

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 84540

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.07.69 (P. 170215)

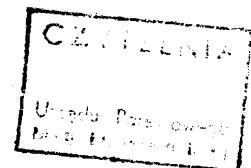
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 20.04.1979

Int. Cl². C01G 49/06

MKP C01g 49/06



Twórca wynalazku: Edward Zienkiewicz

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania ferromagnetycznego gamma-Fe₂O₃

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania ferromagnetycznego gamma-Fe₂O₃, znajdującego szerokie zastosowanie do rejestrujących warstw magnetycznych w urządzeniach do akumulacji i przetwarzania informacji, oraz produkcji nośników magnetogramów, jak np. taśm, płyt, wstęg do filmów i kart perforowanych, a także jako katalizator.

Dotychczas znane są następujące sposoby otrzymywania ferromagnetycznego gamma-Fe₂O₃.

Sposób otrzymywania ferromagnetycznego gamma-Fe₂O₃ według polskiego patentu nr 67485 polega na poddawaniu 10–40% wodnego roztworu siarczanu żelazawego równoczesnemu działaniu czynnika wytrącającego w postaci amoniaku, dodawanego w ilości stechiometrycznej lub z 20 procentowym nadmiarem, i dowolnego czynnika utleniającego w postaci gazowej.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu jest to, że otrzymany ferromagnetyczny gamma-Fe₂O₃ ma jednostkowe namagnesowanie nasycenia $70 \cdot 10^{-7} \text{ Tm}^3/\text{kg}$ i temperaturę Curie 898K.

Sposób otrzymywania ferromagnetycznego gamma-Fe₂O₃ według brytyjskiego patentu nr 1034504 polega na tym, że siarczan żelazawy traktuje się węglanem sodu lub wodorotlenkiem sodu albo wodorotlenkiem potasu i acetonem, po czym otrzymany produkt poddaje się redukcji, a następnie utlenianiu do ferromagnetycznego gamma-Fe₂O₃.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu jest konieczność stosowania dodatkowego procesu redukcji i utleniania.

Sposób otrzymywania ferromagnetycznego gamma-Fe₂O₃ według brytyjskiego patentu nr 1212126 polega na tym, że siarczan żelazawy traktuje się wodorotlenkiem sodu lub wodorotlenkiem potasu albo związkami azotu, a otrzymany wodorotlenek żelazawy utlenia się do alfa-FeOOH. Następnie alfa-FeOOH poddaje się odwodnieniu do alfa-tlenku żelazowego, który z kolei redukuje się do magnetytu Fe₃O₄, po czym magnetyt utlenia się do ferromagnetycznego gamma-Fe₂O₃. Według opisu brytyjskiego patentu nr 2212126 chlorek żelazawy jest stosowany wyłącznie jako jeden ze składników przy wytwarzaniu pasty z ferromagnetycznego gamma-Fe₂O₃, w której spełnia rolę stabilizatora składników organicznych pasty. Produkty wytworzone z tak otrzymanej pasty wykazują najwyższe natężenie koercyjne 450 Oe.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu jest skomplikowany proces wymagający utleniania $\text{Fe}/\text{OH}/_2$ do $\alpha\text{-FeOOH}$, odwadniania $\alpha\text{-FeOOH}$ do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, redukowania $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ do magnetytu Fe_3O_4 oraz jego utleniania do ferromagnetycznego $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Sposób ferromagnetycznego $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ według brytyjskiego patentu nr 1221434 polega na tym, że siarczan żelazawy traktuje się wodorotlenkiem sodu lub amoniakiem gazowy, albo węglanem sodu, a otrzymany wodorotlenek żelazawy utlenia się do $\alpha\text{-FeOOH}$. Następnie do $\alpha\text{-FeOOH}$ dodaje się siarczan żelazawy FeSO_4 i roztwór sześciometylenoczteroaminy, w wyniku czego otrzymuje się pigment $\alpha\text{-FeOOH}$, który w temperaturze 400°C odwadnia się do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Z kolei $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ redukuje się wodorem w atmosferze azotu, a otrzymany półprodukt utlenia się tlenem powietrza w temperaturze 250°C do ferromagnetycznego $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tak otrzymany ferromagnetyczny $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wykazuje najwyższe natężenie koercyjne 401 Oe.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu jest skomplikowany proces wymagający utleniania wodorotlenku żelazawego do $\alpha\text{-FeOOH}$, przeprowadzenia $\alpha\text{-FeOOH}$ do pigmentu $\alpha\text{-FeOOH}$, odwodnienia pigmentu $\alpha\text{-FeOOH}$ do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, redukowania $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oraz utleniania półproduktu do ferromagnetycznego $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Celem wynalazku jest sposób otrzymywania ferromagnetycznego $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o większym jednostkowym namagnesowaniu i natężeniu koercyjnym, oraz o większej temperaturze Curie. Cel ten został osiągnięty w ten sposób, że równoczesnemu działaniu czynnika wytrącającego w postaci amoniaku, dodawanego w ilości stechiometrycznej lub z 50 procentowym nadmiarem, i dowolnego czynnika utleniającego w postaci gazowej, poddaje się 10–40% wodny roztwór żelazawy składający się z mieszaniny soli żelazawych FeCl_2 i FeSO_4 .

Zasadniczą korzyścią techniczną sposobu według wynalazku jest otrzymywanie ferromagnetycznego $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o jednostkowym namagnesowaniu $71\text{--}78 \cdot 10^{-7} \text{ Tm}^3/\text{kg}$, natężeniu koercyjnym powyżej 468 Oe i temperaturze Curie 930K. Dalszą korzyścią jest bardzo znaczne skrócenie sposobu przez wyeliminowanie takich procesów jak odwadnianie, redukcja, utlenianie.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do 1 litra 15% wodnego roztworu zawierającego 35% objętościowych FeCl_2 i 65% objętościowych FeSO_4 za pomocą bełkotki z płytą ze szkła spiekanego wprowadza się silny strumień powietrza z wydajnością 500 l/3,6ks i dodaje się równocześnie wodę amoniakalną w ilości stechiometrycznej w stosunku do roztworu zawierającego siarczan i chlorek żelazawy aż do uzyskania $\text{pH} = 7$ w celu wytrącenia zasadowego tlenku żelazowego FeOOH . Po zakończeniu dodawania wody amoniakalnej jeszcze przez 4,6ks przepuszcza się strumień powietrza. Otrzymany osad z roztworem pozostawia się na okres 9ks w celu odstania osadu. Następnie odsącza się osad i przemywa wodą destylowaną podgrzaną do 333K, aż do zaniku jonów siarczanowych i chlorkowych. Tak otrzymany osad suszy się w temperaturze 383K i otrzymuje się ferromagnetyczny $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o jednostkowym namagnesowaniu nie niższym niż $71 \cdot 10^{-7} \text{ Tm}^3/\text{kg}$, temperaturze Curie 930K, natężeniu koercyjnym $\text{IHC} = 468$ Oe, oraz o liczbie spinów na 1 kg pochodzących od jonów Fe^{3+} wynoszącej $1,04 \cdot 10^{24}$.

Przykład II. Do 1 litra 15% wodnego roztworu zawierającego 50% objętościowych FeCl_2 i 50% objętościowych FeSO_4 , za pomocą bełkotki z płytą ze szkła spiekanego wprowadza się silny strumień powietrza z wydajnością 500 l/3,6ks i dodaje się równocześnie wodę amoniakalną w ilości stechiometrycznej w stosunku do roztworu zawierającego siarczan i chlorek żelazawy aż do uzyskania $\text{pH} = 7$ w celu wytrącenia zasadowego tlenku żelazowego FeOOH . Po zakończeniu dodawania wody amoniakalnej jeszcze przez 4,6ks przepuszcza się strumień powietrza. Otrzymany osad z roztworem pozostawia się na okres 9ks w celu odstania osadu. Następnie odsącza się osad i przemywa wodą destylowaną podgrzaną do 33K, aż do zaniku jonów siarczanowych i chlorkowych. Tak otrzymany osad suszy się w temperaturze 383K i otrzymuje się ferromagnetyczny $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o jednostkowym namagnesowaniu nie niższym niż $76,9 \cdot 10^{-7} \text{ Tm}^3/\text{kg}$, temperaturze Curie 930K, natężeniu koercyjnym $\text{IHC} = 485$ Oe, oraz o liczbie spinów na 1 kg pochodzących od jonów Fe^{3+} wynoszącej $1,03 \cdot 10^{25}$.

Przykład III. Do 1 litra 15% wodnego roztworu zawierającego 50% objętościowych FeSO_4 i 50% objętościowych FeCl_2 za pomocą bełkotki z płytą ze szkła spiekanego wprowadza się silny strumień powietrza z wydajnością 500 l/3,6ks i dodaje się równocześnie wodę amoniakalną z 50% nadmiarem w stosunku do ilości stechiometrycznych do roztworu zawierającego siarczan i chlorek żelazawy aż do uzyskania $\text{pH} = 7,4$ w celu wytrącenia zasadowego tlenku żelazowego FeOOH . Po zakończeniu dodawania wody amoniakalnej jeszcze przez 4,6ks przepuszcza się strumień powietrza. Otrzymany osad z roztworem pozostawia się na okres 9ks w celu odstania się osadu. Następnie odsącza się osad i przemywa wodą destylowaną podgrzaną do 333K, aż do zaniku jonów siarczanowych i chlorkowych. Tak otrzymany osad suszy się w temperaturze 383K i otrzymuje się ferromagnetyczny $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o jednostkowym namagnesowaniu nie niższym niż $78 \cdot 10^{-7} \text{ Tm}^3/\text{kg}$, temperaturze Curie 930K, natężeniu koercyjnym $\text{IHC} = 489$, oraz o liczbie spinów na 1 kg pochodzących od jonów Fe^{3+} wynoszącej $2,34 \cdot 10^{25}$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania ferromagnetycznego gamma- Fe_2O_3 polegający na poddawaniu wodnego roztworu siarczynu żelazawego równoczesnemu działaniu czynnika wytrącającego w postaci amoniaku i czynnika utleniającego w postaci gazowej, z n a m i e n n y t y m, że równoczesnemu działaniu czynnika wytrącającego w postaci amoniaku, dodawanego w ilości stechiometrycznej lub z 50 procentowym nadmiarem i czynnika utleniającego w postaci gazowej poddaje się 10–40% wodny roztwór żelazawy składający się z mieszaniny soli żelazawych FeCl_2 i FeSO_4 .