

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. HAÏSSINSKY, *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).

Von den zahlreichen Untersuchungsmethoden wie Ultrazentrifugation, Elektrophorese, Ultrafiltration, Dialyse, Ionenaustausch, Radioautographie usw. haben wir die beiden ersten ausgewählt. Die Ultrazentrifugation schien uns geeignet, die Frage abzuklären, ob das Hydroxid kolloid- oder molekular-dispers vorliegt. Um den Ladungssinn und die Wanderungsgeschwindigkeit zu bestimmen, wurden elektrophoretische Untersuchungen durchgeführt.

2. Versuche mit der Ultrazentrifuge. – Die gewählte Versuchsanordnung stützt sich auf Erfahrungen von SCHWEIZER⁶⁾ und STARIK⁷⁾.

a) *Experimentelles.* Es wurden drei Konzentrationsreihen hergestellt mit 10^{-8} M, 10^{-7} M, 10^{-5} M FeCl_3 bzw. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ in 0,01 N NaClO_4 bzw. 0,01 N NaCl . Um keine zusätzlichen Verunreinigungen ins System einzuschleppen, wurden folgende Anordnungen getroffen:

1. Bidestilliertes Wasser als Lösungsmittel.
2. Herstellung der Lösung mit MERCK *p.a.* Substanzen, wobei aus den Angaben des Garantiescheines die maximale Eisenmenge, die zusätzlich ins System eingeführt wurde, berechnet werden konnte.
3. Flüssigkeitsgefäße mit Schliffstopfen bzw. bei stark alkalischen Lösungen Polyäthylflaschen mit Schraubdeckel.

Sämtliche Lösungen waren bei Versuchsbeginn sauer ($\text{pH} \sim 2$). Sie wurden mit 0,1 N und 0,01 N NaOH auf das gewünschte pH gebracht und darauf 7–10 Tage stehengelassen, um das System in ein vorläufiges Gleichgewicht zu bringen. Die Lösungen waren relativ stark indiziert, um eindeutige Effekte zu erzielen. Eventuelle Adsorptionsverluste an den Zentrifugengefäßen konnten dadurch berücksichtigt werden, dass die zu zentrifugierende Lösung stets in zwei Zentrifugengefäße gefüllt wurde, wobei eines als *Aktivitätsstandard* diente.

b) *Ergebnisse und Diskussion.* In Fig. 1 ist als Ordinate die prozentuale Aktivitätsabnahme (Aktivitätsstandard = 100%) in den ultrazentrifugierten Lösungen aufgetragen. Diese Aktivitätsabnahme entspricht dem Anteil der sedimentierbaren Kolloide, denn im Gebiet grosser Abnahme wird eine starke Anreicherung der Aktivität am Boden der Zentrifugengefäße festgestellt. Der Messfehler beträgt schätzungsweise 5% und ist vorwiegend durch die Versuchsanordnung bedingt. Die statistischen Fehler der radioaktiven Messung fallen nicht in Betracht.

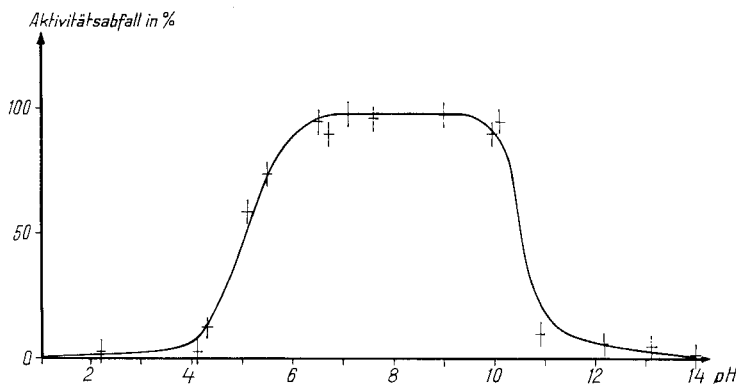


Fig. 1. Fällungskurve der Ultrazentrifugation (93000 g, 3 h), (Fe^{III} -Konzentration $6 \cdot 10^{-8}$ M, 0,01 N NaClO_4)

Bei allen drei Konzentrationsbereichen wurden sowohl für die NaClO_4^- wie für die NaCl -Lösungen ähnliche Sedimentationskurven erhalten (vgl. Fig. 1). Zwischen pH 5–12, je nach Konzentration etwas verschieden, ist die Aktivitätsabnahme praktisch

100%, d. h. das Eisenhydroxid liegt innerhalb der Erfassungsgrenze ganz in kolloider Form vor. GAYER & WOONTNER¹²⁾ fanden in diesem pH-Gebiet eine konstante Löslichkeit des Eisenhydroxides von $2,9 \cdot 10^{-7} M$. Eigene Messungen ergaben wohl eine durchschnittliche Löslichkeit von $10^{-7} M$, doch streuten die Werte sehr stark²⁾, wahrscheinlich wegen der schwankenden Grösse der Kolloidteilchen. Demgegenüber verschwindet bei den Versuchen dieser Arbeit auch bei einer Ausgangskonzentration von $6 \cdot 10^{-8} M$ im Neutralgebiet beim Ultrazentrifugieren die gesamte Aktivität. Der Unterschied der Ergebnisse in (I) und der jetzigen Arbeit dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Versuchsbedingungen verschieden waren und dementsprechend auch die Verteilung der Teilchengrößen.

Durch Ultrazentrifugation mit verschiedenen Tourenzahlen konnte die Polydispersität der Kolloidteilchen festgestellt werden. Im neutralen und schwach alkalischen Gebiet wurde eine charakteristische Grössenverteilung erhalten, nicht dagegen im sauren Gebiet, und zwar wegen der hier vorliegenden grösseren Teilchen und der relativ grossen Messfehler (vgl. Fig. 2).

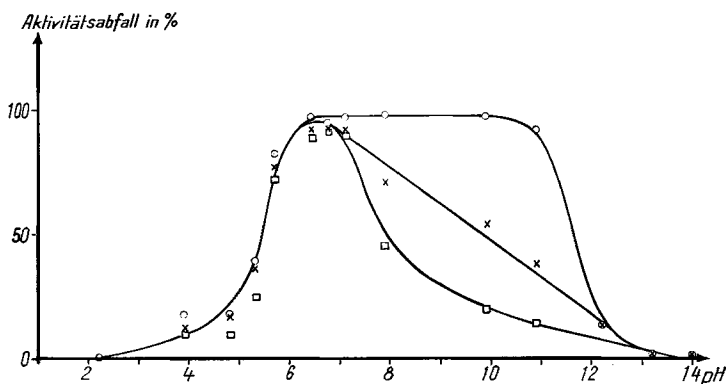


Fig. 2. *Fractionierte Ultrazentrifugation*
 (Fe^{III}-Konzentration $3 \cdot 10^{-7} M$, 0,01 N NaClO₄)
 ○ : 38000 U/min, 180 Min. (93000 g)
 × : 22500 U/min, 30 Min. (34000 g)
 □ : 15000 U/min, 20 Min. (15000 g)

Während bis ungefähr pH 7 die Punkte für die 3 Tourenzahlen fast auf der gleichen Kurve liegen, findet im alkalischen Gebiet eine starke Differenzierung statt. Auf Grund des angelegten Zentrifugalfeldes und der Betriebsdaten der Ultrazentrifuge können den verschiedenen Sedimentationskurven bestimmte Teilchengrößen zugeordnet werden. So beträgt der minimale Durchmesser der auszentrifugierten Teilchen bei kleinster Tourenzahl (15000 U/min 15000 g, 20 Min.) auf Grund der geschätzten Dichte der Kolloidteilchen 2,5 g/ml für amorphes, 4,2 g/ml für α -FeOOH, 550 bzw. 300 Å. Sämtliche Teilchen, die einen kleinern Durchmesser aufweisen, bleiben in Lösung. Bei höchster Tourenzahl (38000 U/min 93000 g, 3 h) werden alle Teilchen mit einem Durchmesser grösser 80 bzw. 45 Å ausgefällt. Ungefähr in der Mitte dieser beiden Grenzkurven verläuft die Kurve, die für Teilchen von 350 bzw. 160 Å gilt. Aus

¹²⁾ K. GAYER & L. WOONTNER, J. physic. Chemistry 60, 1569 (1956).

den Kurven der Fig. 2 können die sedimentierten Teilchen verschiedenen Grössen-kategorien zugeordnet werden (Tab. 1).

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, dass die Teilchen zwischen ungefähr pH 6,5–7 maximale Grösse haben. Es dürfte dies vermutlich dem isoelektrischen Punkt des Eisen(III)-hydroxids entsprechen (siehe Abschnitt 4). Mit steigendem pH wächst die Zahl der kleinern Teilchen rasch an.

Tabelle 1. Grössenverteilung der Kolloidteilchen bei verschiedenen pH
(Fe^{III}-Konzentration 3×10^{-7} M, 0,01 N NaClO₄)

pH	Prozentuale Verteilung auf verschiedene Teilchenkategorien		
	$d > 300/550 \text{ \AA}$	$d < 300/550 \text{ \AA}$ $d > 160/350 \text{ \AA}$	$d < 160/350 \text{ \AA}$ $d > 45/80 \text{ \AA}$
6,5	100%	—	—
8	50%	20%	30%
9	30%	30%	40%
10	20%	35%	45%
11	15%	25%	60%

Aus den Sedimentationskurven für die drei verschiedenen Verdünnungsreihen kann die Konzentration des in echter Lösung befindlichen Eisenhydroxids grob abgeschätzt werden. In der folgenden Tab. 2 werden die aus dem Löslichkeitsprodukt des amorphen Hydroxids und den Hydrolysegleichgewichten (siehe I) berechneten Löslichkeiten mit Ergebnissen dieser Arbeit verglichen.

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Grössenordnung der so geschätzten Löslichkeit im sauren (pH 3–5) und alkalischen Gebiet (pH 12–14) befriedigend mit den aus den Gleichgewichtskonstanten berechneten übereinstimmt. Im pH-Gebiet 5–12 hin-

Tabelle 2. Totale Löslichkeit von Fe^{III}-Hydroxid bei verschiedenen pH

pH	Totalkonzentration an gelöstem Fe ^{III} -Hydroxyd (Mol/l)			
	Berechneter Wert (s. Anmerkungen)	UZ.-Versuche		
		10^{-5} M	3×10^{-7} M	6×10^{-8} M
3	2×10^{-6b}	$> 10^{-5}$	— ^{a)}	— ^{a)}
4	5×10^{-7b}	4×10^{-6}	3×10^{-7}	$> 6 \times 10^{-8}$
5	5×10^{-8b}	$< 5 \times 10^{-7}$	10^{-7}	3×10^{-8}
7	3×10^{-7c}	$< 5 \times 10^{-7}$	$< 2 \times 10^{-8}$	$< 2 \times 10^{-9}$
9	3×10^{-7c}	$< 5 \times 10^{-7}$	$< 2 \times 10^{-8}$	$< 2 \times 10^{-9}$
12	5×10^{-8d}	$< 5 \times 10^{-7}$	2×10^{-7}	$> 4 \times 10^{-8}$
13	5×10^{-7d}	2×10^{-6}	$> 3 \times 10^{-7}$	— ^{a)}
14	5×10^{-6d}	9×10^{-6}	— ^{a)}	— ^{a)}

a) Kein Aktivitätsabfall in den zentrifugierten Proben, so dass das gesamte Eisen(III) molekulardispers vorzuliegen scheint.
b) Werte berechnet mit Löslichkeitsprodukt BIEDERMANN & SCHINDLER und Hydrolysegleichgewichten HEDSTRÖM (I).
c) Werte GAYER & WOONTNER¹²⁾.
d) Werte Fe(OH)₄⁻-Gleichgewicht (I).

gegen ist die Konzentration des echt gelösten Fe^{III} -Hydroxids unter der Erfassungsgrenze der verwendeten Methode ($2 \cdot 10^{-9}\text{M}$). Die in (I) in diesem Gebiet gemessenen Löslichkeiten²⁾ wie auch die von GAYER & WOONTNER¹²⁾ gefundenen Werte dürften demnach durch kolloides Eisenhydroxid bedingt sein.

3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen. – Bereits PANETH⁴⁾ und HAISINSKY⁵⁾ haben seinerzeit versucht, die Radiokolloide mikroskopisch festzuhalten. Ihre Versuche sind aber infolge des zu geringen Auflösungsvermögens der verwendeten Mikroskope gescheitert. Gelingt es in der durch Ultrazentrifugation sedimentierten Aktivität elektronenmikroskopisch charakterische Kolloidteilchen nachzuweisen, so liegt ein weiterer Beweis für die Annahme vor, dass die in (I) gemessene Löslichkeit im neutralen Gebiet auf kolloid gelöstes Eisenhydroxid zurückzuführen ist.

Experimentelles. Für diese Versuche wurde eine relativ stark indizierte $3 \cdot 10^{-7}\text{M}$ Eisen(III)-chloridlösung hergestellt. Das pH betrug ca. 6; der Fremdelektrolyt war $0,01\text{N}$ NaCl. Die Lösung wurde 3 Tage stehengelassen und darauf in Zentrifugenbechern von 100 ml (Zentrifugalfeld 50000 g, 3 h) zentrifugiert. Die überstehende Lösung, die sich als praktisch aktivitätsfrei erwies, wurde vorsichtig mit einer Kapillarpipette abgesaugt. Darauf wurde ungefähr 0,5 ml bidestilliertes Wasser zugegeben und der aktive Niederschlag mit einem Gummiwischer von den Wänden abgestreift. Nachdem die Suspension weitere dreimal mit bidestilliertem Wasser ausgewaschen worden war, wurden 2–3 Tropfen auf Elektronenmikroskop-Trägernetzchen präpariert. Fig. 3 gibt eine charakteristische Aufnahme.

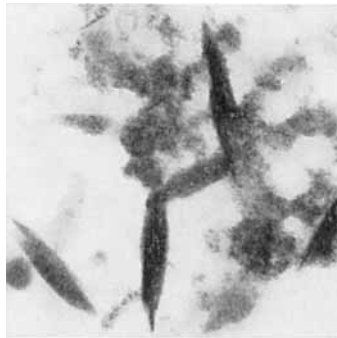


Fig. 3: Durch Ultrazentrifugieren sedimentiertes kolloides Eisenhydroxid (Vergrößerung 40000 \times)

Man erkennt in Fig. 3 deutlich *zwei* Niederschlagsformen: eine Komponente besteht aus lockeren Aggregaten von amorphem Hydroxid (s. Fig. 3 in (I)). Die andere Komponente besteht aus spindelförmigen Teilchen von $\alpha\text{-FeOOH}$, wie sie bei der Hydrolyse von verdünnten Fe^{III} -Salz-Lösungen häufig gebildet werden¹³⁾. Da nur kleinste Mengen des untersuchten Bodenkörpers vorlagen, konnte dieser nicht zusätzlich röntgenographisch untersucht werden.

4. Elektrophoretische Untersuchungen. – Zur Bestimmung des Ladungssinns und der Wanderungsgeschwindigkeit der Kolloidteilchen wurde die Flüssigkeits-elektrophorese nach HOYER benutzt¹⁴⁾. Die Apparatur ist im wesentlichen aus den gleichen Elementen aufgebaut wie jene von TISELIUS, eignet sich aber durch Anbrin-

¹³⁾ W. MICHAELIS, Dissertation, Bern 1960.

¹⁴⁾ W. HOYER, J. phys. Chemistry 58, 385 (1954).

gung gewisser apparativer Zusätze speziell für Mikroelektrophoresen von radioaktiv indizierten kolloiden Lösungen. Die Methode schien für unsere Versuche deshalb besonders geeignet, da STARIK und Mitarbeiter⁷⁾ sie bei einer Reihe von Radioelementen kleinster Konzentrationen ($10^{-7}\text{M} - 10^{-11}\text{M}$) wie z. B. U-, Nb-, Zr-Salz-Lösungen erfolgreich angewandt haben.

a) *Experimentelles.* Es wurden die gleichen Lösungen verwendet wie für die Versuche in Abschnitt 2. Die Messungen wurden in einem thermokonstanten Raum bei 25° ausgeführt, da zusätzlich die Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen gemessen werden musste. Der Gleichstrom wurde durch einen spannungsstabilisierten Netzgleichrichter (Voltbereich 0–500 Volt) geliefert. Die Arbeitsspannung betrug im allgemeinen 400 V, was einen durchschnittlichen Stromfluss von 1 mA lieferte.

Der Stromdurchgang wurde mit einem in Serie geschalteten Milliampereometer (PHILIPS) gemessen, die Leitfähigkeit mit einer PHILIPS-Messbrücke (GM 4144). Die Genauigkeit der beiden Messungen dürfte kaum 2% übersteigen. Die totale Streuung dürfte bei grössern Wanderungsgeschwindigkeiten schätzungsweise 5% betragen, bei kleinern in der Nähe des isoelektrischen Punktes hingegen bis gegen 15% ansteigen. Unsere Fehlerbreite deckt sich ungefähr mit jener, die STARIK⁷⁾ bei seinen Untersuchungen an Uranlösungen angegeben hat.

b) *Ergebnisse und Diskussion.* Die Untersuchungen zeigten (Fig. 4), dass sowohl Wanderungsgeschwindigkeit wie Wanderungsrichtung stark pH-abhängig sind. Für die beiden untersuchten Konzentrationsreihen ($3 \cdot 10^{-7}\text{M}$ und $6 \cdot 10^{-8}\text{M}$) wurden sehr ähnliche Wanderungsgeschwindigkeiten erhalten.

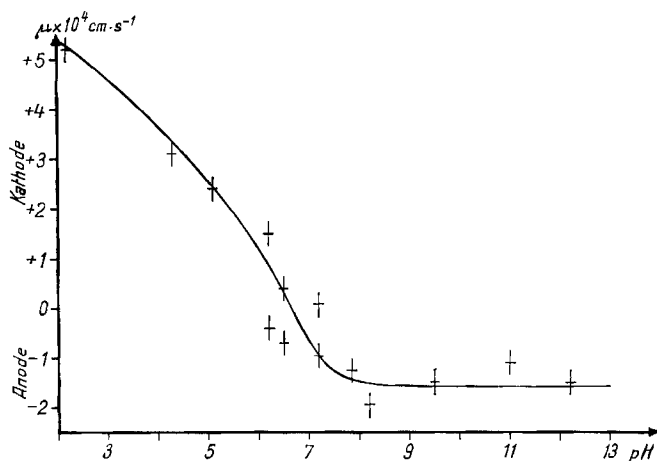


Fig. 4. *Elektrophoretische Wanderungskurve*
(Fe^{III} -Konzentration $6 \cdot 10^{-8}\text{M}$, $0,01\text{N NaClO}_4$)

Die Wanderungsgeschwindigkeit ist im stark sauren Gebiet, wo das gelöste Eisen ionogen gelöst ist, gross und fällt bis $\sim \text{pH } 5$, wo die Ausscheidung von kolloidem Hydroxid beginnt (vgl. Fig. 4), langsam nachher stärker ab. Zwischen pH 6–7,3 kann ein Wandern der Teilchen in beiden Richtungen festgestellt werden. Es lassen sich markierte Teilchen sowohl im Anoden- wie im Kathodenraum einwandfrei nachweisen. Als Ursachen kommen vor allem elektroosmotischer Effekt und Heterogenität der Kolloide (siehe Abschnitt 3) in Frage. Im stärker alkalischen Gebiet endlich liegen nur negative Teilchen vor, deren Wanderungsgeschwindigkeit allerdings nicht mehr

die hohen Werte des sauren Gebietes erreicht, obschon nach Fig. 1 (I) vom pH ~ 12 an das Hydroxid weitgehend als $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ in Lösung ist.

Da die Teilchen im mittleren pH-Gebiet nach beiden Richtungen wandern, lässt sich der isoelektrische Punkt nur ungefähr und zwar zu 6,7 schätzen, d. h. er fällt mit dem Wert zusammen, bei dem die Teilchen maximale Grösse aufweisen (vgl. Abschnitt 2).

Angaben über den isoelektrischen Punkt von Eisenhydroxid konnten einzig in einer Arbeit von KRAUSE¹⁵⁾ gefunden werden. Er unterscheidet einen isoelektrischen Punkt für das Orthohydroxid (amorphe Form) bei pH 7,7 und einen für das Metaoxidhydrat (α -FeOOH) bei pH 5,2. Das gewählte Verfahren – im Falle des amorphen Hydroxides wurde z. B. Eisen(III)-sulfat mit verschiedenen Mengen Alkali gefällt, der ausgewaschene Niederschlag auf das Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_3$ untersucht und das pH, bei dem der Niederschlag praktisch sulfatfrei war, als isoelektrischer Punkt interpretiert – erscheint sehr fragwürdig.

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 state of iron(III)-hydroxide in aqueous solutions of very low concentrations has been investigated using ^{59}Fe as tracer. From very dilute solutions (10^{-5}M , 10^{-7}M and 10^{-8}M) brought to a pH between ~ 5 – 12 practically all the iron hydroxide can be sedimented by ultracentrifugation. The particle size varies with the pH, being biggest at a pH ~ 6.5 and showing a rather wide range of distribution at a higher pH. In the acid (pH 3–5) and the alkaline region (pH 12–14) the dissolved amount of Fe^{III} -hydroxide agrees satisfactorily with the values calculated using the solubility-product and the constants of hydrolysis. In the precipitate two kinds of colloidal particles, spindle shaped α -FeOOH and irregular aggregations of amorphous hydroxide particles, can be distinguished under the electron microscope.

From electrophoretic measurements it follows, that the isoelectric point of colloidal iron(III)-hydroxide is at a pH ~ 6.7 .

Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie
Universität Bern

¹⁵⁾ A. KRAUSE, Z. anorg. allg. Chem. 174, 145 (1928).