferrit und die untersuchten Mischferrite des Ni und Zn) einige Anomalien im Kristallbau zeigen. Gemäß diesen Gesetzmäßigkeiten zeigen die Fe^{3+} -Ionen eine Tendenz zur Besetzung der tetraedrischen Plätze, von wo sie die Ni-Ionen verdrängen.

Herrn Prof. Dr. *Wł. Wolski* möchte ich meinen herzlichen Dank für die wertvollen Diskussionen aussprechen.

Literatur

- ¹ *I. Okońska-Kozłowska*, Teil der Dissertation, Poznań 1969.
- ² *Wł. Wolski* und *I. Kozłowska*, *J. Japan Soc. Powder and Powder Metal*, **18**, 8 (1970).
- ³ *I. Okońska-Kozłowska*, *Mh. Chem.* **103**, 1585 (1972).
- ⁴ *F. J. Verwey*, *P. W. Haaymann* und *F. C. Romeijn*, *J. Chem. Phys.* **15**, 182 (1947).