



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.V.1964 (P 104 696)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 24.IX.1966

Kl. 12 n, 49/02

MKP C 01 g 49/02

UKD
661.872.2 + 661.
.872.22/.23

Współtwórcy wynalazku: prof. Tadeusz Ignacy Rabek, mgr inż. Danuta Zuchowska

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania hydroksytlenku żelazowego nadającego się jako materiał wyjściowy do wytwarzania tlenków żelaza przeznaczonych do magnetycznego zapisu dźwięku lub innych sygnałów

1

Wiadomo, że gamma tlenek żelaza Fe_2O_3 oraz magnetyt Fe_3O_4 posiadają własności magnetyczne, pozwalające na stosowanie tych materiałów do magnetycznego utrwalania dźwięku lub innych sygnałów.

Gamma tlenek żelaza Fe_2O_3 występuje przy tym co najmniej w dwóch postaciach, kubicznej i iglastej, należącej przy tym do tej samej klasy krystalograficznej, przy czym jak okazuje się obydwie te postacie krystalograficzne zachowują się nieco odmiennie w warstwie przeznaczonej do zapisu sygnałów magnetycznych.

Kubiczny tlenek o kształcie mniej więcej jednakowym we wszystkich trzech kierunkach przestrzennych nie może być zorientowany kierunkowo w trakcie formowania warstwy magnetycznej, gdy tymczasem iglasta postać o wydłużonym kształcie daje się ustawić kierunkowo (orientować przestrzennie), czy to pod działaniem pola magnetycznego, czy też pod działaniem sił mechanicznych powstających podczas formowania warstwy. Właściwe pod względem kierunkowym orientowanie iglastego tlenku magnetycznego w stosunku do działającego pola magnetycznego podczas wytwarzania lub odtwarzania sygnałów magnetycznych powoduje, że właściwości zapisu są o wiele lepsze pod różnym względem, np. dynamiki zapisu, zmniejszenia poziomu szumów własnych itp. Z tych względów przemysł dąży do wytwarzania iglastych tlenków magnetycznych o odpowiednim

2

stosunku średnicy do długości i możliwie jednorodnej wielkości kryształów, których wielkość nie powinna przekraczać ustalonej optymalnej średnicy.

5 Znany jest szereg sposobów otrzymywania iglastych magnetycznych gamma tlenków Fe_2O_3 , polegających przede wszystkim na utworzeniu hydroksytlenku żelazowego o wzorze OFeOH , który nie wykazuje właściwości magnetycznych i na kolejnej redukcji tego materiału do magnetytu Fe_3O_4 i utlenieniu do gamma tlenku. Przy odpowiednim doborze warunków tych procesów kształt krystaliczny nie ulega zmianie, jedynie własności magnetyczne zmieniają się w pożądanym kierunku. Hydroksytlenek żelazowy powstaje przy utlenieniu wodorotlenku żelazowego przy pomocy tlenu powietrza lub innych środków utleniających, między innymi kwasu azotawego, lub jego soli z metalami alkalicznymi przy pH w zakresie 5—7. Dotychczas znane sposoby otrzymywania hydroksytlenku żelazowego, od którego własności i postaci zależą odpowiednie właściwości magnetyczne i geometryczne gamma tlenku żelaza nie gwarantują stałych i powtarzalnych własności materiału ze względu na trudności utrzymania odpowiednich i decydujących o procesie parametrów.

15 20 25 30 Stwierdzono, że przy przestrzeganiu odpowiednich warunków trudności te mogą być usunięte. Sposobem według wynalazku można otrzymać hydroksytlenek żelaza w postaci kryształów jedno-

rodnej wielkości, w których stosunek długości do średnicy wynosi 15:1 do 10:1 przy maksymalnej wielkości kryształu 0,2 mikrona.

Przy stosowaniu znanego i najkorzystniejszego środka utleniającego jakim jest azotyn metalu alkalicznego istotne jest zachowanie w czasie utlenienia wartości pH w granicach 5—6, którą automatycznie uzyskuje się dodając przed rozpoczęciem utleniania heksametylenotetraminę względnie roztwór formaldehydu po wytrąceniu amoniakiem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ przy $\text{pH} = 8$ z roztworu zawierającego sól żelazawą. Iglaste kryształy o powtarzalnej wielkości i odpowiednim wyżej podanym stosunku średnicy do długości uzyskuje się sposobem według wynalazku przez zachowanie odpowiedniego czasu wzrostu kryształów powstających podczas procesu utleniania. Sposobem według wynalazku utlenianiu poddaje się $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wytrącony z roztworu o stężeniu jonów żelazawych w granicach od 15—50 gramów na litr, po upływie 5—15 minut od chwili wytrącenia $\text{Fe}(\text{OH})_2$, przy czym utlenianie prowadzi się w ciągu 10—45 minut. Utrzymanie obydwu tych parametrów czasowych w podanych granicach decyduje o wyniku i jest istotą wynalazku.

Przykład. Roztwór zawierający sól żelazawą o stężeniu odpowiadającym 45 g/l jonu Fe zadaje się amoniakiem tak, aby pH podczas wytrącania $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nie przekraczało 8 i czas wytrącania wynosił 10 minut na 1 gramjon Fe. Po wytrąceniu pozostawia się osad wodorotlenku żelazawego do starzenia przez 5 minut bez dostępu powietrza i następnie po dodaniu wodnego roztworu formaldehydu w takiej ilości, aby pH mieszaniny utrzymywało się w zakresie 5—6, produkt utlenia się

roztworem azotynu sodowego użytego w ilości stechiometrycznej. Stężenie azotynu powinno być zawarte w granicach 30—40 g/l. Wytrąca się gruboziarnisty i łatwy do filtrowania osad pomarańczowego hydroksytlenku żelazowego, który przerabia się znanym sposobem na magnetyczny gamma tlenek żelazowy. Tlenek ten po wysuszeniu nadaje się również jako pigment malarski.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania hydroksytlenku, nadającego się jako materiał wyjściowy do wytwarzania tlenków żelaza przeznaczonych do magnetycznego zapisu dźwięku lub innych sygnałów przez utlenienie świeżo strąconego wodorotlenku żelazawego za pomocą azotynów metali alkalicznych w środowisku lekko kwaśnym lub obojętnym przy $\text{pH} 5-7$ **znamienny tym**, że wytrącony przy $\text{pH} 8$ wodorotlenek żelazawy pozostawia się w spokoju przez okres 5—15 minut, najkorzystniej 10 minut, dla przeprowadzenia procesu starzenia, po czym po doprowadzeniu pH mieszaniny do wartości 5—6 utlenia się roztworem soli kwasu azotawego w czasie 10—45 minut, najkorzystniej 25 minut, a następnie wytrącony pomarańczowego koloru hydroksytlenek żelazawy odmywa się od towarzyszących soli.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że wodorotlenek żelazawy wytrąca się za pomocą amoniaku, a następnie przed utlenianiem ustala się odpowiednią wartość pH przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej heksametylenotetraminy lub wodnego roztworu formaldehydu.