

Ferromagnetische Phase in Produkten des Kochprozesses von $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$

Von

W. Wolski

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 11. April 1973;
endgültige Fassung am 4. Juni 1973)

The Ferromagnetic Phase in the Products Resulting from Boiling $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$

In the system $\text{CdO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ formed from co-precipitated and boiled hydroxides of Cadmium(II) and Iron(III) the following can be identified by X-ray study: at $x \leq 0.8$ —besides the $\text{Cd}(\text{OH})_2$ phase— $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, at $1.5 \geq x \geq 0.8$ fine crystalline $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and traces of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, at $4 > x > 1.5$ both modifications, i.e. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and at $x > 4$ only $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

The course of specific magnetisation as a function of composition confirms the X-ray findings.

In vorangegangenen Veröffentlichungen^{1, 2} haben wir festgestellt, daß das Kochen von gemeinsam im stöchiometrischen Verhältnis gefällten Hydroxiden, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$, das zu Mischferriten der Zusammensetzung $\text{Cd}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}[\text{Ni}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}]_n\text{O}_4$ führen sollte, bei von 0 bis 1 variablen x -Werten nicht die für das Sintern normalen Ferrite mit den inversen charakteristische Magnetisierungskurve liefert.

Bei diesen Versuchen wurden ferromagnetische Systeme klassifiziert, die beim Kochen gemeinsam gefällter Hydroxide entstehen; sie wurden als Gemische von Oxyhydraten bezeichnet, wobei der Ferromagnetismus dem hydratisierten γ -Eisen(III)-oxid zugeschrieben wurde³.

Das wegen der gleichen Spinellstruktur und der fast identischen Längenabmessungen der chemischen Elementarzellen schwer auflösbare Phasensystem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ist die Ursache der strittigen Ansichten⁴ über den Träger des Ferromagnetismus in gemeinsam gefällten und gekochten Hydroxiden zweiwertiger Metalle mit Eisen(III)-hydroxid.

Von allen Kationen zweiwertiger Metalle, die mit Eisenionen Spinellstrukturen bilden können, ist das Cadmiumion gerade das letzte in der Reihe wachsender Ionenradien, bei dem eine solche Struktur noch möglich ist. Die größte Differenz in der Kantenlänge der Elementarzelle zwischen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $M\text{eFe}_2\text{O}_4$ tritt im System $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—CdFe}_2\text{O}_4$ auf. Dank dieses Unterschieds und der gewählten Versuchsbedingungen

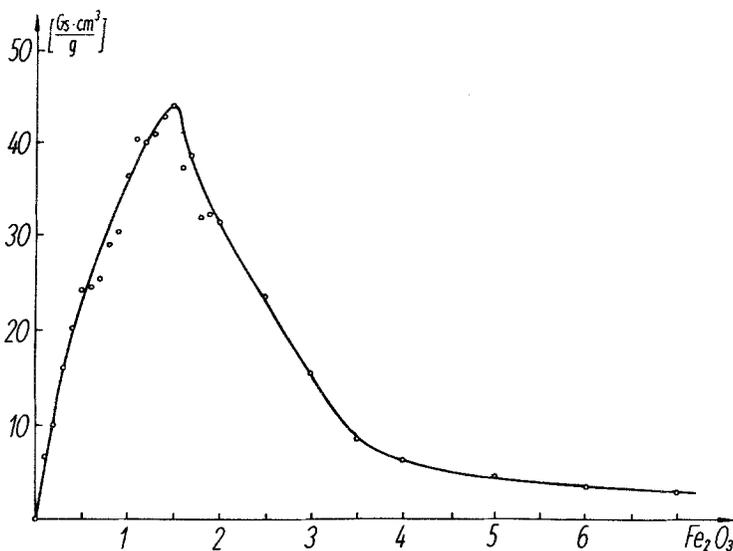


Abb. 1. Spezifische Magnetisierung gemeinsam gefällter und gekochter Hydroxide $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ als Funktion der Fe_2O_3 -Konzentration im $\text{CdO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$

weisen die weiter unten angegebenen Ergebnisse besonders überzeugend auf das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als die für den Ferromagnetismus der Präparate verantwortliche Phase hin.

Mit $1n\text{-NaOH}$ wurden aus Nitraten bei pH 8—8,8 die Hydroxide des Cadmiums und des Eisens(III) gemeinsam gefällt. Das Mengenverhältnis der Metalle war so gewählt, daß es Verbindungen der Formel $\text{CdO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit „ x “ = 0,1—5,0 in Abständen von je 0,1 entsprach. Die Präparate, 5 g Gesamtgewicht, wurden 5 Stdn. in destill. Wasser unter Rückfluß bei konstantem Volumen (200 ml) gekocht. Die an der Luft getrockneten Präparate wurden auf die Übereinstimmung der vorgesehenen mit der tatsächlichen Zusammensetzung untersucht; dabei zeigten sie keine Unterschiede in der tatsächlichen und der erwarteten Zusammensetzung.

Nachher wurde die spezifische Magnetisierung in einem Felde von 7000 Oerstedt auf einer Spezialwaage für Ferromagnetica bestimmt, die nach dem Prinzip eines physikalischen Pendels mit zwei Unterstützungspunkten konstruiert war. Für alle Präparate wurden Beugungsdiagramme

mit dem TUR-M-61-Apparat (Kobaltstrahlung) ausgeführt. Danach wurden alle Präparate in Abständen zu je 50° bis oberhalb 500°C erwärmt und die Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung sowie die röntgenographische Identifizierung wiederholt.

Die magnetischen Eigenschaften der gekochten Präparate scheinen bemerkenswert zu sein.

Abb. 1 zeigt eine Kurve der spezif. Magnetisierung nach dem Kochen und Lufttrocknen, als Funktion der molaren Zusammensetzung, mit bei 20°C bestimmter Magnetisierung.

In Präparaten $\text{CdO} \cdot 0,1 \text{Fe}_2\text{O}_3$ bis $\text{CdO} \cdot 0,5 \text{Fe}_2\text{O}_3$ ist — was auch röntgenographisch bewiesen wurde — die Mehrheit der Masse das Cadmiumhydroxid. Um so mehr fallen die sehr hohen und schnell ansteigenden Magnetisierungswerte auf, da doch der Eisengehalt unterhalb der Stöchiometrie der Ferrite ($\text{CdO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$) liegt. Es ist weiterhin zu sehen, daß der Übergang zur stöchiometrischen Ferritzusammensetzung keinerlei Knicke dieser Kurve verursacht. Es kann also keine Rede davon sein, daß die dem Ferrit entsprechende Stöchiometrie die Entstehung eines ferromagnetischen Präparates begünstigt. Dieser sehr steile Anstieg der Magnetisierung reicht bis $x = 1,5$, bei welchem Wert die spezif. Magnetisierung etwa $45 \text{Gs} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ erreicht. So wie sie bis zu diesem Wert schnell ansteigt, so fällt sie hinterher ebenso schnell ab, um von $x = 3,5$ an nach und nach sehr langsam abzunehmen.

Die Magnetisierungswerte auf dieser Kurve sind für wasserfreie Präparate angegeben. Die den einzelnen Präparaten zukommende Wassermasse wurde bestimmt als Gewichts-differenz vor und nach dem Glühen bei 900°C . Wenn man beachtet, daß z. B. im Präparat mit $x = 1,5$ 36% der Masse auf CdO entfällt, welches mit keiner ferromagnetischen Phase etwas zu tun hat und deswegen bei der Bestimmung der spezif. Magnetisierung Ballast ist, so muß angenommen werden, daß das in dem Präparat enthaltene $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (welches röntgenographisch identifiziert worden ist) fast die maximal mögliche Magnetisierung, die mit speziellen präparativen Methoden erzielbar ist, erreicht.

In Abb. 2 werden eine Reihe von Beugungsbildern unserer Präparate gebracht. Oben und unten wurden die Skala des Glanzwinkels und die Magnetisierungswerte angegeben. Die Abweichung dieser Werte von denen der Kurve 1 rührt daher, daß die Magnetisierungswerte ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes aufgetragen sind. Die getrockneten Präparate bis $x = 0,3$ geben beim Glühen bei 900°C 18 bis 19% H_2O ab, mit x -Werten 0,8 bis 2,0 — 13% und mit $x = 2$ bis 7 etwa 10%, mit stetig fallender Tendenz.

Bei Betrachtung dieser Beugungsdiagramme macht sich näher der Linie des Cadmiumhydroxids beim Glanzwinkel $17^\circ 12'$ ($d = 3,02$) an deren linken oder rechten Seite durch einen neuen Reflex die eine oder

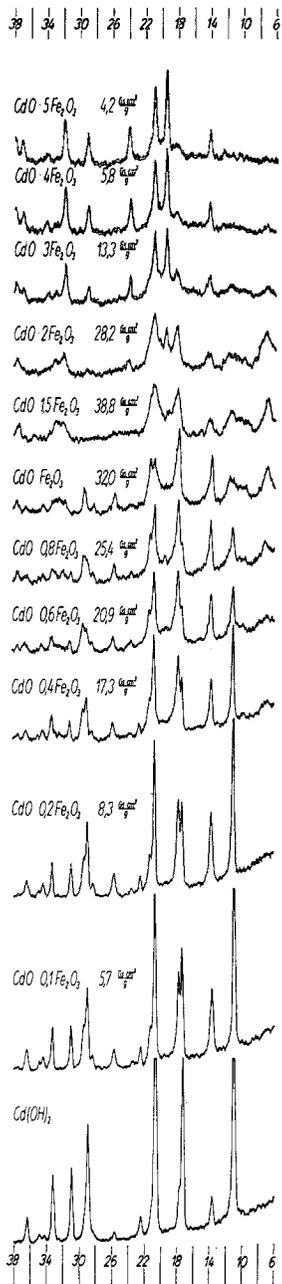


Abb. 2. Beugungsdiagramme gemeinsam gefällter und gekochter Hydroxide $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$

die andere neue Phase, oder auch beide gleichzeitig, bemerkbar, und zwar das γ - Fe_2O_3 und das CdFe_2O_4 .

Die erste, eine ferromagnetische Phase, hätte in der Nähe der genannten Linie einen Reflex beim Winkel $17^\circ 36'$ ($d = 2,95 \text{ \AA}$), also auf der linken Seite. Dieselbe Ebene (220) würde beim Cadmiumferrit einen Reflex auf der rechten Seite geben, da der entsprechende Beugungswinkel den Wert $16^\circ 54'$ ($d = 3,08 \text{ \AA}$) hat. Die Intensität des 3,02-Reflexes der Cadmiumhydroxid-Phase geht, wie ersichtlich, zurück, und auf der linken Seite tritt, bereits von $x = 0,1 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ an, die neue Spitze des γ - Fe_2O_3 mit dem Wert $d = 2,95$ auf. Dies ist übrigens der charakteristischste Reflex des Spinellnetzes.

Auf Grund der Identifizierung der Beugungsdiagramme aller Präparate kann man sagen, daß die Kristallphase des Cadmiumhydroxids bis zu der Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot 0,8 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ sichtbar ist. Von dieser Zusammensetzung an erscheint, anfänglich nur in kleinen Mengen, eine neue Phase des Eisenoxids, und zwar die antiferromagnetische Modifikation des α - Fe_2O_3 . Besonders überzeugend ist dies am aufkommenden Reflex bei $19^\circ 30'$ sichtbar, der ein Reflex von größter Intensität auf dem letzten oberen Beugungsdiagramm ist. Der letzte entspricht eigentlich dem klassischen α - Fe_2O_3 -Diagramm, wobei die Kristallitebenen, wie ersichtlich, nicht zu sehr ausgebaut sind; das Präparat müßte im Sinne der röntgenographischen Klassifikation als feinkristallin bezeichnet werden. Der Identifizierungsbefund des letzten Diagramms müßte auf ein einphasiges System mit einer dem α - Fe_2O_3 entsprechenden Reflexverteilung lauten. Lediglich aus der noch bestehenden Magnetisierung kann der Schluß gezogen werden, daß dort noch eine Spur einer zweiten kristallinen Phase, des γ -Eisenoxids, enthalten ist. Da die Diagramme ungekochter Präparate mit größerem Gehalt an Eisenhydroxid sich von dem im Oberteil der Abb. 2 nicht unterscheiden, wurden sie nicht aufgenommen.

Die magnetischen Eigenschaften von auf höhere Temperaturen erwärmten Präparaten, nach deren Kochen und Trocknen an der Luft, sind in Abb. 3 dargestellt. Ein rapides Absinken der spezif. Magnetisierung findet im Bereich von etwa 200 bis 400 °C statt, was mit dem Schwinden der thermisch instabilen Phase des γ - Fe_2O_3 korrespondiert. Wie aus der Röntgenanalyse hervorgeht, erfolgt der Übergang nicht über das α - Fe_2O_3 , jedenfalls nicht dort, wo nach dem Kochen diese Modifikation nicht vorhanden war. Das γ - Fe_2O_3 wird nur noch feinkörniger als das primäre und geht nachher in CdFe_2O_4 über.

Die gemeinsam gefällten Hydroxide des Cadmiums und des Eisens mit nachträglicher Trocknung oberhalb 160 °C wurden als Präparat mit ferromagnetischen Eigenschaften von *Forrestier* untersucht und als ein instabiler, stark magnetischer Ferrit klassifiziert⁵. Später wurde das Kochen von gemeinsam gefällten Hydroxiden $M(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ als ein

allgemein brauchbares nasses Verfahren der Ferritherstellung vorgeschlagen^{6, 7}.

Wie bereits bekannt, kann der Cadmiumferrit wegen seiner Normalstruktur nicht ferromagnetisch werden^{8, 9}. In diesem Zusammenhang

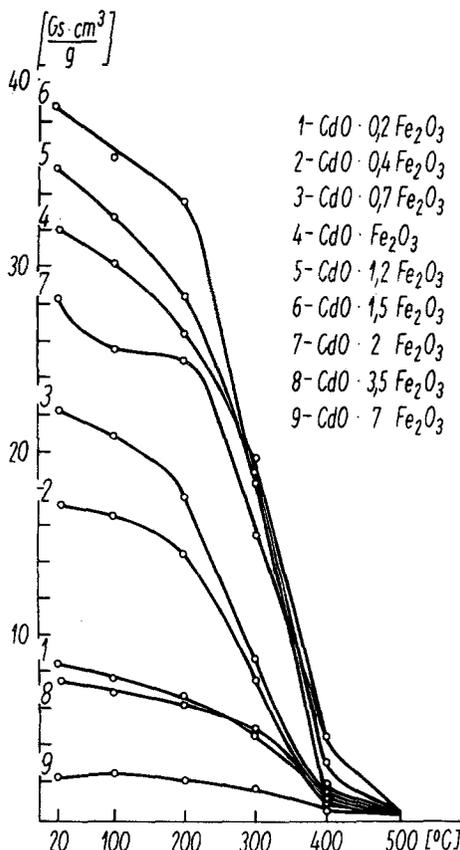


Abb. 3. Spezifische Magnetisierung als Funktion der Erwärmungstemperatur von gemeinsam gefällten und gekochten Hydroxiden des Cadmiums und des Eisens

war der Ferromagnetismus der Präparate den gemeinsam gefällten und gekochten Hydroxiden von Eisen(III) und Cadmium(II) — und anderen zweiwertigen Ionen — dem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zugeschrieben worden. Niemals aber war $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bisher als einzelne, selbständige Phase röntgenographisch dargestellt worden. Wegen des geringen Unterschieds zwischen den Gitterkonstanten der kubischen Ferrite und des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und wegen diffuser Röntgenreflexe der gekochten Präparate war dieser Befund nicht leicht zu erheben.

Literatur

- ¹ *W. Wolski*, Nature [London] **231**, 31 (1971).
- ² *W. Wolski*, Mh. Chem. **103**, 775 (1972).
- ³ *W. Wolski* und *U. Politańska*, Ж. Прикл. Хим. **38**, 667 (1965); Chem. Abstr. **62**, 14017 h.
- ⁴ *J. Longuet-Escard*, *H. Forestier* und *J. Trautman*, Roczn. Chem. **41**, 1651 (1967); Chem. Abstr. **68**, 25156 x.
- ⁵ *H. Forrestier*, Ann. Chim. [10], **9**, 333 (1928).
- ⁶ *H. Forrestier* und *J. Longuet*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **208**, 1729 (1939).
- ⁷ *J. Longuet*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **213**, 483 (1941).
- ⁸ *E. Vervey* und *E. Heilmann*, J. chem. Phys. **15**, 174 (1947).
- ⁹ *L. Néel*, Ann. Phys. [12], **3**, 137 (1948).