

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Unicam-Gerät SP 500 bestimmt. Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT (Dr. H. GYSEL), Basel.

Herrn Prof. H. ERLLENMEYER danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für seine Anregungen. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

SUMMARY

The preparation of Co^{II} -porphirin is described. Some by-products have been isolated and spectrophotometrically characterised.

Anstalt für Anorganische Chemie,
Universität Basel

91. Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen(III)-hydroxiden mit ^{59}Fe I

Fällungs- und Auflösungsversuche

von H. Lengweiler, W. Buser †¹⁾ und W. Feitknecht

(6. III. 61)

1. Einleitung. – Es ist erstaunlich, dass über die Löslichkeit der Eisen(III)-hydroxide wenig sichere Daten bekannt sind. So streuen die Angaben über das Löslichkeitsprodukt sehr stark²⁾. Die neueste Arbeit von BIEDERMANN & SCHINDLER³⁾ enthält eine Zusammenstellung und kritische Beurteilung früherer Arbeiten. Die Hydrolysegleichgewichte im sauren Gebiet wurden vor allem durch HEDSTRÖM⁴⁾, VOSBURG und Mitarbeiter⁵⁾ und MULAY & SELWOOD⁶⁾ untersucht. Im pH-Gebiet 2–11 bestimmten GAYER & WOONTER⁷⁾ die Gesamtlöslichkeit des Eisen(III)-hydroxides. Für das stärker alkalische Gebiet scheinen hingegen exakte Löslichkeitsbestimmungen zu fehlen.

Unter den Begriff Eisen(III)-hydroxid fallen eine Reihe strukturell verschiedener Verbindungen (siehe z. B.⁸⁾). Bei raschem Versetzen von Eisen(III)-salz-Lösungen mit Lauge entsteht vorerst *amorphes Hydroxid*, das je nach den Bedingungen verschieden rasch und ungleich vollständig kristallin wird. Dabei bildet sich bevor-

¹⁾ Die Arbeit wurde durch Herrn Prof. Dr. W. BUSER angeregt und ist durch ihn bis kurz vor seinem Tode (Okt. 1960) geleitet worden.

²⁾ J. BJERRUM & G. SCHWARZENBACH, L. G. SILLÉN, *Stability Constants of Metal-ion-Complexes*, Part II: Inorganic Ligands with Solubility Products of Inorganic Substances. London: The Chemical Society, Burlington House, 1958.

³⁾ G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, *Acta chem. scand.* **11**, 731 (1957).

⁴⁾ B. HEDSTRÖM, *Arkiv Kemi* **6**, 1 (1953).

⁵⁾ T. SIDDAL & W. VOSBURG, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4270 (1951); R. M. MILBURN & W. C. VOSBURG, *ibid.* **77**, 1352 (1955).

⁶⁾ L. N. MULAY & P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2693 (1955).

⁷⁾ K. GAYER & L. WOONTER, *J. physic. Chemistry* **60**, 1569 (1956).

⁸⁾ W. FEITKNECHT, *Z. Elektrochem.* **63**, 34 (1959).

zugt α -FeOOH, u. U. auch α -Fe₂O₃ und nur unter besonderen Bedingungen β - und γ -FeOOH^{9–12}).

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Löslichkeit von amorphem Eisen(III)-hydroxid und α -FeOOH in Abhängigkeit vom pH zu bestimmen. Die untersuchten Bodenkörper wurden röntgenographisch und elektronenmikroskopisch charakterisiert.

Neben bewährten klassischen Methoden wie EMK-Messung, Konduktometrie, Spektrophotometrie usw. werden in den letzten Jahren für Löslichkeitsbestimmungen immer mehr auch radiochemische Verfahren^{13–15}) herangezogen, die den wesentlichen Vorteil haben, dass die Löslichkeit auch bei sehr schwer löslichen Verbindungen wie Fe^{III}-Hydroxid direkt bestimmt werden kann. Dabei ist zu beachten, dass die gemessene Löslichkeit stets der *totalen Löslichkeit* des Bodenkörpers entspricht und deshalb sowohl freie wie komplex gebundene Ionen umfasst.

Das Verfahren ist einfach: Der Bodenkörper wird mit einem radioaktiven Leitindikator indiziert; darauf wird die gelöste Menge Festkörper durch Messung der Aktivität der wässrigen Phase ermittelt. Wesentlich ist dabei u. a. die saubere Trennung der festen Phasen von der Lösung. Die Anforderungen sind besonders dort gross, wo wie im Falle des Fe^{III}-Hydroxides kolloiddisperse Bodenkörper vorliegen. Je kleiner die Löslichkeiten sind, umso mehr fallen Störungen ins Gewicht, die meist stark erhöhte Löslichkeiten vortäuschen. Eine einfache Filtration mit Filtertiegeln genügte deshalb bei unsern Versuchen nur ausnahmsweise. Meistens musste der Bodenkörper durch Ultrazentrifugieren abgetrennt werden, doch können auch hierbei sehr kleine Kolloidteilchen noch in Lösung bleiben. Auf diese Schwierigkeit hat bereits HAISSINSKY¹⁶) bei seinen Untersuchungen an Radiokolloiden hingewiesen.

Bei sehr schwerlöslichen und gehemmten Verbindungen, wie den Eisenhydroxiden, stellt sich das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung häufig ausserordentlich langsam ein und wird u. U. in angemessener Zeit überhaupt nicht erreicht¹⁶). Durch Fällungs- und Auflösungsversuche kann geprüft werden, ob die gemessenen Werte einem Gleichgewichtszustand entsprechen.

2. Versuchsanordnung. – *Radiochemisches:* Das verwendete Isotop ⁵⁹Fe (γ , β -Mischstrahler) wurde vom englischen Radiochemical Centre Amersham als FeCl₃ in 0,1N HCl gelöst bezogen. Die spezifische Aktivität der Lösungen war hoch, sodass das aktive Eisen bei den Löslichkeitsversuchen stets als gewichtslos vernachlässigt werden konnte. Die Aktivitätsmessungen wurden mit einem Kristallszintillationszähler (Tracerlab P 20 CQG) durchgeführt. Der verwendete Lochkristall (NaJ) gestattete, die Messproben als Lösungspräparate zu messen. Die Zählausbeute betrug bei einem Flüssigkeitsvolumen von 5 ml 23,7%, bei 10 ml 17,5%. Es wurde darauf geachtet, dass die zu messenden Aktivitäten mehr als 100 tpm. betragen, um den statistischen Fehler und die Messzeit in einem vernünftigen Rahmen zu halten.

⁹) A. KRAUSE, Z. anorg. allg. Chem. 219, 219 (1934), und weitere Arbeiten dieses Autors.

¹⁰) O. GLEMSER, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 2117 (1937).

¹¹) U. SCHWERTMANN, Z. anorg. allg. Chem. 298, 337 (1959).

¹²) W. MICHAELIS, Diss. Bern 1960.

¹³) M. HAISSINSKY, Bull. Soc. chim. France 17, 827 (1950); R. A. COOLEY, J. Amer. chem. Soc. 73, 4022 (1951).

¹⁴) E. BERNE, Z. Naturforschg. 8a, 719 (1953).

¹⁵) G. SCHWARZENBACH, Chimia 12, 84 (1958).

¹⁶) M. HAISSINSKY, Les Radiocolloides, Hermann & Cie., Paris 1934.

Lösungen: Es wurden durchwegs MERCK *p. a.* Substanzen verwendet. Die Versuche wurden in 3M NaClO₄ ausgeführt, um den Anschluss an die Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von BIEDERMANN & SCHINDLER³⁾ zu erhalten. Die Herstellung der Lösungen von Fe(ClO₄)₃, NaClO₄, NaOH usw. sind in der Arbeit von BIEDERMANN & SCHINDLER³⁾ ausführlich beschrieben.

Messungen: Die Löslichkeit des amorphen Fe^{III}-hydroxides wurde stets in Fällungs- und in Auflösungsversuchen bestimmt. Beim α -FeOOH beschränkten sich die Bestimmungen auf Auflösungsversuche, da die Verbindung nicht direkt im Fällungsvorgang in genügender Reinheit hergestellt werden konnte.

Beim *Fällungsversuch* wurde die indizierte Lösung bis zum gewünschten pH mit Natriumhydroxid versetzt. Es darf angenommen werden, dass dabei die spezifische Aktivität im Niederschlag und in der Lösung gleich wird. Nachdem sich im System das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde die Aktivität der Lösung nach Abtrennen des Bodenkörpers gemessen und aus dem Vergleich der Gesamtaktivität des Systems (Lösung und Festkörper) zur Teilaktivität der Lösung die Löslichkeit des Hydroxides berechnet.

Im *Wiederauflösungsversuch* wurde ein vorerst hergestelltes Fe^{III}-Hydroxid von genau definierter spez. Aktivität in Lösungen von verschiedenen pH aufgeschlämmt; nach verschiedenen Zeiten wurde die in Lösung gegangene Menge Eisen(III)-hydroxid wie oben bestimmt.

Die Proben wurden jeweils in verschlossenen Glas- oder Polyäthylengefässen auf einer Rollmaschine geschüttelt. Während sich das Gleichgewicht beim amorphen Hydroxid im alkalischen (pH > 12) und sauren (pH < 3,5) Gebiet nach ungefähr 4 Tagen eingestellt hatte, war dies für das Zwischengebiet sehr fraglich (vgl. Abschnitt 3).

Das pH wurde je nach Acidität titrimetrisch (pH > 12) oder potentiometrisch (pH < 12) bestimmt. Die Messzelle des pH-Meters (METROHM E 187) war aus einer U-Glaselektrode METROHM (Alkalifehler unterhalb pH 12 zu vernachlässigen) und einer Kalomelektrode aufgebaut. Das pK_w beträgt bei 25° für 3M NaClO₄ 14,22³⁾. Unsere Messungen wurden bei Zimmertemperatur (ungefähr 20°) durchgeführt, wobei sich das pK_w in erster Näherung zu 14,40 berechnen lässt.

Die Abtrennung der wässrigen Phase durch eine einfache Filtration (G4-Glasfildertiegel) erwies sich einzig im alkalischen Gebiet beim amorphen Hydroxid als ausreichend. In allen andern Versuchen wurde der Bodenkörper mit Hilfe einer Ultrazentrifuge (SPINCO, Zentrifugationsbedingungen meist 93000 g, 3 h) abgetrennt. Der maximale Durchmesser der unter diesen Bedingungen in Lösung gebliebenen Teilchen lässt sich abschätzen.

3. Ergebnisse und Diskussion. — *A. Löslichkeit des amorphen Fe^{III}-Hydroxides.* Wie bereits erwähnt, entsteht beim raschen Versetzen von Eisen(III)-salz-Lösungen mit Lauge stets amorphes Hydroxid. Amorphe Verbindungen als metastabile Zwischenprodukte meist komplizierter Alterungsprozesse sind uneinheitlich. So ist bekannt, dass sie beispielsweise je nach Herstellungsart, Alterungszeit usw. verschiedene Aktivitäten aufweisen können. Stark von der Aktivität fester Stoffe abhängige Grössen wie Löslichkeit und Wärmehalt sind geeignet, bestimmte Bildungsformen der amorphen Verbindungen auseinanderzuhalten¹⁷⁻¹⁹⁾. Beim amorphen Fe^{III}-Hydroxid kommt hinzu, dass Unsicherheit über seine Zusammensetzung besteht. Die Existenz eines stabilen echten Hydroxids der Formel Fe(OH)₃ wird allgemein bezweifelt. Nach neuesten Arbeiten von GLEMSER²⁰⁾, die sich auf Messungen der Infrarotabsorption und der Protonenresonanzen stützen, bildet sich unmittelbar beim Fällungsvorgang eine instabile Verbindung von der Zusammensetzung Fe(OH)₃, die sich beim Altern durch Kondensation in Verbindungen umwandelt, die man als FeO_n(OH)_{3-2n} formulieren kann. Im folgenden wird aber für das amorphe Hydroxid der Kürze halber die Formel Fe(OH)₃ verwendet.

¹⁷⁾ R. FRICKE & K. MEYRING, Z. anorg. allg. Chem. 230, 357 (1937).

¹⁸⁾ W. FEITKNECHT & E. HÄBERLI, Helv. 33, 922 (1950).

¹⁹⁾ W. FEITKNECHT, Kolloid Z. 136, 52 (1954).

²⁰⁾ O. GLEMSER, Z. anorg. allg. Chem. 297, 175 (1958); Nature 183, 943 (1959).

a) *Löslichkeit im sauren Gebiet ($pH \leq 5$)*. Die Löslichkeit des Fe^{III} -Hydroxides im sauren Gebiet ist einerseits durch das Löslichkeitsprodukt und andererseits durch die Hydrolysegleichgewichte bestimmt. Damit lässt sich die totale Löslichkeit ermitteln. Unsere Berechnung der Gesamtlöslichkeitskurve stützt sich auf Werte von BIEDERMANN & SCHINDLER³⁾ und HEDSTRÖM⁴⁾.

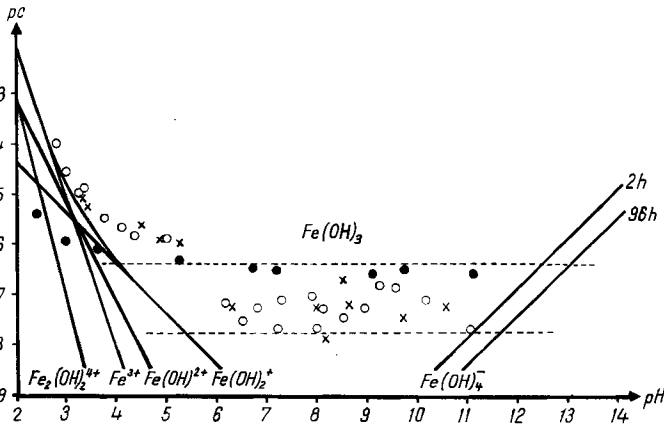


Fig. 1. Löslichkeitsdiagramm des amorphen Fe^{III} -hydroxids

- = Fällungsversuche
- × = Auflösungsversuche
- = Werte GAYER & WOONTNER⁵⁾

In der Fig. 1 ist der negative Logarithmus der gesamten Menge des gelösten Eisenhydroxids (p_c) gegen das pH aufgetragen. Die Messpunkte in Fig. 1, die Werte des stationären Zustandes darstellen, stimmen bis ungefähr pH 3,5 befriedigend mit der berechneten Löslichkeitskurve überein. Während HEDSTRÖM⁴⁾ die Hydrolysegleichgewichte in übersättigten Lösungen, also in homogenen Systemen bestimmte, wobei sich der Messbereich bis ungefähr pH 3 erstreckte, zeigen unsere Ergebnisse, dass offenbar auch bei etwas höhern pH und zudem in Lösungen, die an Bodenkörper gesättigt sind, die postulierten Gleichgewichte gelten.

Der Einfluss der Alterung auf die Löslichkeit konnte infolge der umständlichen Ultrazentrifugation nicht systematisch verfolgt werden. Immerhin zeigten die Versuche, dass nach ungefähr 5 Tagen ein stationärer Zustand erreicht wurde, eine Beobachtung, die sich mit den Erfahrungen von BIEDERMANN & SCHINDLER³⁾ deckt. Der stationäre Zustand entspricht dem wahren Gleichgewicht, da die Bestimmungen der Auflösungsversuche gegen die Werte der Fällungsversuche konvergierten.

Die Messresultate im *schwächer sauren Gebiet* (pH 3,5–5) waren unübersichtlich. Als erstes konnten keine konstanten Löslichkeitswerte mehr erreicht werden. Entgegen der Erwartung wurden mit zunehmender Alterung grössere Löslichkeiten gemessen. Da die Löslichkeitszunahme bei allen Bestimmungen im Gebiet $pH > 3,5$ beobachtet wurde, dürfte es sich nicht um einen Störeffekt handeln. Die in Fig. 1 eingetragenen Werte stammen von Bestimmungen nach 20–30 Tagen Alterung. Die experimentell gefundenen Löslichkeiten liegen durchwegs höher als die aus den Gleichgewichtskonstanten berechneten. Die Abweichungen werden mit steigendem pH grösser. Das

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ muss offenbar neben den postulierten Gleichgewichten von HEDSTRÖM⁴⁾ in einer weitem Form gelöst sein, sei es molekular oder kolloiddispers. Auf Grund des bei der Ultrazentrifugation wirksamen Zentrifugalfeldes lässt sich die maximale Grösse der in Lösung gebliebenen Teilchen zu 65–100 Å abschätzen. Der allmähliche Löslichkeitsanstieg beim Altern könnte im weitem damit erklärt werden, dass sich die primär gebildeten sehr lockeren Kolloidteilchen des amorphen Eisenhydroxides während der Alterung durch Kondensation in kleinere aufspalten. Möglicherweise spielen hierbei Strahleneffekte ebenfalls eine Rolle¹⁴⁾.

Der untersuchte Bodenkörper lag ausschliesslich in amorpher Form vor. Die Umwandlung in $\alpha\text{-FeOOH}$ erfolgt im sauren Gebiet bei Zimmertemperatur sehr langsam¹²⁾.

Die Ergebnisse von GAYER & WOONTNER⁷⁾, die das total gelöste Fe^{III} -Hydroxid kolorimetrisch bestimmen, weichen beträchtlich von unseren Werten ab (siehe Fig. 1). Leider fehlen in ihrer Arbeit nähere Angaben über die Natur des Bodenkörpers, der als FeOOH bezeichnet wird. Nach dem gewählten Herstellungsverfahren dürfte er vorwiegend aus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bestanden haben.

b) *Löslichkeit im Bereich pH 5–12.* GAYER & WOONTNER⁷⁾ postulieren in diesem Gebiet auf Grund der von ihnen gefundenen Löslichkeit ein pH-unabhängiges Gleichgewicht $\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$ mit einer durchschnittlichen Löslichkeit von $2,9 \cdot 10^{-7} \text{M}$. Unsere Messwerte liegen zwar in dieser Grössenordnung (Fig. 1), streuen aber sehr stark. Anfänglich führten wir die Phasentrennung durch eine einfache Filtration analog dem Vorgehen von GAYER & WOONTNER durch. Eine Trennung durch Ultrazentrifugieren ergab keine wesentlich bessere Reproduzierbarkeit. Es wurde schliesslich vermutet, dass das Hydroxid kolloiddispers vorlag, wobei wechselnde Mengen kolloider Teilchen in der Messlösung blieben und dadurch erhöhte und schwankende Löslichkeitswerte vorgetäuscht wurden (vgl. Teil II²¹⁾).

Tabelle 1. Löslichkeit von amorphem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Fällungsversuche)

pH	nach 2 h P_c	nach 1 d P_c	nach 4 d P_c	pH	nach 2 h P_c	nach 1 d P_c	nach 4 d P_c
12,45	6,42	6,77	6,90	13,60	5,40	5,71	5,82
12,50	6,40	6,79	6,98	13,70	5,16	5,44	5,64
12,70	6,02	6,29	6,55	13,70	5,22	5,55	5,70
12,75	6,25	6,40	6,50	13,85	5,04	5,41	5,52
12,90	5,98	6,24	6,42	14,00	4,89	5,22	5,32
13,00	5,93	—	6,40	14,10	4,72	5,03	5,18
13,15	5,66	5,96	—	14,25	4,61	4,90	5,18
13,40	5,46	5,75	5,98				
$P_c: -\log[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{tot}}$							

c) *Löslichkeit im alkalischen Gebiet (pH > 12).* Es ist bekannt, dass sich Fe^{III} -Hydroxid in stark alkalischer Lösung als $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ auflöst und dass sich aus solchen Lösungen oder Schmelzen Ferrite ausscheiden. Zahlenwerte über die Löslichkeit des Fe^{III} -Hydroxids im alkalischen Gebiet fehlen aber.

Da der Bodenkörper mit einer einfachen Filtration (G4-Filtertiegel) abgetrennt werden konnte, war es möglich, die zeitliche Änderung der Löslichkeit systematisch

²¹⁾ H. LENGWEILER, W. BUSER & W. FEITKNECHT, Helv. 44, 805 (1961).

zu verfolgen. Die bei den drei pH-Werten 14,6, 13,7 und 12,7 bestimmten Löslichkeiten (Beginn 2 h nach der Hydroxidfällung) ergaben eine allmählich langsamer werdende Löslichkeitsabnahme. Der nach 4 Tagen erreichte Zustand zeigte innerhalb eines Monats keine signifikante Änderung mehr. Die nach 2 h, 1 d und 4 d für verschiedene pH-Werte erhaltenen Löslichkeiten sind in der Tab. 1 und Fig. 2 zusammengestellt.

Zudem wurde die Löslichkeit des amorphen Eisen(III)-hydroxids auch in einigen Auflösungsversuchen bestimmt. Indiziertes, frisch gefällt von der Mutterlauge abgetrenntes Hydroxid wurde in alkalischer 3M NaClO₄-Lösung aufgeschlämmt; nach verschiedenen Zeiten wurde die in Lösung gegangene Menge Eisenhydroxid bestimmt (Tab. 2). Ein Vergleich mit Tab. 1 zeigt, dass bei der Wiederauflösung schon nach kurzer Zeit die bei den Fällungsversuchen erhaltene Endlöslichkeit erreicht wird.

Tabelle 2. Löslichkeit von amorphem Fe(OH)₃ (Auflösungsversuche)

pH	Total gelöstes Eisen (p _c)
14,09	5,17 (32 d)
13,86	5,16 (1 d), 5,23 (4 d)
13,81	5,64 (2 d), 5,58 (10 d)
13,44	6,18 (3 d), 5,97 (6 d)
13,39	6,20 (2 d), 6,02 (6 d)
12,99	6,49 (2 d), 6,42 (5 d)

d: Anzahl Tage nach Aufschlämmung

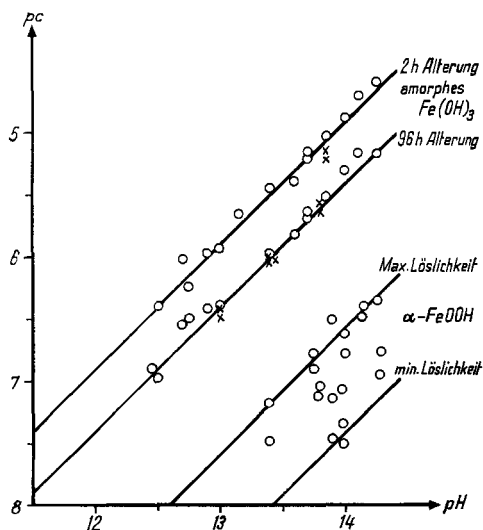
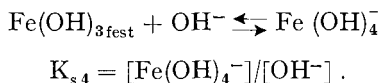


Fig. 2. Löslichkeitsdaten von amorphem Eisenhydroxyd und α -FeOOH.

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, dass die Löslichkeit mit steigender OH⁻-Konzentration stark zunimmt. Die Steigung der Löslichkeitskurve, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt, ergibt bei allen drei Versuchsreihen Werte nahe bei 1. Berücksichtigt man die Streuung, so liegt in allen Fällen die Steigung 1 innerhalb der

Fehlerbreite. Es darf somit der experimentell bestimmten Löslichkeitskurve die theoretische Steigung 1 zugeordnet werden. Dies erlaubt das folgende einfache Lösungs-gleichgewicht zu postulieren:



Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten ($\text{p}K_{s4}$) haben für die verschieden lang gealterten Hydroxide folgende Werte:

2 h Alterung: $4,50 \pm 0,15$; 24 h Alterung: $4,80 \pm 0,15$; 96 h Alterung: $5,00 \pm 0,15$.

Obwohl die berechnete Gleichgewichtskonstante nicht gestattet, die Bildungsarbeiten der verschiedenen Alterungsprodukte absolut zu berechnen, da sich unsere $\text{p}K_{s4}$ auf analytische und nicht auf aktive Konzentrationen beziehen, ist es möglich, den Unterschied in der Bildungsarbeit zwischen einem 2 h alten (aktive Form) und dem gealterten Hydroxid (inaktive Form) zu berechnen, analog wie es von FEIT-KNECHT & HÄBERLI¹⁸⁾ bei Löslichkeitsmessungen an Zinkhydroxiden gezeigt wurde. Das ΔG beträgt beim amorphen Fe^{III} -Hydroxid für den Übergang von der aktiven in die inaktivere Form $-0,68$ kcal.

Die Alterung von frisch gefälltem amorphem Fe^{III} -Hydroxid in alkalischem Milieu ist gekennzeichnet durch rasche strukturelle und morphologische Veränderungen, die sowohl röntgenographisch wie elektronenmikroskopisch verfolgt werden konnten. Während der Bodenkörper nach 2 h Alterung noch vollkommen röntgenamorph ist, treten nach 24 h bereits deutliche, wenn auch zum Teil unscharfe Reflexe von α - FeOOH auf. Die Interferenzen werden bei weiterer Alterung intensiver. Diese Beobachtung wurde durch Elektronenmikroskop-Aufnahmen bestätigt.

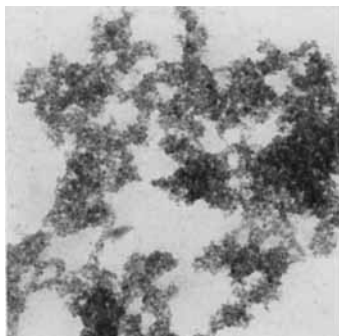


Fig. 3. Amorphes Eisenhydroxyd frisch gefällt (Vergrößerung 40000 \times).



Fig. 4. Gemisch von amorphem Eisenhydroxyd und α - FeOOH in alkalischem Milieu gealtert (Vergrößerung 40000 \times).

Nach 2 h Alterung (Fig. 3) liegt ausschliesslich amorphes, feinteiliges Hydroxid vor. Eine Alterung von 24 h (Fig. 4) genügt hingegen bereits, um deutliche, in amorphes Hydroxid eingebettete, α - FeOOH -Kristalle erkennen zu lassen. Der mengenmässige Anteil nimmt mit der Zeit noch zu, doch findet auch bei langer Alterung keine vollständige Umwandlung des amorphen Hydroxids statt. Das hier abgebildete α -

FeOOH bildet flache Pakete mit einer deutlichen Längsriefung und unterscheidet sich wesentlich von den langen flachen Nadeln, wie sie beim Altern bei erhöhter Temperatur entstehen (Fig. 5 und 6). Die Abnahme der Löslichkeit ist aber nicht auf die Bildung des α -FeOOH zurückzuführen, sondern auf die früher erwähnte gleichzeitig verlaufende Kondensation der amorphen Anteile. Eine innerhalb der Fehlergrenzen gleich grosse Abnahme der Aktivität von amorphem Hydroxid in schwach saurer Lösung haben auch BIEDERMANN & SCHINDLER³⁾ festgestellt.

B. Löslichkeit des α -FeOOH. Die Vorgänge bei der Alterung von Eisen(III)-hydroxid sind sehr verwickelt und die entstehenden Produkte hängen vor allem von der Temperatur, vom pH und von der Natur der Anionen der überstehenden Lösung ab. Nach MICHAELIS¹²⁾ bildet sich in schwach saurer, perchlorathaltiger Lösung neben inaktivem amorphem Hydroxid feindisperses α -FeOOH, unter annähernd neutraler Lösung entsteht nebstdem α -Fe₂O₃, während unter alkalischer Lösung vorwiegend α -FeOOH gebildet wird.

Für grobkristallines, also inaktives α -Fe₂O₃ lässt sich aus der freien Bildungsenthalpie von $-177,1$ kcal²²⁾ das Löslichkeitsprodukt berechnen, es ergibt sich ein $pK_s = 42,5$. Für α -FeOOH fehlen sichere Angaben zur Ermittlung dieser Grösse.

a) Darstellung des α -FeOOH. Es bestehen zwei grundsätzlich verschiedene Wege reines α -FeOOH präparativ herzustellen:

1) Oxydation von gepufferten Lösungen von Fe^{II}-Salzen oder Aufschlammungen von Fe^{II}-Hydroxid-Verbindungen^{8), 10)}.

2) Gelenkte Alterung von frisch gefälltem amorphem Fe^{III}-Hydroxid.

Unsere Präparate wurden ausschliesslich nach 2) hergestellt. Das Verfahren wird in der Literatur durch eine Reihe von Autoren wie BÖHM²³⁾, KRAUSE⁹⁾, GLEMSER¹⁰⁾, SCHWERTMANN¹¹⁾ in verschiedenen Abarten beschrieben. Wesentlich in allen Vorschriften ist die Alterung in alkalischem Milieu. Variiert werden vor allem Laugenkonzentration, Temperatur und Alterungszeit.

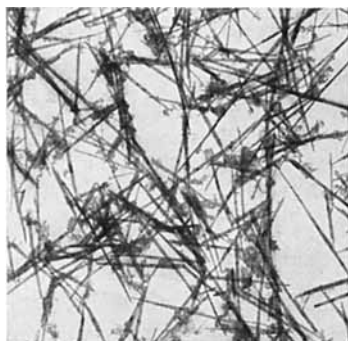


Fig. 5. α -FeOOH mit wenigem amorphem Eisenhydroxid (Vergrösserung 10000 \times).



Fig. 6. α -FeOOH nach Reinigung mit Säure (Vergrösserung 10000 \times).

Auf Grund dieser Vorschriften wurden eigene Versuche durchgeführt, wobei sich für unsere Mikroansätze folgende Bedingungen als günstig erwiesen: Eine ungefähr 1 mg Fe äquivalente Menge von amorphem Hydroxid wurde in 10 ml 0,5N bzw. 1N NaOH im Trockenschrank 5 Tage bei 60° gealtert. Ein 3M-NaClO₄-Zusatz wirkte sich günstig auf die Form der α -FeOOH-Teilchen aus.

²²⁾ W. LATIMER, Oxidation Potentials, Prentice Hall New York 1952.

²³⁾ J. BÖHM, Z. anorg. allg. Chem. 149, 212 (1925).

Das so hergestellte α -FeOOH war stets mit wenig amorphem Hydroxid durchsetzt (vgl. Fig. 5), das, weil leichter löslich, vollständig entfernt werden musste. Zu diesem Zwecke wurden die Proben vor der Löslichkeitsbestimmung während 8–10 h mit ca. 10 ml 0,1N HClO₄ behandelt, wodurch das amorphe Hydroxid vollständig aufgelöst, α -FeOOH aber nicht angegriffen wurde (vgl. Fig. 6). Infolge der umständlichen Darstellung konnten lediglich Auflösungsversuche durchgeführt werden, wobei wir uns zudem auf das alkalische Gebiet beschränkt haben.

b) *Ergebnisse (s. Fig. 2) und Diskussion.* Die Messwerte liegen innerhalb eines p_c -Intervalles, das ungefähr eine Zehnerpotenz breit ist und einigermaßen parallel zu den Löslichkeitsgeraden von amorphem Fe(OH)₃ verläuft. Die Löslichkeit ist aber wesentlich kleiner. Obwohl sich die Auflösungsversuche meist über eine Dauer von 40 Tagen erstreckten, konnten dennoch keine konstanten Löslichkeitswerte erhalten werden. Dabei sind Streuungen nicht auf Unsicherheiten der Aktivitätsmessung zurückzuführen, da der Bodenkörper relativ stark indiziert wurde und der statistisch bedingte Messfehler kaum 4% übersteigen dürfte. Als Gründe für die Schwankungen kommen in Frage:

1. Die Auflösungsgeschwindigkeit für α -FeOOH ist bei Zimmertemperatur so klein, dass sich das Gleichgewicht mit der Lösung nicht in allen Proben eingestellt hat.

2. Obschon die durchschnittliche Grösse der α -FeOOH-Nadeln 1,5 μ betrug, bleiben möglicherweise kleinste Kolloidteilchen (mittlerer Durchmesser 50–70 Å) beim Ultrazentrifugieren in wechselnder Menge in Lösung.

Nimmt man trotz diesen Unsicherheiten an, dass die Grössenordnung der gemessenen Löslichkeit durch das Gleichgewicht $\alpha\text{-FeOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_4^-$ bestimmt wird, so ergibt sich, dass der pK_{s4} -Wert für das untersuchte α -FeOOH zwischen den Grenzen 6,2–7,0 liegen dürfte. Daraus ergibt sich eine um 2–2,5 Zehnerpotenzen kleinere Löslichkeit als für das frisch gefällte amorphe Hydroxid⁹⁾, was einem $pK_s \sim 41$ entspricht. Die vorliegende Form des α -FeOOH ist demnach löslicher als die inaktive Form von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($pK_s = 42,5$) und somit thermodynamisch instabiler. Zum gleichen Schluss gelangt FRICKE²⁴⁾, der aus Lösungswärmen die Zersetzungsdruicke für das System $\alpha\text{-FeOOH}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ überschlagsmässig berechnete.

Die Verfasser danken Herrn Dr. SCHINDLER für wertvolle Diskussion sowie dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie (Dr. BRÖNNIMANN) für Mithilfe und schliesslich der KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFTEN DES SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

SUMMARY

The total solubility of amorphous Fe^{III}-hydroxide and α -FeOOH in 3M NaClO₄ has been determined using ⁵⁹Fe as tracer. The solubility determination of the amorphous hydroxide extended over the pH-range 3–14. At pH < 3.5 the results agree satisfactorily with the value calculated using the solubility-product and the constants of hydrolysis. At pH 5–12 an average solubility of $\sim 10^{-7}$ M has been measured but the results show considerable fluctuations. Therefore a colloidal solubility has been assumed. In the alkaline range pH > 12 it could be shown that the equilibrium $\text{Fe(OH)}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_4^-$ is established, the following pK_{s4} being found to be after 2 h ageing 4.50 ± 0.15 and after 96 h ageing 5.00 ± 0.15 .

²⁴⁾ R. FRICKE & P. ACKERMANN, Z. Elektrochem. 40, 630 (1934).

From X-ray and electronmicroscopic investigations it follows that freshly precipitated amorphous Fe^{III}-hydroxide crystallises to α -FeOOH, but the transformation is incomplete. Solubility determination of α -FeOOH were carried out only in alkaline solutions. Establishment of equilibrium was probably not reached at 25°. The solubility seems to be about 100 to 1000 times smaller than that of the amorphous hydroxide.

Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie
Universität Bern

92. Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen(III)-hydroxiden mit ⁵⁹Fe II

Der Zustand kleinster Mengen Eisen(III)-hydroxid in wässriger Lösung

von H. Lengweiler, W. Buser¹⁾ und W. Feitknecht

(6. III. 61)

1. Einleitung. – Im ersten Teil dieser Arbeit²⁾ wurde vermutet, dass die im pH-Gebiet 5–12 festgestellte Löslichkeit des amorphen Fe^{III}-Hydroxids von kolloid gelösten Anteilen herrühre, die wegen der geringen Teilchengrösse beim Ultrazentrifugieren nicht aus der wässrigen Phase abgetrennt werden. Zur Abklärung dieser Frage wurden Methoden herbeigezogen, wie sie bei der Untersuchung von Radiokolloiden Verwendung finden.

Ohne auf die theoretische Kontroverse über den Bildungsmechanismus und die Natur der Radiokolloide (Adsorptionstheorie³⁾, Kolloidtheorie⁴⁾⁵⁾) näher einzutreten, sei darauf hingewiesen, dass in neuerer Zeit zahlreiche Arbeiten erschienen sind, die sich mit dem Zustand kleinster Mengen von Verbindungen verschiedener Elemente wie U, Pu, Y, Zr, Au, Zn, Sb, Ag, Sc usw. in wässriger Lösung befassen (SCHWEIZER⁶⁾, STARIK⁷⁾, KURBATOV⁸⁾, LINDNER⁹⁾). Die meisten untersuchten Elemente haben grosse praktische Bedeutung erlangt, da sie als Kernspaltprodukte auftreten¹⁰⁾. Eine nützliche Literaturzusammenstellung über die Radiokolloide haben vor einiger Zeit SCHWEIZER & JACKSON gegeben¹¹⁾.

¹⁾ Die Arbeit wurde durch Herrn Prof. Dr. W. BUSER angeregt und ist durch ihn bis kurz vor seinem Tode (Okt. 1960) geleitet worden.

²⁾ H. LENGWEILER, W. FEITKNECHT & W. BUSER, *Helv.* **44**, 796 (1961), im folgenden als (I) bezeichnet.

³⁾ O. HAHN, *Z. phys. Chem. Abt. A* **144**, 161 (1929); R. ZSIGMONDY, *Koll. Z.* **73**, 105 (1913).

⁴⁾ F. PANETH, *Koll. Z.* **73**, 297 (1913).

⁵⁾ M. HAISSINSKY, *Les Radiocolloides*, Hermann & Cie, Paris 1934.

⁶⁾ G. SCHWEIZER, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 6330 (1953); **77**, 2753 (1955); **76**, 3348 (1954); **76**, 4321 (1954).

⁷⁾ I. E. STARIK, *Radiokhimiya* **1**, 66, 77 (1959); *J. Neorg. Khim.* **2**, 1432 (1957).

⁸⁾ M. KURBATOV, *J. chem. Physics* **13**, 209 (1945); *J. physic. Chemistry* **46**, 441 (1942).

⁹⁾ R. LINDNER, *Z. Elektrochem.* **64**, 1059 (1960).

¹⁰⁾ J. SCHUBERT, *Nuclenics* **4**, 1 (1949).

¹¹⁾ G. SCHWEIZER & J. JACKSON, *J. chem. Education* **29**, 513 (1952).