



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40397

Alfons Krause

Poznań, Polska

Kl. ~~12 n, 2~~

12 m, 49/00

Sposób otrzymywania ferromagnetycznych żelazinów

Patent dodatkowy do patentu nr 39902

Patent trwa od dnia 23 kwietnia 1956 r.

W patencie nr 39902 opisano sposób otrzymywania żelazinów ferromagnetycznych, nadających się między innymi do wytwarzania taśm magnetofonowych lub innych wytworów stosowanych w technice, wymagających od stosowanego tworzywa nie zanikających właściwości ferromagnetycznych.

Sposób ten polega na równoczesnym wytrącaniu wodorotlenku żelazawego z wodorotlenkiem drugiego metalu przez działanie na wodny roztwór soli odpowiednich metali roztworem ługu potasowcowego, najlepiej sodowego lub amoniakiem w stosunku równoważnikowym lub przy lekkim nadmiarze w temperaturze pokojowej, po czym przez wytrącone wodorotlenki przepuszcza się przez kilka godzin silny strumień powietrza aż do zupełnego utlenienia się wodorotlenku żelazawego.

Według wynalazku okazało się, że ferromagnetyczność tych związków występuje również

wtedy, gdy skład ich odbiega poważnie od właściwego wzoru szpinelu, jakim jest na przykład żelazin magnezowy o wzorze chemicznym $Mg(FeO_2)_2$, w którym jedna cząsteczka tlenku magnezowego przypada na jedną cząsteczkę Fe_2O_3 , czyli na 1 atom magnezu przypadają 2 atomy żelaza.

Stwierdzono, że ferromagnetyczny żelazin magnezowy można otrzymać nie tylko w przypadku użycia $Mg:Fe$ w stosunku 1:2, ale i wtedy, gdy stosunek ten wynosi od 1:20 do 40:1. Dla ferromagnetycznych żelazinów niklawych i kobaltawych ustalono również stosunki atomowe $Fe:Ni$ i $Fe:Co$ poważnie odbiegające od właściwego wzoru szpinelu. Dla żelazinu niklawego ustalono stosunek atomów $Ni:Fe$ od 12:1 do 1:20, a dla żelazinu kobaltawego stosunek atomów $Co:Fe$ od 10:1 do 1:20. Tak szeroka rozpiętość stosunków atomowych nie może jednak być stosowana w przypadku otrzymywania że-

żelazistego manganowego. Stwierdzono, że silnie ferromagnetyczne związki tego typu uzyskuje się, gdy stosunek atomowy $Mn:Fe$ wynosi 1:1 lub 2:1 lub 1:8. W przypadku stosunku $Mn:Fe = 1:10$ lub 4:1 nie powstają żelaziny ferromagnetyczne. Szczególną zaletą wszystkich wymienionych żelazynów jest to, że po wyprażeniu w temperaturze 1000°C lub wyższej stają się one od razu trwałymi związkami ferromagnetycznymi, nie wymagającymi przy obróbce powolnego i starannego chłodzenia, jak to ma miejsce np. u żelazynów otrzymywanych wyłącznie na drodze suchej, a mianowicie przez prażenie mieszaniny dwóch tlenków metali. Dla żelazynu barowego ustalono stosunek atomów $Ba:Fe$ w granicach 1:3 do 2:1.

Według wynalazku wskazane jest stosowanie temperatur prażenia od 600°—1300°C, przy czym w końcowej fazie prażenia stosuje się temperaturę prażenia około 1000°C.

Niżej przytoczone przykłady ilustrują najlepiej sposób według wynalazku.

Przykład I. 3,97 części wagowych siedmiowodnego siarczanu żelazawego i 1,45 części wagowych sześciowodnego chlorku magnezowego (stosunek atomowy $Mg:Fe = 1:2$) rozpuszcza się w 200 częściach wagowych wody destylowanej i dodaje 2 części wagowe ługu sodowego rozpuszczonego w dowolnej objętości wody. Całość poddaje się mieszanii, przy czym przepuszcza się przez mieszaninę silny strumień powietrza (w ciągu kilku godzin). Powstały żel żelazynu magnezowego odsąca się i wymywa od towarzyszących anionów siarczanowych i chłorowych. Osad suszy się na powietrzu w temperaturze pokojowej lub też suszy w suszarce w temperaturze do 100°C. Wysuszoną masę poddaje się następnie prażeniu w temperaturze 700°—1300°C, najlepiej w 1000°C, wskutek czego tworzy się silnie ferromagnetyczny żelazyn magnezowy barwy ciemnobrunatnej z odcieniem fioletowym.

Przykład II. 7,685 części wagowych siedmiowodnego siarczanu żelazawego i 0,5025 części wagowych sześciowodnego azotanu kobaltowego rozpuszcza się w 400 częściach wagowych wody destylowanej (stosunek atomowy $Co:Fe = 1:16$) zadaje 1 częśćią wagową amoniaku roztworzonego w dowolnej objętości wody i postępuje dalej jak w przykładzie I. Gdy do wytrącenia wodorotlenków kobaltowego i żelazawego stosuje się ług sodowy, otrzymuje się po

utlenieniu i wysuszeniu na powietrzu związek zawierający oprócz kobaltu i żelaza trójwartościowego pewną niewielką ilość żelaza dwuwartościowego. Z tej racji związek ten po wysuszeniu na powietrzu wykazuje ferromagnetyczność, którą traci dopiero w 400°C, przy czym powstaje ona ponownie przy prażeniu w temperaturze powyżej 600°C, a szczególnie powyżej 1000°C.

Przykład III. 3 części wagowe siedmiowodnego siarczanu żelazawego i 2,4 części wagowe czterowodnego siarczanu manganu w 200 częściach wagowych wody (stosunek atomowy $Mn:Fe = 1:1$) zadaje się 1,79 częściami wagowymi ługu sodowego rozpuszczonego w dowolnej objętości wody. Dalsze postępowanie przeprowadza się jak w przykładzie I, przy czym otrzymuje się ferromagnetyczny żelazyn manganowy, który po wyprażeniu w temperaturze 1000°C stanowi prawie czarny proszek.

Według wynalazku ferromagnetyczne tlenki metali można otrzymać także przez kombinowanie roztworów mieszanych wieloskładnikowych, np. soli żelaza, miedzi, kobaltu, niklu, magnezu, itp., otrzymując w wyniku odpowiednie mieszane tlenki ferromagnetyczne.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania ferromagnetycznych żelazynów przez zadawanie wodnych roztworów soli żelazawych z solami innych metali, roztworem ługu potasowcowego lub amoniaku, utlenianie wytrąconych wodorotlenków strumieniem powietrza, suszenie ich i prażenie według patentu Nr 39902, znamieny tym, że w celu uzyskania ferromagnetycznego żelazynu magnezowego ilość magnezu i żelaza dobiera się tak, ażeby stosunek atomów Mg i Fe w mieszaninie tlenków wynosił 1:20 do 40:1, w celu uzyskania ferromagnetycznego żelazynu niklawego ilość niklu, i żelaza dobiera się tak, ażeby stosunek atomów $Ni:Fe$ w mieszaninie tlenków wynosił 12:1 do 1:20, w celu uzyskania ferromagnetycznego żelazynu kobaltowego ilość kobaltu i żelaza dobiera się tak, ażeby stosunek atomów $Co:Fe$ w mieszaninie tlenków wynosił 10:1 do 1:20, w celu uzyskania ferromagnetycznego żelazynu manganowego ilość manganu i żelaza dobiera się tak, ażeby stosunek

atomów $Mg:Fe$ w mieszaninie tlenków wynosił 1:1 do 2:1 lub 1:8, a w celu uzyskania ferromagnetycznego żelazinu barowego ilość baru i żelaza dobiera się tak, ażeby stosunek atomów $Ba:Fe$ w mieszaninie tlenków wynosił 1:3 do 2:1.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się temperatury prażenia od $600^{\circ}C$ — $1300^{\circ}C$, najlepiej $1000^{\circ}C$.

A l f o n s K r a u s e

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych