

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^{1, 2}. Z. B. konnte im Falle der Spinellferrite (mit Ausnahme von ZnFe_2O_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 handelt³.

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 cm² 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 ²⁺ % | Fe ³⁺ % | CdO Fe ₂ O ₃ | Auf- lösungs- zeit (Stunden) | Cd ²⁺ | Fe ³⁺ | CdO Fe ₂ O ₃ | Auf- lösungs- zeit (Stunden) | Cd ²⁺ | Fe ³⁺ | CdO Fe ₂ O ₃ |
| 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 | 1594 | 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 ²⁺ % | Fe ³⁺ % | $\frac{\text{CdO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ | Auf- lösungs- zeit (Stunden) | Cd ²⁺ % | Fe ³⁺ % | $\frac{\text{CdO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ | Auf- lösungs- zeit (Stunden) | Cd ²⁺ % | Fe ³⁺ % | $\frac{\text{CdO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ |
| 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 |

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 Cd^{2+} und 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 Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert und mit KCN Eisen und Kadmium maskiert. Die Demaskierung des 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% Cd²⁺ und 8,70% Fe³⁺ 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% Cd²⁺ und 1,53% Fe³⁺ 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 α -Eisenoxyd. Oft erscheinen neben Kadmiumferrit beide Modifikationen des Eisenoxys, und zwar die ferromagnetische Spinellmodifikation (γ -Fe₂O₃) und die antiferromagnetische rhomboedrische Modifikation (α -Fe₂O₃). 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 Eisenoxys (α -Fe₂O₃), d. i. dem stärksten dieser Phase. Er entsteht bei einem Winkel von 19°30' entsprechend der hier verwendeten Co-K α -Strahlung. Wie aus dem Diffraktogramm Nr. 2 ersichtlich ist, können während des Lösungsvorganges bei 20 °C, im Lösungsrückstand weitere Linien des α -Fe₂O₃ gefunden werden. Ähnlich verhält es sich mit dem Rückstand nach Lösung des Ferrits bei 40 °C. Außer Kadmiumferrit und α -Fe₂O₃ 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 Eisenoxys. 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 γ -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 γ -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 CdFe_2O_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°C . Die Mehrzahl der Bestimmungen von Fe und Cd bei Auflösung des Kadmiumferrits in $10m$ -Ameisensäure bei 60°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 Auflösungsvorganges 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 (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 ⁻¹) | 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

- ¹ *W. Wolski* und *U. Politańska*, Mh. Chem. **99**, 733 (1968).
- ² *W. Wolski* und *U. Politańska*, Ж. Прикл. Хим. **10**, 2114 (1968).
- ³ *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