

74. Alfons Krause, St. Gawrych und L. Mizgajski: Ein röntgenographisch amorphes und ferromagnetisches Eisen(III)-hydroxyd definierter Zusammensetzung, welches nicht altert. Die Struktur alternder und nicht-alternder Eisen(III)-hydroxyde (XXX. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]

(Eingegangen am 5. Januar 1937.)

Amorphe Metallhydroxyde sind gewöhnlich instabil und unterliegen spontanen Veränderungen, die man als Alterung²⁾ zu bezeichnen pflegt, wobei schließlich wohldefinierte kristalline Individuen entstehen. Allerdings hat man in einigen Fällen Ausnahmen von dieser Regel beobachten können, unter welchen das Chrom(III)-hydroxyd als bekanntes Beispiel zu nennen ist. Unter Wasser bei Zimmertemperatur aufbewahrt, bleibt dieses Gel dauernd röntgenographisch amorph, währenddessen aber gewisse Veränderungen dennoch möglich sind, welche Klanfer und Pavelka³⁾ an der mit der Zeit stattfindenden Löslichkeitsabnahme der Gele in Essigsäure erkannt haben, eine Methode, die übrigens schon früher A. Krause⁴⁾ zur Bestimmung des Alterungsgrades des gewöhnlichen amorphen Orthoferrihydroxyds⁵⁾ angewandt hat. Im Verlauf unserer weiteren Arbeiten gelang es uns nun, ein röntgenographisch amorphes Orthohydroxyd-Gel darzustellen, das während einer mehrjährigen Beobachtungsdauer nicht nur sein amorphes Röntgen-Diagramm beibehält, sondern auch in bezug auf seinen Wassergehalt stabil war und ferner seine Löslichkeit in konz. Essigsäure und in 32.5-proz. HNO₃ behauptete.

Die theoretischen und experimentellen Voraussetzungen für die Darstellung nicht-alternder Eisen(III)-hydroxyde⁶⁾.

Schon im Laufe unserer früheren Untersuchungen hatten wir Versuchsbedingungen gefunden, unter welchen die Alterung des amorphen Orthoferrihydroxyds aufgehalten werden konnte⁷⁾. So blieb das Gel in einer ≥ 4 -*n*. NaOH sogar monatelang unverändert, während z. B. unter 1-*n*. NaOH schon in wenigen Tagen schnelle Gelbfärbung und Goethit-Krystallisation eintrat⁸⁾.

¹⁾ XXIX. Mitteil. vergl. A. Krause u. H. Krach, B. **69**, 2708 [1936].

²⁾ vergl. Handb. d. allg. Chemie, Bd. IX: „Hydroxyde und Oxydhydrate“ von R. Fricke u. G. F. Hüttig, unter Mitwirkg. v. H. Zocher u. H. Saechtling, S. 515ff., Leipzig 1937; vergl. ferner R. Fricke, Chem. Novitäten **26**, H. 1—3, S. 1—9 [1936]; Inorgan. Colloid Chem. II: „The Hydrated Oxides and Hydroxides“ von H. B. Weiser, S. 21, New York u. London 1935; L. A. Welo u. O. Baudisch: „Active Iron II“, Chem. Rev. **15**, 79 [1934]; A. Simon, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **185**, 107 [1929]; A. Krause, H. Żakościukówna u. J. Cichowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **208**, 282 [1932].

³⁾ K. Klanfer u. F. Pavelka, Kolloid-Ztschr. **57**, 324 [1931].

⁴⁾ A. Krause, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **176**, 399 [1928].

⁵⁾ Aus Ferrisalzlösung mit Ammoniak gefällt; vergl. weiter unten.

⁶⁾ An einigen Untersuchungen sind auch H. Szezekocki, A. Szeliga u. R. Wajshof beteiligt (Diplomarbeiten 1934—1936).

⁷⁾ Sämtliche bisher bekannten Orthoferrihydroxyde können an ihrer Alterung verhindert werden; A. Krause u. L. Skorupska, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **216**, 381 [1934].

⁸⁾ A. Krause u. A. Lewandowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 328 [1932]; A. Krause, l. c.

Die 4-n. NaOH wirkt so stark peptisierend (quellend), daß sie die für die Krystallisation notwendige Vereinigung der Orthohydroxydmoleküle im Gel nicht zuläßt⁹⁾. Man kann diese Tatsache auch so deuten, daß durch rasches Hinzufügen der 4-n. NaOH „die Unterkühlung“ des amorphen Orthohydroxyds schnell und vollkommen aufgehoben wird, so daß eine Alterung bzw. Krystallisation oder „Entglasung“ praktisch nicht mehr in Frage kommt¹⁰⁾. Wie aus dem folgenden Schema (Fig. 1) ersichtlich ist, wirken zunehmende OH'-Konzentration und steigende Temperatur gleichartig, denn in beiden Fällen hat man es sicher mit einer Zunahme der Beweglichkeit der Moleküle zu tun. Nach A. Krause herrscht im isoelektrischen Punkt (J. P.) des Gels (p_H etwa 7.7)¹¹⁾ „die stärkste Unterkühlung“¹²⁾. Die Bewegungsfreiheit der Moleküle ist hier am geringsten; sie nimmt aber längs der Linie a—e dauernd zu (Fig. 1), bis schließlich bei sehr hoher NaOH-Konzentration und höherer Temperatur — infolge Auflösung des Orthohydroxyd-Gels zu Natriumferrit — die betreffenden Moleküle die größte Beweglichkeit erlangen, wie sie den Molekülen einer Flüssigkeit bzw. einer molekulardispersen Lösung oder im erweichten Zustand des Glases zukommt. Entsprechend den Krystallisationsregeln von G. Tammann muß also die Keimbildungsgeschwindigkeit (Ke. G.) und die Krystallisationsgeschwindigkeit (K. G.) — mutatis mutandis — bei mittlerer OH'-Konzentration am größten sein (etwa Punkt b und b_1), was auch tatsächlich der Fall ist¹³⁾. Dagegen ist die Alterungsgeschwindigkeit des Orthohydroxyds unter Wasser (etwa Punkt J. P.) sowie bei hoher OH'-Konzentration (etwa Punkt d) bedeutend geringer. Die von der modifizierten Regel geforderten Postulate werden durch das Experiment durchaus bestätigt¹⁴⁾. In gleichem Sinne macht sich auch der Einfluß der Temperatur geltend. Erhitzt man nämlich frisches und ausgewaschenes Orthohydroxyd-Gel 15 Min. in siedendem Wasser, wobei es weiter röntgenographisch amorph bleibt, und fügt nach dem Erkalten soviel NaOH (20⁰) hinzu, daß ihre Konzentration über dem Bodenkörper etwa 1-n. beträgt, so geht die Alterung (Gelbfärbung) langsamer vonstatten als beim frischen unbehandelten Orthohydroxyd (Tab. 3, Nr. 1 u. 5). Wahrscheinlich wird durch die höhere Temperatur die „Unterkühlung“ weitgehend aufgehoben, und zwar bis zu einem Grade, wo die Geschwindigkeiten der Keimbildung und der Goethit-Krystallisation nur noch kleine Werte haben (etwa Punkt c in Fig. 1). Auch das bei Zimmertemperatur unter Wasser aufbewahrte Orthohydroxyd verliert offenbar im Laufe der Zeit seinen „unterkühlten Charakter“ soweit, daß es merkbar krystallisationsfähig wird und allmählich in α -Fe₂O₃ übergeht¹⁵⁾. Wir

⁹⁾ A. Krause u. H. Torno, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 98 [1933].

¹⁰⁾ A. Krause, W. Świątkowska, H. Torno u. J. Stock, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 213 [1934].

¹¹⁾ A. Krause, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **148**, 273 [1925].

¹²⁾ vergl. Fußn. 10.

¹³⁾ Auf der sauren Seite des isoelektrischen Punktes liegen die Verhältnisse ganz ähnlich und betreffen die Goethit-Bildung usw. aus hydrolysierenden Fe(III)-Salzlösungen (A. Krause u. Mitarbeiter, s. Fußn. 10), worüber wir in Kürze ausführlich berichten werden. Fig. 1 ist also nach links zu durch ihr Spiegelbild so zu vervollständigen, daß der isoelektrische Punkt (J. P.) in die Mitte zu liegen kommt.

¹⁴⁾ vergl. A. Krause u. H. Torno, l. c.

¹⁵⁾ vergl. Fußn. 8 und G. F. Hüttig u. A. Zörner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **184**, 180 [1929].

möchten bei der Gelegenheit darauf hinweisen, daß man es in beiden Fällen, d. h. in beiden Alterungsrichtungen mit einer chemischen Krystallisation zu tun hat, denn das Orthohydroxyd krystallisiert nicht als solches, sondern es entstehen im Verlauf der Alterung neue Individuen, welche krystallin sind (Goethit oder α -Oxyd)¹⁶⁾, und zwar über eine Reihe wohldefinierter Zwischenprodukte¹⁷⁾. Die mit der Bildung der Substanz Hand in Hand gehende Krystallisation derselben ist eine Erscheinung, welche den hochmolekularen Stoffen eigen ist und sich von einer gewöhnlichen Krystallisation niedrigmolekularer Stoffe wesentlich unterscheidet.

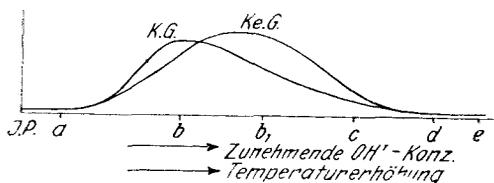


Fig. 1.

Wirkt man bei höherer Temperatur (t) und einer entsprechend hohen OH'-Konzentration (C) gleichzeitig auf das Orthohydroxyd-Gel ein, so gelingt es, seine Unterkühlung vollständig aufzuheben, und man erhält ein nicht-alterndes Gel. Es genügt hierbei schon eine siedende $n_{/1}$ -NaOH¹⁸⁾ im Reaktionsgemisch, vorausgesetzt, daß beide Faktoren (t) und (C) rasch genug einwirken, damit der Weg a—e sehr schnell durchschritten wird und demgemäß keine Keimbildung und Krystallisation in der Zwischenzeit erfolgen kann. Dabei findet keine Auflösung des Gels in der Natronlauge statt. Es wandelt sich nur in ein „nicht-unterkühltes“ um und behält diesen Zustand merkwürdigerweise auch nach gründlichem Auswaschen bei. Offenbar wird der bei der Aufhebung der Unterkühlung erreichte Punkt e beim Auswaschen nicht weiter als nach d zurückgesetzt (Fig. 1). Der Übergang des „unterkühlten“ Gels in das „nicht-unterkühlte“ Gel ist jedenfalls nicht

¹⁶⁾ Mit Recht sagen H. B. Weiser u. O. Milligan (Journ. phys. Chem. **39**, 25 [1935]), daß die Umwandlung des Orthohydroxyds in α -Fe₂O₃ auf Krystallwachstum des letzteren beruht (vergl. A. Krause u. H. Torno, l. c. S. 110). Irrtümlich dagegen ist die Behauptung der beiden Autoren, daß das Orthohydroxyd-Gel von vornherein als ein amorphes bzw. aus sehr kleinen Kryställchen bestehendes Oxyd anzusehen ist, das nur wasserhaltig ist. Das dunkelbraune, amorphe Orthoferrihydroxyd ist ein wahres Hydroxyd mit aktiven Wasserstoffen (vergl. A. Krause u. D. Kaniowska, l. c.; A. Krause, Kolloid-Ztschr. **75**, 288 [1936] sowie frühere Arbeiten seit 1931). Bei der Alterung handelt es sich um den Übergang: amorphes Hydroxyd → krystallines Oxyd oder amorphes Hydroxyd → krystallines Hydroxyd bzw. krystallines Oxydhydrat.

¹⁷⁾ Die Alterung: Orthohydroxyd → Goethit ist nicht nur in bezug auf die dabei entstehenden Zwischenprodukte (Polyorthohydroxyd → eisenige Säure (Keime) → poly-eisenige Säuren → Goethit) gut definiert (A. Krause u. A. Lewandowski, l. c.), sondern es ist auch die quantitative Trennung der einzelnen Phasen gelungen (A. Krause u. H. Torno, l. c.). Die von G. Jander u. K. F. Jahr (Kolloidchem. Beih. **43**, 354 [1936]) geäußerte Ansicht, daß die erwähnte Alterung „über eine große Anzahl nicht näher zu definierender Zwischenstufen“ zu Goethit führt, steht also mit den bestehenden Tatsachen nicht im Einklang.

¹⁸⁾ Ebenso vorteilhaft ist eine stärkere, z. B. 1.3-n. NaOH.

umkehrbar. Letzteres ist in bezug auf seine Molekülstruktur ein langkettiges Polyorthoferrihydroxyd¹⁹⁾ mit aktiven Wasserstoffen²⁰⁾, das bereits A. Krause und M. Ciokówna²¹⁾ in Händen gehabt haben. Wie aus den Angaben in Tab. I hervorgeht, liegt hier ein gut definiertes amorphes Metallhydroxyd²²⁾ vor.

Tabelle I.

Nr.	Art der Untersuchung	I	II	III
		Orthohydroxyd frisch gefällt	Orthohydroxyd 3 Min. in 1-n. NaOH gekocht (Polyorthohydroxyd)	Orthohydroxyd 30 Min. in 1-n. NaOH gekocht
1	Eigenschaften des Gels	dunkelbraune, voluminöse Paste, gut filtrierbar	dunkelbraun voluminös, etwas schleimig, schlechter filtrierbar	ähnlich wie II
2	Alterung	schnell	altert nicht	altert nicht
3	Lufttrocknung . . .	große schwarze Brocken, nicht am Glase haftend. Gelpulvert braun. nicht ferromagnet.	ähnlich wie I, Brocken etwas kleiner und glänzender	ähnlich wie II
4	Ferromagnetismus		schwach	schwach
5	Debye-Scherrer-Diagramm	amorph	amorph	amorph
6	Scheinbare Dichte	1	0.95	0.92
7	CO ₂ -Gehalt	1.5 %	0.5 %	0.5 %
8	SiO ₂ -Gehalt	0	0 bis Spur	0 bis Spur
9	Na ₂ O-Gehalt	0	0 bis Spur	0 bis Spur
10	H ₂ O-Gehalt	30 bis 31 %	rund 25 % ²³⁾	rund 25 %
11	Fe ₂ O ₃ :H ₂ O	1:3.9 bis 1:4.1	rund 1:3	rund 1:3
12	Löslichkeit in 32.5 % HNO ₃ (20 ⁰)	0 bis 0.2 % Fe ₂ O ₃ unlöslich	0.2 bis 1 % Fe ₂ O ₃ unlöslich	etwa 1 % Fe ₂ O ₃ unlöslich
13	Katalyt. H ₂ O ₂ -Zersetzung ²⁰⁾	stark	stark	etwas schwächer
14	Silberferrit-Synthese Ag ₂ O:Fe ₂ O ₃	1:1.28	1:1.02	—

¹⁹⁾ Das bei der Alterung bzw. Polymerisation des Orthohydroxyds in *n*₁-NaOH bei 20⁰ entstehende Polyorthohydroxyd ist zum Unterschied von dem hier beschriebenen, durch Heißpolymerisation gewonnenen Polyorthohydroxyd instabil und altert; vergl. Fußn. 17 und Schluß des Textes.

²⁰⁾ A. Krause u. D. Kaniowska, l. c.

²¹⁾ A. Krause u. M. Ciokówna, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 23 [1932].

²²⁾ vergl. besonders die Diskussion in Ztschr. angew. Chem. **42**, 885 [1929]. Was das frisch gefällte Orthohydroxyd anbelangt, so ist es in bezug auf das in Form von OH-Gruppen vorhandene Wasser durch die Silberferrit-Synthese definiert; A. Krause u. K. Pilawski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **197**, 301 [1931].

²³⁾ Das direkt aus Ferrinitrat gewonnene Präparat scheint etwas wasserärmer zu sein als das aus Orthohydroxyd. In keinem Fall betrug der Wassergehalt der Präparate II und III weniger als 20 %.

Bei der Herstellung des nicht-alternden Polyorthohydroxyds ergeben sich keine präparativen Schwierigkeiten, wenn man sich genau an die gegebene Vorschrift hält. Das Orthohydroxyd (A 1) fällt man durch Zugabe von 15 ccm 25-proz. Ammoniak zu einer Lösung von 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Wasser bei etwa 20°. $\frac{1}{4}$ des gründlich ausgewaschenen Gels (etwa 0.25 g Fe_2O_3 entspr.) wird in Wasser (insgesamt 100 ccm) aufgeschlämmt und rasch in 100 ccm stark siedende carbonatfreie²⁴⁾ 2-n. NaOH eingegossen, welche sich in einem 1-l-Stehkolben („Alborex“ oder Eserco“) befindet. Der Kolben ist mit starker Flamme dauernd zu erhitzen. Nach dem Eingießen der Orthohydroxyd-Aufschlammung sinkt die Temperatur vorübergehend auf etwa 77°, um nach Ablauf von ungefähr 1½ Min. wieder den Siedepunkt (etwa 103°) zu erreichen. Man kocht noch 3 Min.²⁵⁾, ersetzt das verdampfende Wasser durch Einträufeln von heißem Wasser, dekantiert nach kurzem Absitzen, filtriert und wäscht mit warmem oder besser mit kaltem Wasser solange aus, bis das Filtrat keine Reaktion mit Phenolphthalein gibt. Statt der Orthohydroxyd-Aufschlammung kann man auch eine Ferrinitrat-Lösung benutzen. Man löst 1.8 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Wasser und verfährt weiter wie oben. Die aus Ferrinitrat direkt gewonnenen Präparate sind in der Qualität etwas besser.

Die angegebenen Versuchsbedingungen wurden auf Grund zahlreicher Versuche genau erprobt und können als sicher gelten. Irgendwelche, auch scheinbar belanglose Änderungen sind daher nicht ratsam, weil das frische Orthohydroxyd sehr labil und empfindlich ist und leicht einer Dehydratation zu Oxyd unterliegen kann. Vor allem soll man nicht mehr als die angegebene Menge Orthohydroxyd verwenden, da sonst die „Unterkühlung“ offenbar nicht schnell genug aufgehoben werden kann. Ebenso ist die Wahl des Gefäßes von großer Bedeutung. Benutzt man statt des vorgeschriebenen 1-l-Stehkolbens einen Kolben oder offene Schalen kleineren Inhalts, insbesondere solche mit rundem Boden, so mißlingt der Versuch meist, wahrscheinlich deshalb, weil die Höhe der Orthohydroxyd-Schicht und der Flüssigkeitssäule größer ist als zuvor und das Wiederaufkochen des Reaktionsgemisches nicht genügend schnell vonstatten geht. Aus diesen Gründen sind auch größere Flüssigkeitsmengen zu vermeiden. Tabelle 2, S. 398, bringt die hier obwaltenden Verhältnisse an einigen Beispielen zum Ausdruck.

Das richtig hergestellte Polyorthohydroxyd ist unveränderlich, auch in bezug auf seinen Wassergehalt, und behält diesen Zustand selbst beim jahrelangen Aufbewahren unter Wasser oder in $n/1$ -NaOH (20°) bei. Nur die Silberbindung und die katalytischen Fähigkeiten der H_2O_2 -Zersetzung nehmen dabei etwas ab²⁶⁾, indem offenbar das Hydroxydwasser langsam in Hydratwasser übergeht. Röntgenographisch lassen sich derart subtile Veränderungen nicht feststellen; das Hydrogel bleibt dauernd amorph. Es altert also im Sinne der Frickeschen Definition nicht und ist somit in die 3. Gruppe seiner Einteilung einzureichen, welcher die langsam oder die nicht-alternden Hydroxyde bzw. Metalloxydhydrate (Cr(III), Nb(V), Ta(V)) angehören²⁷⁾.

Am meisten erinnert unser Gel an das Chrom(III)-hydroxyd, indem sein sehr widerstandsfähiges Verhalten bei höheren Temperaturen besonders charakteristisch ist. Man kann das Polyorthohydroxyd mehrere Stunden in 1-n. NaOH kochen, ohne daß das Debyeogramm sich dabei ändert. Zehn-

²⁴⁾ Durch Verdünnen einer nach Sørensen hergestellten konz. Natronlauge.

²⁵⁾ Man kann auch länger kochen; es genügen aber 3 Min.

²⁶⁾ A. Krause u. D. Kaniowska, l. c.

²⁷⁾ R. Fricke, l. c.; auch die von A. Krause u. S. Krzyżanski (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **227**, 417 [1936]) beschriebenen mikrokristallinen Ortho-Eisen(III)-hydroxyde, insbesondere das aus viereckigen Plättchen bestehende, gehört zu den nicht-alternden Hydroxyden und erinnert sehr an das obige nicht-alternde Polyorthohydroxyd.

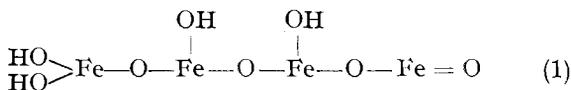
Tabelle 2.
Orthohydroxyd-Gel in 1-n. NaOH gekocht. Kochdauer 15 Min.

Nr.	Kochgefäß	Menge des Gels	Flüssigkeitsmenge	Erste Anzeichen einer Veränderung	Aussehen des fertigen Gels	Löslichkeit des Trockengels in 32.5%-HNO ₃ (20°)		°/o H ₂ O (Diff.)
						% Fe ₂ O ₃ unlösl.	% Fe ₂ O ₃ lösl.	
						insgesamt 100% Fe ₂ O ₃		
1	1-l-Stehkolben (Jena)	1/4 Port.	100 ccm 2-n. NaOH + 100 ccm Gel-Aufschlämmung	unverändert	unverändert	0.5	99.5	27.5
2	Wie Nr. 1	1/2 Port.	100 ccm + 100 ccm	unverändert	unverändert	1.2	98.8	27.5
3	Wie Nr. 1	1/2 Port.	200 ccm + 200 ccm	nach 7—8 Min.	rote Keime	4.5	95.5	27.3
4	Wie Nr. 1	1 Port.	200 ccm + 200 ccm	nach 6—7 Min.	rötl. braun	10.4	89.6	21.8
5	1/2-l-Stehkolben (Jena)	1/2 Port.	100 ccm + 100 ccm	nach 5—6 Min.	rötl. braun	17.5	82.5	22.5
6	300 ccm-Glaskchale (Jena)	1/2 Port.	100 ccm + 100 ccm	nach 5—6 Min.	rötl. braun	19.5	80.5	23.5
7	300 ccm-Porzellanschale	3/4 Port.	50 ccm + 50 ccm	nach 5—6 Min.	ziegelfarben	19.5	80.5	22.0

Ann. zu Tab. 2. Der in 32.5 %-HNO₃ unlösliche Anteil besteht meist aus α -Fe₂O₃.

stündiges Erhitzen des Gels in Wasser (Platingefäß) oder kurze Autoklavbehandlung bei 150° verändert das amorphe Röntgen-Bild in sehr geringem Maße. Das aus Ferrinitrat direkt gewonnene Polyorthohydroxyd erweist sich in dieser Hinsicht noch stabiler. Das sind wohl die markantesten Unterschiede gegenüber dem gewöhnlichen, frisch gefällten Orthohydroxyd-Gel (Tab. 3). Der an sich eigenartige Fall, daß das amorphe Eisen (III)-hydroxyd je nach der Vorbehandlung alterungsfähig oder alterungsunfähig sein kann, dürfte aber unseres Erachtens nicht vereinzelt dastehen, sondern ein allgemeines Kennzeichnen der „amorphen Materie“ und besonders der Metallhydroxyde sein. Auffällig ist nur, daß der „nicht-unterkühlte“ Zustand nicht gittermäßig geordnet ist, obwohl er eine ganz unerwartete Stabilität besitzt. Trotz des amorphen Röntgenogramms ist möglicherweise doch eine gewisse Ordnung vorhanden, die sich auf die sehr kleinen Primärteilchen oder auch auf den Bau und die Form der Einzelmoleküle erstreckt.

Die gleichwertige Verteilung der Valenzen des dreiwertigen Eisens kann in der Ebene gedacht werden. Die bisherige Strukturformel für das Orthohydroxyd



nimmt dann folgende Gestalt an:

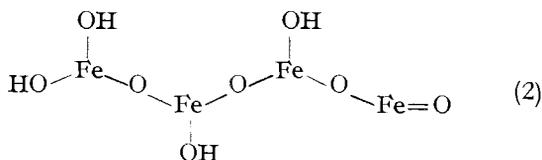
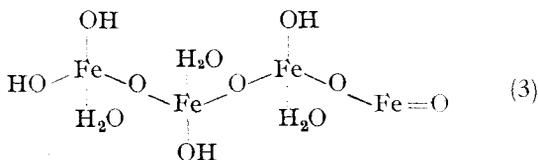


Tabelle 3.
Alternde und nicht-alternde Orthohydroxyde.

Nr.	Untersuchtes Hydroxyd	Art der Behandlung	Zusammensetzung des fertigen Hydroxyds		% H ₂ O (Diff.)	Röntgen-Befund
			% Orthohydr.	% α -Fe ₂ O ₃ od. Goethit		
1		67 Tage in 0.5-n. und 1.5-n. NaOH (20°) aufbewahrt	0	100 G	14—17	Goethit-Diagramm
2	Frisch gefälltes Orthohydroxyd-Gel	15 Min. in Wasser gekocht	98.9	1.1 Ox	27.6	amorph
3		10 Stdn. in Wasser gekocht	34.0	66.0 Ox	9.0	α -Fe ₂ O ₃ -Diagramm
4		5 Min bei 150° in Wasser erhitzt	70.3	29.7 Ox	22.0	α -Fe ₂ O ₃ -Diagramm
5	Wie Nr. 2 hergestellt	dann 67 Tage in 0.8-n. NaOH bei 20°	46.4	53.6 G	16.8	Goethit-Diagramm
1a		140 Tage in 1-n. NaOH bei 20° aufbewahrt	97.9	2.1	25.9	amorph
1b	Orthohydroxyd-Gel	769 Tage in 1.5-n. NaOH bei 20° aufbewahrt	98.1	1.9	26.5	amorph
3a	$n/4$ -NaOH gekocht	10 Stdn. in Wasser gekocht	99.3	0.7	26.5	Anzeichen zweier sehr verwaschener und sehr verbreiteter „Linien“.
4a	(Polyorthohydroxyd)	5 Min. bei 150° in Wasser erhitzt	98.3	1.7	22.0	

Anm. zu Tab. 3. Die Zusammensetzung der Hydroxyde wurde durch Behandlung mit 32,5-proz. HNO₃ ermittelt, wobei der Orthohydroxyd-Anteil löslich ist. „G“ bedeutet Goethit, „Ox“— α -Fe₂O₃. Die im Goethit-Anteil u. U. vorhandene eisenige Säure wurde nicht besonders bestimmt; vergl. darüber A. Krause u. H. Torno, l. c.

In den Ecken lassen sich noch Wassermoleküle unterbringen, wodurch man zugleich dem hydrophilen Charakter des Orthohydroxyds gerecht wird. Letzteres ist sogar im lufttrocknen Zustand so wasserreich, daß es etwa 30% Wasser bzw. > 3 Mol. H₂O auf 1 Mol. Fe₂O₃ enthält. Strukturformel (3) entspricht der Bruttoformel (Fe₂O₃·2.5 H₂O)₂.

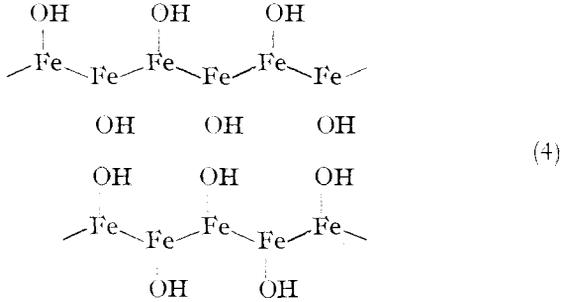


Falls man am letzten rechtsstehenden Fe-Atom noch weitere H₂O-Moleküle anbringt, so kommen im ganzen ≥ 3 H₂O auf 1 Fe₂O₃ in brutto.

Solche Zickzackmoleküle, deren Länge beim Polyorthohydroxyd sich auf 40—50 Fe-Atome belaufen kann²⁸⁾, sind in bezug auf ihre Molekülform wesensverwandt mit den zu bildenden Gittern der Alterungs-Endprodukte.

²⁸⁾ Einzelheiten darüber vergl. bei A. Krause u. M. Ciokówna, l. c.

Sie sind sozusagen die minimalsten natürlichen Bausteine der letzteren. Im Hinblick auf den Alterungsprozeß sind also keine sterischen Hindernisse vorhanden. Die Moleküle können leicht geordnet und so aneinandergefügt werden, daß daraus das Gitter des Goethits oder des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aufgebaut werden kann:



Auf diese Weise entsteht ein Fachwerk (Netzebenen) von lauter Sechsecken²⁹⁾, in welchen die O-Atome so geordnet sind wie z. B. die oberste

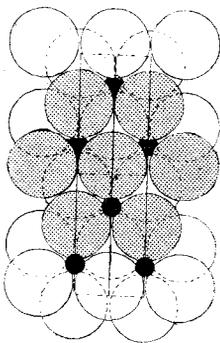
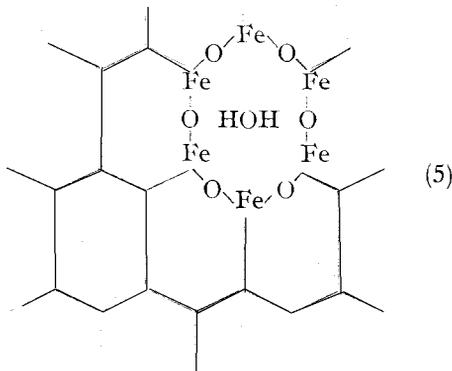


Fig. 2.

Schicht einer hexagonal dichtesten Kugelpackung, die dem Goethit-Gitter ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)_n eigen ist. Durch sinngemäßes Übereinanderschichten der Netzebenen läßt sich eine solche Packung der O-Atome leicht erzielen³⁰⁾. Man vergleiche diesbezüglich die annähernd dichteste hexagonale Kugelpackung der O-Atome, wie sie im Goethit-Gitter ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)_n bzw. im Diaspor-Gitter ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)_n vorhanden ist (Fig. 2)³¹⁾.

Auch das $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gitter kann aus Formel (5) bei Abwesenheit der H_2O (HOH)-Moleküle aufgebaut werden, da im letzteren die Konfiguration der O-Atome ähnlich ist wie im Goethit-Gitter.

²⁹⁾ vergl. A. Krause u. H. Krach, l. c.

³⁰⁾ Die Fe- und O-Atome brauchen nicht in derselben Ebene zu liegen; vergl. auch Fußn. 28.

³¹⁾ vergl. M. Défilandre, Bull. Soc. franç. Minéral. **55**, 140 [1932]; S. Goldsztaub, Compt. rend. Acad. Sciences **195**, 964 [1932].

Um die andersartige Struktur des nicht-alternden amorphen Poly-orthohydroxyds zu verstehen, ist im Hinblick auf den Molekülbau zu berücksichtigen, daß durch die in den Ecken der Zickzackmoleküle (3) befindlichen H_2O -Moleküle die Fe-Atome koordinativ vierwertig sein können. Demzufolge ist außer Formel (3) noch eine tetraedrische Anordnung der Atome möglich, wobei sogar asymmetrische Fe-Atome denkbar sind³²⁾. Ein solcher Molekülbau bietet aber unseres Erachtens sterische Hindernisse, indem die Moleküle nicht ohne weiteres geeignet sind, sich derjenigen Ordnung zu fügen, welche nach dem obigen Schema (1), (2), (3) und (4) für das Zustandekommen des Goethit-Gitters oder des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gitters notwendig ist.

75. Raluca Ripan-Tilici: Komplexe Piperazin-Metall-Sulfate.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Cluj, Rumänien.]

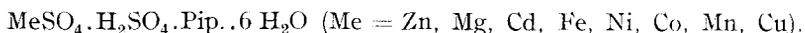
(Eingegangen am 8. Januar 1937.)

A. Werner¹⁾ teilt die Doppelsulfate ein 1) in die Klasse der gewöhnlichen Doppelsulfate, die die Alaune und die Sulfate aus der „Vitriol-Reihe“, enthalten, in welchen „die beiden Metallatome ionogen an SO_4 gebunden sind“, und 2) in die Reihe der Sulfatosalze, aus deren wäßrigen Lösungen SO_4 durch Barium-Ion nicht niedergeschlagen wird; Beispiele für diesen Fall sind die Chromschwefelsäure-, die Délepineschen Salze u. a. m.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um diejenigen Verbindungen höherer Ordnung zu untersuchen, die durch Konzentrieren der Mischungen der wäßrigen Lösungen von einfachem metallischen Sulfat mit dem Sulfat einer Base entstehen, und um die Klasse festzulegen, der diese Verbindungen einzugliedern sind.

Als Ausgangsbasis wurde Piperazin²⁾ mit einer mittleren Stärke ($K_b = 6.4 \times 10^{-5}$) gewählt, dessen Sulfat in Wasser löslich genug ist, daß eine Verunreinigung der auszukristallisierenden Verbindungen vermieden wird.

In der Tat kristallisieren aus der Mischung Salze aus, die luftbeständig sind, falls sie von der anhaftenden Mutterlauge sorgfältig befreit worden sind; einige sind farblos, so die Verbindungen von Zn, Mg und Cd, während die übrigen an die Eigenfarbe der einfachen Sulfate erinnernde Färbungen aufweisen; das Cu-Salz ist blau, das Co-Salz rot, das Ni-Salz grün, das Mn-Salz rosa und das Fe-Salz zeisig-grün. Überraschenderweise entsprechen sie auf Grund der Analyse der Zusammensetzung:



Bei allen Salzen finden wir nicht nur das Verhältnis 1 Me : 2 SO_4 : 1 Pip.²⁾, sondern auch stets 6 Mol. Wasser, obwohl keines der einfachen Sulfate, von denen ausgegangen wurde, diesen Wassergehalt aufweist. Diese 6 Wassermoleküle stellen also einen gesättigten Koordinationsgrad dar, der durch das neue molekulare Gleichgewicht gefordert wird.

³²⁾ Untersuchungen darüber sind im Gange; die bisherigen Versuche waren erfolglos.

¹⁾ A. Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie, 3. Aufl., S. 132.

²⁾ Piperazin = Pip.