

## Über die Löslichkeit des Kadmiumferrits in Ameisensäure

Von

W. Wolski, U. Politańska und E. Wolska

Aus der Abteilung für Magnetochemie der Universität Poznań, Polen

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. April 1974)

### *Dissolution of Cadmium Ferrite in Formic Acid*

The dissolution process of the system  $\text{CdFe}_2\text{O}_4/\text{H}^+$  has been examined in various concentrations of formic acid. Study of the reaction at 20°, 40°, and 60 °C revealed large divergences between expected stoichiometricity in corresponding amounts of ions passing into the solution. The stoichiometry-like process has been achieved only by using 10*m*-HCOOH and the temperature of 60 °C.

X-ray identification of preparations after breaking off the dissolution process allowed to find besides cadmium ferrite another iron oxide phases, namely  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

In den letzten Jahren stellten wir fest, daß Ferrite in Säuren nicht stöchiometrisch in Lösung gehen<sup>1, 2</sup>. Z. B. konnte im Falle der Spinellferrite (mit Ausnahme von  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  in HCl) bisher keine Säure gefunden werden, die gleichzeitig die stöchiometrische Menge von zweiwertigen Kationen und Ionen des dreiwertigen Eisens in Lösung bringt, gemäß der allgemeinen Formel  $M^{\text{II}}/\text{Fe}_2^{\text{III}}/\text{O}_4$  oder  $\text{Fe}^{\text{III}}/M^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}/\text{O}_4$  — je nachdem, ob es sich um Ferrite mit der Struktur eines normalen oder eines inversen Spinells handelt<sup>3</sup>.

Nachstehend wollen wir die Ergebnisse einiger Versuche, Kadmiumferrit in Ameisensäure verschiedener Konzentration (1*m*-, 2*m*-, 5*m*- und 10*m*-) bei 20°, 40° und 60 °C zu lösen, darstellen.

Einwaagen von etwa 2 g ringförmiger Kadmiumferritproben mit 27,8 cm<sup>2</sup> Anfangsoberfläche (erhalten durch Glühen entsprechender Oxydgemische bei 1200 °C) wurden in 500 ml Ameisensäurelösung bestimmter Konzentration in verschlossenen Gefäßen in Trockenkammern von entsprechender Temperatur (40° bzw. 60 °C) gestellt; der Lösungsvorgang bei 20 °C wurde ähnlich durchgeführt, wobei für 1*m*- und 2*m*-HCOOH die

Tabelle 1. Löslichkeit des Kadmiumferrits in 1m- und 2m-HCOOH

20 °C				40 °C				60 °C			
Auf- lösungs- zeit (Stunden)	Cd <sup>2+</sup> %	Fe <sup>3+</sup> %	CdO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Auf- lösungs- zeit (Stunden)	Cd <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	CdO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Auf- lösungs- zeit (Stunden)	Cd <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	CdO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1m-HCOOH											
Masse der Prüflinge	4,0510 g			Masse der Prüflinge	1,9936 g			Masse der Prüflinge	2,0126 g		
Cd-Gehalt	1,8805 g = 100%			Cd-Gehalt	0,7778 g = 100%			Cd-Gehalt	0,7849 g = 100%		
Fe-Gehalt	1,5709 g = 100%			Fe-Gehalt	0,7452 g = 100%			Fe-Gehalt	0,7803 g = 100%		
720	3,13	—	—	120	3,40	—	—	120	3,36	1,72	2
864	3,13	—	—	216	5,95	—	—	168	3,36	1,72	2
1155	3,13	1,52	2,10	336	10,04	—	—	264	6,66	1,72	3,92
1318	6,15	1,52	4,14	408	10,04	1,65	6,36	336	6,66	1,72	3,92
1486	6,15	1,52	4,14	576	10,04	1,65	6,36	432	9,81	1,72	5,75
1702	9,10	1,52	6,10	816	10,04	1,65	6,36	576	12,89	1,72	7,58
1990	9,10	1,52	6,10	1032	12,93	1,65	8,18	744	12,89	1,72	7,58
2326	11,98	1,52	8,05	1344	12,93	3,15	4,29	984	15,82	3,18	5,05
2566	11,98	1,52	8,05	1584	12,93	4,61	2,87	1152	15,82	4,62	5,05
3094	11,98	1,52	8,05					1416	18,62	6,01	3,10
								1656	18,62	7,37	2,55



Tabelle 2. Löslichkeit des Kadmiumferrits in 5m- und 10m-HCOOH

20 °C				40 °C				60 °C			
Auf- lösungs- zeit (Stunden)	Cd <sup>2+</sup> %	Fe <sup>3+</sup> %	$\frac{\text{CdO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Auf- lösungs- zeit (Stunden)	Cd <sup>2+</sup> %	Fe <sup>3+</sup> %	$\frac{\text{CdO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Auf- lösungs- zeit (Stunden)	Cd <sup>2+</sup> %	Fe <sup>3+</sup> %	$\frac{\text{CdO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
5m-HCOOH											
Masse der Prüflinge	2,0241 g			Masse der Prüflinge	1,9740 g			Masse der Prüflinge	1,9444 g		
Cd-Gehalt	0,7872 g = 100%			Cd-Gehalt	0,7699 g = 100%			Cd-Gehalt	0,7583 g = 100%		
Fe-Gehalt	0,7847 g = 100%			Fe-Gehalt	0,7653 g = 100%			Fe-Gehalt	0,7504 g = 100%		
117	6,57	—	—	24	3,65	—	—	24	6,62	1,86	3,75
191	6,57	—	—	48	7,23	1,79	4,17	72	11,04	7,33	1,53
335	12,85	1,53	7,18	96	10,73	3,55	3,08	120	14,60	14,48	1,02
626	15,92	1,53	8,91	192	14,16	5,38	2,69	336	34,91	35,04	1,00
789	18,20	3,02	5,52	312	17,52	10,29	1,71	432	41,43	39,82	1,05
957	18,20	4,47	3,74	384	20,81	13,70	1,52	576	47,81	41,56	1,16
1173	18,20	7,31	2,27	552	26,66	20,05	1,34	744	54,03	43,12	1,23
1461	18,20	9,50	1,73	792	42,93	27,97	1,55	984	60,11	49,09	1,23
1797	21,70	13,02	1,45	1008	45,99	30,91	1,48	1152	60,11	50,71	1,20
2037	29,63	15,40	1,92	1330	48,99	33,90	1,45	1516	62,99	55,07	1,16
2565	34,77	19,29	1,79	1546	48,99	38,28	1,29	1756	68,64	62,12	1,12

## 10m-HCOOH

Masse der Prüflinge		2,0028 g		1,9648 g		1,9726 g	
Cd-Gehalt		0,7811 g = 100%		0,7663 g = 100%		0,7693 g = 100%	
Fe-Gehalt		0,7765 g = 100%		0,7618 g = 100%		0,7648 g = 100%	
		Masse der Prüflinge	Cd-Gehalt	Fe-Gehalt	Masse der Prüflinge	Cd-Gehalt	Fe-Gehalt
71	6,76	—	24	7,34	1,83	24	21,92
117	10,07	—	48	14,39	3,63	72	22,06
191	13,31	1,62	96	21,56	7,15	120	28,93
335	16,48	3,20	192	28,46	14,04	168	35,67
626	19,57	4,72	312	35,21	20,78	432	51,01
789	25,62	6,26	384	39,81	24,08	576	54,15
957	25,62	10,68	552	44,96	30,54	744	61,59
1173	25,62	15,00	792	51,26	39,99	984	70,58
1461	25,62	19,21	1008	60,51	42,07	1656	76,93
1797	36,55	21,94	1320	60,51	49,08	—	—
2037	41,88	28,27	1512	60,51	52,02	—	—
2541	41,88	27,15	—	—	—	—	—

Einwaage und das Säurevolumen doppelt so groß waren. Dies war bedingt durch den langsamen Verlauf der Auflösung bei 20 °C. Wollte man die minimalen Quantitäten der einzelnen Bestandteile feststellen, so mußte zur Analyse ein doppeltes Volumen der Säurelösung angewendet werden. Zu bestimmten, in den Tabellen angegebenen Zeiten wurden 10 ml der Probe (bei 20 °C 20 ml) abpipettiert und der Gehalt an  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  nebeneinander komplexometrisch mit 0,1*m*-EDTA-Lösung bestimmt. Bei Eisen diente Sulfosalicylsäure als Indikator; bei der Titration des Cd wurde erst vorheriger  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert und mit KCN Eisen und Kadmium maskiert. Die Demaskierung des  $\text{Cd}^{2+}$  erfolgte mit Formaldehyd.

Die Ergebnisse der Lösungsversuche von Kadmiumferrit in Ameisensäure werden in zwei Tabellen wiedergegeben. Die längste Dauer des Lösungsvorgangs betrug bei Zimmertemperatur 4 Monate, bei höheren Temperaturen ungefähr die Hälfte.

Bei Versuchen, Kadmiumferrit in 1*m*- und 2*m*-Ameisensäure zu lösen, gehen anfangs so kleine Cd-Mengen in Lösung, daß sie bei der gewählten Methode kaum bestimmbar waren; zu dieser Zeit war Eisen in der Lösung überhaupt noch nicht nachweisbar. Deshalb wurde in Tab. 1 der Kadmiumgehalt erst nach 600 und 720 Stdn. Auflösung angegeben.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, geht Cd-Ferrit in 1*m*-Ameisensäure bei 20 °C schwer in Lösung. Zuerst löst sich das Kadmium auf, und zwar in deutlich größeren Mengen als das Eisen (dies gilt übrigens für alle Auflösungsversuche). Der Eisengehalt der Lösung steigt unter diesen Bedingungen nicht an, wodurch das Molverhältnis  $\text{CdO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit der Zeit steigt.

Bei 40 °C sind nach 1564 Stdn. etwa 13% des Kadmiumgehalts, also etwa soviel wie bei 20 °C nach der doppelten Zeit (3094 Stdn.) in Lösung gegangen, obwohl bis 400 Stdn. Eisen in der Lösung nicht erscheint.

Bei 60 °C gehen nach 120 Stdn. Kadmium und Eisen in proportional größeren Mengen in Lösung, aber das Verhältnis  $\text{CdO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  entspricht nicht der Formel des Ferrites, ähnlich wie bei 40 °C.

Bei identischen Bedingungen ist der Kadmiumgehalt der Lösung mit 2*m*-HCOOH bei 20 °C nicht viel größer als bei 1*m*-HCOOH-Lösung. Der Eisengehalt (4,14%) ist dagegen nach ungefähr derselben Zeit (3088 Stdn.) etwas größer. Das Kadmium erscheint bei 40 °C und 2*m*-HCOOH-Lösung bereits nach 72 Stdn. in der Lösung, bei 60 °C nach 24 Stdn. Bei beiden Temperaturen verläuft die Auflösung schneller, jedoch wieder nicht stöchiometrisch, obwohl das Molverhältnis  $\text{CdO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  näher bei 1 liegt.

5*m*-HCOOH (Tab. 2) beschleunigt nennenswert den Lösungsvorgang, obwohl er weiter unstöchiometrisch ist. Bei 40 °C geht nach

1546 Stdn. fast die Hälfte des Kadmiums (48,99%) und 38,28% des Eisens in Lösung (Molverhältnis  $\text{CdO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 1,5$ , abgesehen von den drei ersten größeren Werten). Die Temperatur von 60 °C begünstigt eine schnelle Auflösung der Bestandteile in Proportionen, die dem stöchiometrischen Verhältnis näherliegen und im Mittel den Wert  $\text{CdO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,13$  ergeben (außer den zwei ersten Werten).

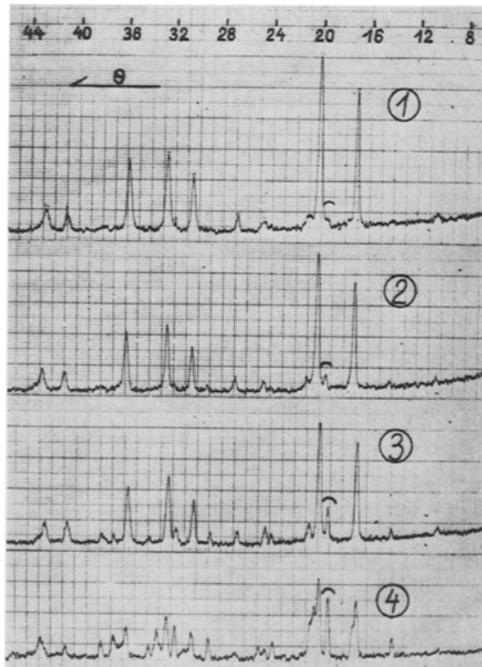


Abb. 1. Diffraktogramme des Kadmiumferrits; Auflösung in 10*m*-HCOOH. 1. Vor der Auflösung; 2. Auflösung bei 20 °C; 3. Auflösung bei 40 °C; 4. Auflösung bei 60 °C

Im letzten Versuch, 10*m*-Ameisensäure, beobachtet man bereits einen relativ schnellen Übergang der Ferritbestandteile in Lösung, aber eine fast stöchiometrische Auflösung findet erst bei 60 °C und nach mehr als 72 Stdn. statt. Schließlich gingen nach 1656 Stdn. etwa 77% beider Bestandteile des Ferrits in Lösung.

Wenn man alle Ergebnisse des Kadmiumferrit-Lösungsvorganges in Ameisensäure zusammenfaßt, kann man feststellen, daß die Lösungsgeschwindigkeit vor allem durch die Temperatur beeinflusst wird, weniger dagegen durch die Säurekonzentration. So lösten sich z. B.

nach 1152 Stdn. bei 60 °C in 2*m*-HCOOH 32,84% des Kadmiums und 19,68% des Eisens, in 10*m*-HCOOH bei 20 °C gingen nach 1173 Stdn. nur 25,62% des Kadmiums und 15% des Eisens in Lösung. Ein anderes Beispiel: nach 336 Stdn. gingen 14,47% Cd<sup>2+</sup> und 8,70% Fe<sup>3+</sup> in Lösung in 2*m*-HCOOH und 60 °C, wogegen in 5*m*-HCOOH-Lösung und bei 20 °C, nach dergleichen Zeit (335 Stdn.) die entsprechenden Werte 12,85% Cd<sup>2+</sup> und 1,53% Fe<sup>3+</sup> betragen.

Diffraktogramme von Präparaten, ausgeführt nach Unterbrechung des Lösungsvorganges, veranschaulichen ebenfalls den nichtstöchiometrischen Lösungsvorgang. Sie stellen bereits kein einphasiges System eines Kadmiumferrits dar, sondern sind ein Gemisch von Ausgangsphase und  $\alpha$ -Eisenoxyd. Oft erscheinen neben Kadmiumferrit beide Modifikationen des Eisenoxyds, und zwar die ferromagnetische Spinellmodifikation ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und die antiferromagnetische rhomboedrische Modifikation ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Zur Illustration werden in Abb. 1 vier Röntgenaufnahmen gezeigt. Sie entsprechen der Reihe nach der Ausgangsphase des Kadmiumferrits (Diffr. Nr. 1), dem Lösungsrückstand nach der Endauflösung (nach den Tabellen) eines Kadmiumferrits in 10*m*-Ameisensäure bei 20 °C (Diffr. Nr. 2), bei 40 °C (Diffr. Nr. 3) und bei 60 °C nach 72 Stdn. des Lösungsvorganges (Diffr. Nr. 4).

Es scheint, daß das Fortschreiten des Lösungsvorganges am besten auf Grund des höchsten, in allen vier Röntgenogrammen auftretenden Reflexes (311) der Kadmiumferrit-Spinellphase sowie auf Grund eines, am rechten Schenkel dieses Reflexes auswachsenden, neuen Peaks, zu verfolgen ist. Dieser neue Peak entspricht dem Reflex (104) der rhomboedrischen Abart des Eisenoxyds ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), d. i. dem stärksten dieser Phase. Er entsteht bei einem Winkel von 19°30' entsprechend der hier verwendeten Co-K $\alpha$ -Strahlung. Wie aus dem Diffraktogramm Nr. 2 ersichtlich ist, können während des Lösungsvorganges bei 20 °C, im Lösungsrückstand weitere Linien des  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden werden. Ähnlich verhält es sich mit dem Rückstand nach Lösung des Ferrits bei 40 °C. Außer Kadmiumferrit und  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann keine weitere Phase nachgewiesen werden. Ganz anders dagegen sieht das Diffraktogramm des Lösungsrückstandes nach Auflösung des Ferrites bei 60 °C aus. Es ist als dreiphasig zu bezeichnen. In diesem Fall erscheinen außer Kadmiumferrit beide Abarten des Eisenoxyds. Trotz ungenügender Lesbarkeit des Diffraktogramms wegen Anwesenheit von drei Phasen wie auch wegen ziemlich großer Verbreiterung der Reflexe infolge geringer Kristallitgröße können Winkelbereiche gefunden werden, wo die  $\gamma$ -Eisenoxydphase zweifellos erkennbar ist. So sieht man z. B. im Diffraktogramm Nr. 4 einen deutlichen „Sprung“ auf dem linken Schenkel beim Beugungswinkel von etwa 17°. Dies ist ein sehr charakteristischer Reflex in der Spinellstruktur (220). Er ist sowohl beim

Kadmiumferrit wie bei  $\gamma$ -Eisenoxyd zu finden, wobei aber, wegen der Unterschiede in der Kantenlänge der Elementarzellen beider Verbindungen, die Entfernungen der diesem Reflex zugeschriebenen Netzebenen entsprechend  $d_{220} = 3,06 \text{ \AA}$  für  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  und  $2,95 \text{ \AA}$  für  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  betragen. Wegen der Nähe der Beugungswinkel des genannten Reflexes für beide erwähnten Phasen konnte also der  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Reflex nicht als vollständig gesonderter Peak entstehen und ist teilweise durch den Kadmiumferritreflex verdeckt. Der nächste Reflex (311), der höchste in der Spinellphase, zeigte sich für die  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phase auch als ein „Sprung“ auf dem linken Schenkel des Kadmiumferritreflexes.

Es wurden keine Versuche unternommen, den Auflösungsprozeß des Kadmiumferrits mit kinetischen Gleichungen zu beschreiben wegen nichtstöchiometrischer Auflösung des Kadmiumferrits in Ameisensäurelösung mit Konzentrationen unterhalb  $10m$  und nichtstöchiometrischer Auflösung bei Temperaturen unterhalb  $60^\circ\text{C}$ . Die Mehrzahl der Bestimmungen von Fe und Cd bei Auflösung des Kadmiumferrits in  $10m$ -Ameisensäure bei  $60^\circ\text{C}$  ergab ein Verhältnis von  $\text{CdO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$  nahe dem Wert 1. Nur für diese Bedingungen wurde ein Versuch unternommen, die Kinetik des Prozesses näher zu erforschen.

Auf Grund der Ergebnisse wurde eine kinetische Gleichung des Auflösungs Vorganges aufgestellt und die Auflösungs-Geschwindigkeitskonstanten  $K$  und  $k$  ermittelt. Bei der Ausarbeitung der kinetischen Gleichung wurde die Methode der Substitution in der Gleichung angewandt. Wenn die Partialauflösung des Ferrits in Säure proportional der spezifischen Oberfläche ist, so hat die Gleichung folgende Gestalt:

$$\frac{dz}{dt} = S_0 \cdot k \cdot (1 - z)^n,$$

wobei:

- $z$  den aufgelösten Teil;
- $t$  die Zeit;
- $K$  die scheinbare Geschwindigkeitskonstante, abhängig von der spezifischen Oberfläche ( $\text{Stunde}^{-1}$ );
- $k$  die Geschwindigkeitskonstante, unabhängig von der spez. Oberfläche ( $\text{g} \cdot \text{Stunde}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ );
- $S_0$  die spezifische Anfangsoberfläche;
- $n$  die Reaktionsordnung

bedeuten.

Die erhaltenen Werte erfüllen am besten die Gleichung:

$$\frac{dz}{dt} = S_0 \cdot k \cdot (1-z)^3$$

$$K = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{(1-z)^2} - 1 \right] \quad K = 2 k S_0$$

In der Gleichung wurde der Prozentgehalt des Kadmiums berücksichtigt.

In der folgenden Tabelle sind die errechneten Werte der Auflösungsgeschwindigkeitskonstante angegeben.

$t$ (Stunden)	120	168	432	576	744	984	1656
$K$ (Stunde <sup>-1</sup> )	0,008149	0,008445	0,007327	0,006540	0,007772	0,010740	0,010710

Die Abhängigkeit

$$\left[ \frac{1}{(1-z)^2} - 1 \right] = f(t)$$

bildet eine Gerade, deren Neigungswinkel der Auflösungs-Geschwindigkeitskonstante  $K$  entspricht.

Die Gleichung der Geraden  $y = a_0 + a_1 \cdot x$ , wobei:

$x$  die Meßwerte der unabhängigen Variablen (Zeit);

$y$  die Meßwerte der abhängigen Variablen

$$\left[ \frac{1}{(1-z)^2} - 1 \right] \text{ sind,}$$

wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt.

Die Gerade

$$\left[ \frac{1}{(1-z)^2} - 1 \right] = f(t)$$

wird durch die Gleichung

$$y = -0,84 + 0,01075 x$$

wiedergegeben. Die Berechnung des Fehlers gibt

$$\Delta a_0 = \pm 0,732.$$

Der Fehler ist also von der Größenordnung  $a_0$ . Das bedeutet, daß die Gerade durch den Anfang des Systems verläuft. Mit

$$\Delta a_1 = \pm 0,0006465 = \Delta K,$$

beträgt der relative Fehler

$$\frac{100\% \Delta K}{K}$$

also 6,01%.

Wie aus der Größe des Fehlers ersichtlich ist, zeigen die gemessenen Werte beträchtliche Abweichungen gegenüber den zu erwartenden Werten. Es scheint, daß die Ursache hauptsächlich in einer nicht ganz stöchiometrischen Auflösung und einer ungleichmäßigen Porosität des keramischen Materials liegt. Ein solches Material stellt der Ferrit dar, der durch Sinterung entsprechender Oxyde erhalten wird.

Die durch das ätzende Reagens nacheinander bloßgelegten neuen Ferrit-Schichten haben nicht die gleiche Morphologie und erlauben es dem Lösungsmittel nicht, im gleichen Maße in das Innere des Materials einzudringen.

#### Literatur

- <sup>1</sup> *W. Wolski* und *U. Politańska*, Mh. Chem. **99**, 733 (1968).
- <sup>2</sup> *W. Wolski* und *U. Politańska*, Ж. Прикл. Хим. **10**, 2114 (1968).
- <sup>3</sup> *W. Wolski* und *I. Okońska-Kozłowska*, J. Jap. Soc. of Powder and Powder Metallurgy **18**, 8 (1971).

*Prof. Dr. W. Wolski*  
*Abteilung für Magnetochemie*  
*Universität Poznań*  
*PL-60780 Poznań*  
*Polen*