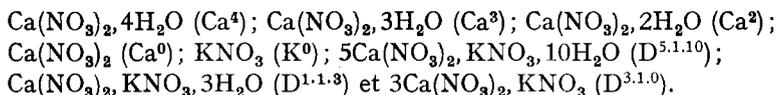


## RÉSUMÉ

1) L'étude du système quaternaire  $\text{Ca}^{++}\text{-K}^+\text{-H}^+\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$  a montré que, à  $25^\circ$ , les composés suivants peuvent exister comme phases solides stables en équilibre avec des solutions aqueuses contenant  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$  et  $\text{HNO}_3$ :



2) Le diagramme de solubilité de ce système est établi pour  $25^\circ$ . Il est composé de 9 régions distinctes, dont 8 représentent des solutions saturées des 8 sels mentionnés ci-dessus; la 9me région correspond à des solutions anhydres obtenues par dissolution de  $\text{KNO}_3$  et de faibles quantités de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  dans  $\text{HNO}_3$  à 100%.

3) Les surfaces de  $\text{Ca}^4$ ,  $\text{D}^{5.1.10}$ ,  $\text{D}^{1.1.3}$  et  $\text{K}^0$  possèdent des surplombs. A cause de cette particularité, le diagramme est d'un type très spécial, comme on ne le rencontre que très exceptionnellement. Les surplombs de  $\text{D}^{5.1.10}$  et de  $\text{D}^{1.1.3}$  se trouvent sous la partie surplombante du  $\text{K}^0$ .

4) Quelques applications du diagramme sont discutées.

Laboratoire de Chimie minérale  
et analytique de l'Université  
de Lausanne

## 26. Über die Hydrolyse von Eisen(III)-perchlorat-Lösungen

von W. Feitknecht und W. Michaelis

(5. XII. 61)

### 1. Einleitung

Die Salze des dreiwertigen Eisens werden in wässriger Lösung hydrolysiert, wobei sie eine charakteristische Farbänderung erleiden. Die entstehenden Produkte hängen von der Natur des Anions ab. Besonders eingehend sind die Perchloratlösungen untersucht, weil hier der Einfluss des Anions am kleinsten und damit die Verhältnisse am einfachsten sein dürften.

Eine stark saure Lösung von Eisen(III)-perchlorat zeigt die schwach violette Farbe des  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Ions. Wird die Wasserstoffionenkonzentration verkleinert, so wird die Lösung zunehmend gelb gefärbt. Wird weiter Base zugesetzt, so verschiebt sich die Farbe über Orange nach Dunkelrotbraun. Ein bleibender Niederschlag entsteht erst kurz vor dem Äquivalenzpunkt, in stark natriumperchlorathaltigen Lösungen schon etwas früher.

Die Hydrolyse in den schwach gelben Lösungen ist von einer Reihe von Forschern untersucht worden. Nach HEDSTRÖM<sup>1)</sup> stellt sich in diesen rasch Gleichgewicht ein zwischen den Ionen  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ . Die von HEDSTRÖM angegebenen Gleichgewichtskonstanten sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der magnetischen und spektrophotometrischen Untersuchungen von MULAY &

<sup>1)</sup> B. O. A. HEDSTRÖM, Arkiv Kemi 6, 1 (1953) (vgl. hier Lit. früherer Arbeiten).

SELWOOD<sup>2)</sup>. JANDER & WINKEL<sup>3)</sup> haben aus Diffusionsmessungen und spektrophotometrischen Untersuchungen geschlossen, dass sich in den braunen Lösungen mit zunehmendem Basenzusatz polynucleare Komplexe von basischem Perchlorat bilden und «dass zwischen dem in saurer Lösung beständigen monomolekularen Ferriperchlorat und der in schwach saurer Lösung beständigen, höchstbasischen und höchstmolekularen Eisenverbindung alle Verbindungen möglich sind, welche zwischen 1 und etwa 50 Eisenatome enthalten». Demgegenüber fanden BIEDERMANN & SCHINDLER<sup>4)</sup> durch potentiometrische Messungen, dass sich im Gebiet der braunen Lösungen nach einiger Zeit ein Gleichgewicht einstellt, das der Bedingung entspricht:  $[\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+]^{-3} = *K_{so}$ , was auf die Bildung von kolloid gelöstem festem Eisenhydroxid schliessen lässt. Röntgenographisch wurde festgestellt, dass dieses zur Hauptsache amorph war, vermischt mit wenig sehr feinteiligem  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

Wir stellten uns die Aufgabe, die Vorgänge, die zur Ausscheidung von festen Phasen führen und deren Veränderung beim Altern, zu studieren, um so die sich z. T. widersprechenden Auffassungen abzuklären.

## 2. Experimentelles

Zur Herstellung der Reagenzien wurden ausschliesslich *p.a.* Substanzen der Firma MERCK verwendet. Zur Herstellung von Eisen(III)-perchlorat wurde  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  mit konzentrierter Perchlorsäure abgeraucht, bis kein  $\text{NO}_3^-$  mehr nachgewiesen werden konnte. Die aus der Lösung ausgeschiedenen Kristalle von Eisen(III)-perchlorat-hydrat wurden zur Herstellung der Stammlösung in 1M Perchlorsäure gelöst.

Da auch zu prüfen war, ob ein Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen einen Einfluss auf die sich bildenden Hydrolysenprodukte hat, wurde Eisen(III)-perchlorat-Lösung in der von BIEDERMANN<sup>5)</sup> angegebenen Apparatur elektrolytisch reduziert.

Für die Versuche in konstantem Ionenmedium wurde zu den Eisenperchloratlösungen Natriumperchlorat zugefügt, bis die Konzentration der Perchlorat-Ionen 3M betrug. Die Hydrolyse erfolgte durch Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{NaOH}$ , die in den Ansätzen mit konstantem Ionenmedium ebenfalls 3M an  $\text{NaClO}_4$  war. Die Zusammensetzung der Lösungen wurde analytisch nach der von BIEDERMANN & Schindler<sup>4)</sup> angegebenen Methode ermittelt.

Bei den Versuchen, die das Studium der Alterung der Hydrolyseprodukte zum Ziele hatten, wurde ein bestimmtes Volumen der Stammlösung von Eisen(III)-perchlorat mit einer bestimmten Menge 0,2N  $\text{NaHCO}_3$  bzw. 0,2N  $\text{NaOH}$  versetzt und anschliessend mit reinstem Wasser bzw. 3M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung auf immer dasselbe Volumen verdünnt. Es wurde so eine Reihe von Ansätzen erhalten, die bei gleichem Gesamteisengehalt verschieden grosse Zusätze von Base aufwiesen. In den mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung versetzten Proben wurde die Kohlensäure durch halbstündiges Durchleiten von Stickstoff ausgetrieben.

Beim Studium der ersten Stadien der Hydrolyse wurde das Hydrogencarbonat möglichst vorichtig beigemischt und gleichzeitig Stickstoff eingeleitet. Falls sich an der Eintropfstelle der Base eine Trübung bildete, wurde mit der Weiterzugabe gewartet, bis wieder Auflösung eingetreten war. Um den Beginn der Bildung der Ausscheidungen und die ersten Stadien der Veränderung zu verfolgen, wurde ein Teil der so hergestellten Lösungen in schlierenfreie Reagensgläser eingeschmolzen und die Zunahme der Trübung in diesen Lösungen in einem PULFRICH-Photometer mit Nephelometeransatz der Firma ZEISS untersucht.

Die Hydrolysenprodukte und deren Alterung wurden röntgenographisch und elektronenmikroskopisch identifiziert und charakterisiert. Das Präparieren aus den kolloiden Lösungen und das Auswaschen evtl. gebildeter Niederschläge, die beim Versetzen mit Wasser oder sehr verdünnter Säure peptisierten, erfolgte mit einer SPINCO-Ultrazentrifuge.

<sup>2)</sup> L. N. MULAY & P. W. SELWOOD, J. Am. chem. Soc. 76, 6207 (1954).

<sup>3)</sup> G. JANDER & A. WINKEL, Z. anorg. allg. Chem. 193, 1 (1930).

<sup>4)</sup> G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, Acta chem. scand. 11, 731 (1957).

<sup>5)</sup> G. BIEDERMANN, Arkiv Kemi 5, 444 (1953).

Die röntgenographische Untersuchung erfolgte mit einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF, die elektronenmikroskopische mit einem Elmiskop von SIEMENS. Die durch Ultrazentrifugieren gereinigten und mit Wasser verdünnten kolloiden Lösungen wurden auf Nitrocellulose oder Formvarfolien eingetrocknet.

### 3. Ergebnisse

a) *Die Bildung und Veränderung kolloider Teilchen bei kleinen Basenzusätzen.* Eine Auswahl der Kurven, die die zeitliche Veränderung der Trübung von Eisen(III)-perchlorat-Lösungen mit einem Gesamteisengehalt von 0,05 M und einem Natriumperchloratgehalt von 3,0 M, ist in Figur 1 wiedergegeben. Auf der Ordinate sind die am Instrument abgelesenen Werte der «relativen Trübung» angegeben.

In einer Lösung, bei der durch die Hydrogencarbonatzugabe gerade die überschüssige Säure neutralisiert wird (0%), beginnt eine Trübung erst nach etwas mehr als 3 Wochen. Mit steigenden Basenmengen setzt der Beginn der Trübung früher ein, aber erst bei ungefähr 15 Äquivalentprozenten sofort nach der Zugabe. Nach HEDSTRÖM stellen sich in den zuerst klaren Lösungen die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Ionenarten rasch und reversibel ein. Diese Lösungen sind aber bei Basenzusätzen von 0 und mehr Äquivalentprozenten metastabil, die Keimbildung einer stabileren festen Phase erfolgt jedoch nur langsam.

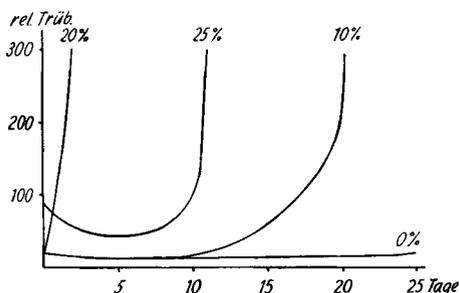


Fig. 1. Zeitliche Änderung der Trübung bei verschiedenen Basenzusätzen

Zwischen 15 und 21% Basenzusatz beginnt die Trübung sofort und steigt im Laufe weniger Tage stark an, was für eine sofortige Keimbildung und eine relativ rasche Vermehrung und Vergrößerung der Keime spricht.

Ist die zugesetzte Basenmenge noch grösser, so nimmt die anfänglich auftretende Trübung zunächst wieder etwas ab, um erst nach einigen Tagen sehr rasch anzusteigen.

Über die Vorgänge, die zu den geschilderten Trübungserscheinungen führen, konnte durch die parallel gehende röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung Aufschluss erhalten werden. Die Abtrennung der Kolloidteilchen erfolgte durch Ultrazentrifugieren (90 min bei 30 000 Umdrehungen pro min, d. h. ca. 80 000 g).

In den Proben, bei denen die Trübung erst nach einiger Zeit einsetzt, bildet sich beim Ultrazentrifugieren der trüben Lösungen am Boden der Zentrifugengläser eine dünne goldgelbe Schicht von  $\alpha$ -FeOOH. Schon in den ersten, nach 7 Wochen isolierten Präparaten bestand das  $\alpha$ -FeOOH aus zerfransten spindelförmigen Somatoiden. Diese wachsen in der Lösung nur langsam weiter und zwar fast ausschliesslich in die Länge (Fig. 2).

Bei Lösungen, bei denen unmittelbar nach dem Versetzen mit Natriumhydrogencarbonat die Trübung ansteigt (15–21% Base), findet sofort nach der Basenzugabe beim Ultrazentrifugieren mit der angegebenen Dauer und Tourenzahl noch keine Trennung statt. Wenn man nach einigen Tagen ultrazentrifugiert, nimmt die Farbtiefe in den Probegläsern von unten nach oben allmählich ab. In Proben aus Bodennähe finden sich äusserst feine Nadelchen von  $\alpha$ -FeOOH, die aus kleinen Flöckchen von amorphem Hydroxid herauswachsen (Fig. 3). Es scheinen sich also bei diesen Basenzusätzen unmittelbar amorphes Hydroxid und Keime von  $\alpha$ -FeOOH auszuscheiden.

In Mischungen, bei denen die Trübung nach der Basenzugabe zuerst wieder etwas abnimmt (25% und mehr), findet schon kurz nach der Basenzugabe beim Ultrazentrifugieren eine schwache Anreicherung des kolloidgelösten amorphen Eisenhydroxids in Bodennähe der Probegläser statt. Wird nach dem Wiederanstieg der Trübung



Fig. 2. *Somatoide von  $\alpha$ -FeOOH*  
(0%  $\text{NaHCO}_3$ , 3M  $\text{NaClO}_4$ ,  
 $\frac{1}{2}$  Jahr. 100 000  $\times$ )

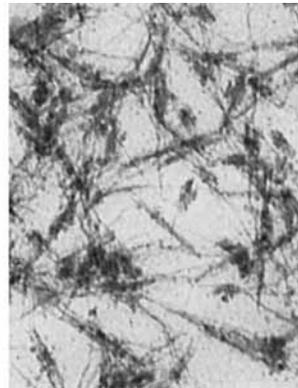


Fig. 3.  *$\alpha$ -FeOOH und am.  $\text{Fe(OH)}_3$*   
(21%  $\text{NaHCO}_3$ , 3M  $\text{NaClO}_4$ ,  
8 Tage. 160 000  $\times$ ).

ultrazentrifugiert, so ist die Sedimentation wesentlich verstärkt. Es findet eine Trennung in zwei Zonen statt, eine obere, gleichmässig hellgelbe ist von einer zweiten, von oben nach unten dunkler werdenden scharf abgetrennt. Aus Bodennähe präparierte Proben enthalten trotz grösserem Alter weniger und durchschnittlich kleinere Kriställchen von  $\alpha$ -FeOOH als die Proben mit kleineren Basenzusätzen.

Bei Basenzusätzen von ca. 25% und mehr findet demnach eine sofortige Ausscheidung von amorphem Hydroxid statt, das, nach der Abnahme der Trübung zu schliessen, zunächst eine Teilchenverkleinerung erleidet, indem wahrscheinlich ein Zerfall grösserer, an der Eintropfstelle der Base gebildeter lockerer Aggregate eintritt. Erst nach einer längeren Induktionsperiode beginnt die Bildung von  $\alpha$ -FeOOH-Keimen.

b) *Die Alterungsprodukte.* Um die Alterung der Hydrolyseprodukte und deren Beeinflussung durch Zusätze von  $\text{NaClO}_4$  und  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen zu verfolgen, wurden Mischungen hergestellt, die in der einen Versuchsserie eine Gesamteisenkonzentration von 0,041M und eine Perchloratkonzentration von 0,18M enthielten, in der zweiten die

gleiche Eisenkonzentration, aber eine Perchloratkonzentration von 3M. In beiden Serien wurden Ansätze einerseits mit sinkenden Säuremengen (10–0%), andererseits mit steigenden Mengen Base von 0–100%, und zwar sowohl mit NaOH als mit  $\text{NaHCO}_3$  hergestellt. Ferner wurde eine Serie 0,05M  $\text{Fe}^{3+}$  in 3M Perchlorat und einem Zusatz von  $\text{Fe}^{2+}$  (0,009M) mit  $\text{NaHCO}_3$  angesetzt.

In den *perchloratarmen Mischungen* bildeten sich bis zu einem Basenzusatz von 95% schwach trübe Lösungen. Die Farbe vertiefte sich mit zunehmendem Basengehalt von Hellgelb über Braunorange zu intensiv Dunkelbraun. Erst bei einem Basenzusatz von 100% entstand sofort eine bleibende Fällung, die zuerst dunkelbraun war, mit der Zeit aber heller rotbraun wurde. Bei den Ansätzen mit NaOH sedimentierten die die Trübung verursachenden Teilchen im Laufe von 2 Jahren, zunehmend mit steigendem Basenzusatz, und am Boden setzte sich ein sehr geringer gelber Niederschlag ab. Bei den Ansätzen mit Hydrogencarbonat entstand nur in den Ansätzen mit 0% und 95% ein schwacher gelber Bodenkörper. Die übrigen Lösungen blieben gleichmässig trüb. Der Niederschlag bei 100% Base war bei  $\text{NaHCO}_3$  etwas voluminöser als bei der Fällung mit NaOH.

In den *stark perchlorathaltigen Lösungen* setzte sich bis zu einem Basenzusatz von ca. 70% sehr langsam ein gelber Bodenkörper ab. Bei 80% Base bildete sich ein sehr voluminöser Niederschlag, die überstehende Lösung war dunkelbraun. Bei 85% und mehr Base war der Niederschlag etwas weniger voluminös, die überstehende Lösung war farblos, enthielt demnach praktisch keine Hydroxokomplexe und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Das überschüssige Eisenperchlorat wird demnach im Bodenkörper festgehalten.

Bei der Serie mit einem Zusatz von Fe(II)-Perchlorat zeigte nur der Ansatz mit dem höchsten Basengehalt (90%) ein anderes Verhalten. Es bildete sich hier ein grünlich brauner Niederschlag, der offenbar einen geringen Gehalt einer Doppelverbindung ähnlich dem früher beschriebenen Eisen(II)(III)-hydroxidchlorid<sup>6)</sup> enthielt.

*Röntgenographisch* konnte festgestellt werden, dass die gelben Bodenkörper aus  $\alpha$ -FeOOH bestehen. Die dunklen Lösungen enthalten zur Hauptsache amorphes Eisen(III)-hydroxid neben  $\alpha$ -FeOOH, die mit  $\text{NaHCO}_3$  hydrolysierten perchloratarmen zudem  $\gamma$ -FeOOH. Die mit höhern Basenzusätzen entstandenen Fällungen bestehen aus amorphem Hydroxid,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\alpha$ -FeOOH.

Als Endprodukte der Hydrolyse von Eisen(III)-perchlorat-Lösungen treten demnach auf: amorphes Hydroxid,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -FeOOH und  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dabei hängt es von der Menge und der Natur der zugesetzten Base, dem Perchloratgehalt der Lösung und dem Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen ab, was für Produkte entstehen und welches ihre Ausbildungsform ist. Anhaltspunkte über *Grösse und Form der Kriställchen* ergeben sich schon aus den RÖNTGEN-Diagrammen.

Bei der langsamen Auskristallisierung aus der Lösung, d. h. bei den Ansätzen mit wenig Base, bildete sich mit einer einzigen Ausnahme nur  $\alpha$ -FeOOH. Nur in den perchloratarmen mit  $\text{NaHCO}_3$  hydrolysierten Ansätzen bildete sich nebstdem sehr wenig  $\gamma$ -FeOOH. Die Verbreiterung der RÖNTGEN-Reflexe ist bei diesen Produkten nur gering. Beim  $\alpha$ -FeOOH sind die Reflexe *Ok $l$*  und *Ok $o$*  ziemlich scharf, *hk $o$*  und *hkl* sehr deutlich verbreitert (Fig. 4.4), was darauf schliessen lässt, dass sehr kleine lattenförmige Kriställchen mit *c* als Längsachse vorliegen.

<sup>6)</sup> W. FEITKNECHT & G. KELLER, Z. anorg. Chem. 262, 61 (1950).

Aus dem amorphen Hydroxid bildete sich bei den nicht ausflockenden Ansätzen mit NaOH, und bei den stark perchlorathaltigen auch mit NaHCO<sub>3</sub>, teilweise  $\alpha$ -FeOOH. Die meisten RÖNTGEN-Reflexe dieser Präparate sind stark verbreitert und lassen auf eine stäbchenförmige Ausbildung der Kriställchen schliessen (Fig. 4.5). Die Verbreiterung ist bei den Ansätzen mit NaHCO<sub>3</sub> wesentlich stärker als bei denjenigen mit NaOH (Fig. 4.6).

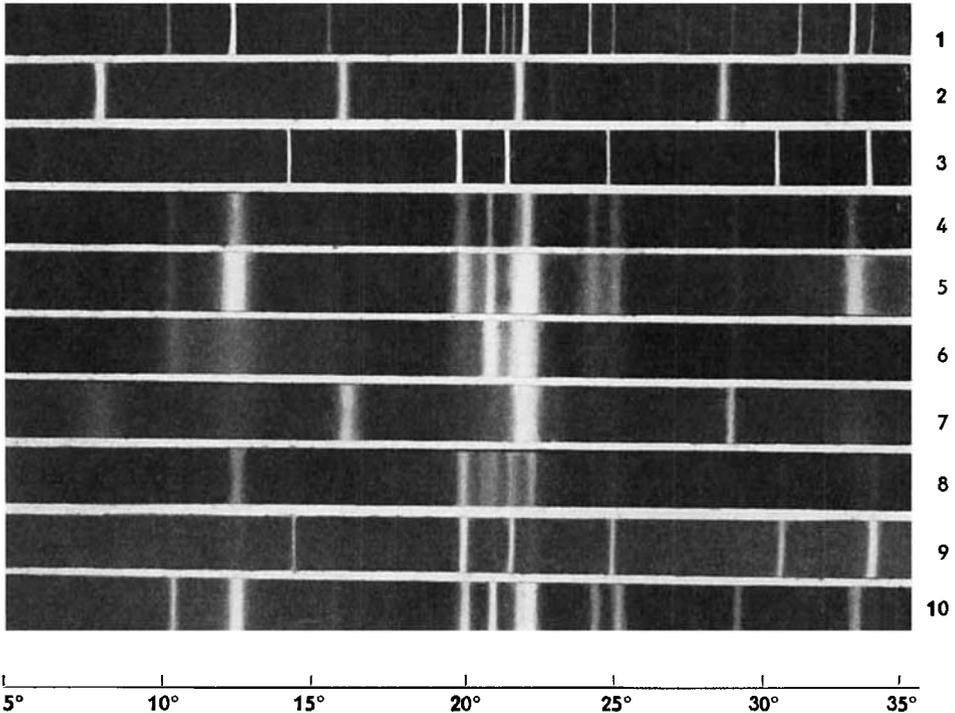


Fig. 4. Röntgendiagramme

- |  |   |
|--|---|
| 1. Standarddiagramm $\alpha$ -FeOOH;                           | 6. $\alpha$ -FeOOH (vgl. Fig. 9);   |
| 2. Standarddiagramm $\gamma$ -FeOOH;                           | 7. $\gamma$ - und $\alpha$ -FeOOH (30% NaHCO <sub>3</sub> , 1 Jahr);            |
| 3. Standarddiagramm $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; | 8. $\alpha$ -FeOOH und $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vgl. Fig. 13); |
| 4. $\alpha$ -FeOOH (vgl. Fig. 6);                              | 9. $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und $\alpha$ -FeOOH (vgl. Fig. 14); |
| 5. $\alpha$ -FeOOH (vgl. Fig. 10);                             | 10. $\alpha$ -FeOOH (vgl. Fig. 12).   |

In den perchloratarmen mit NaHCO<sub>3</sub> hydrolysierten Proben wandelte sich das amorphe Hydroxid zum Teil in  $\gamma$ -FeOOH um. Bei kleineren Basenzusätzen trat nur wenig  $\alpha$ -FeOOH auf (Fig. 4.7), bei grösseren erhöhte sich dessen Menge. Die Reflexe von  $\gamma$ -FeOOH weisen sehr starke Unterschiede in der Verbreiterung auf und lassen auf lange und sehr dünne plättchenförmige Kriställchen, mit  $a$  als längster und  $b$  als kürzester Achse, schliessen.

In den Ansätzen, in denen eine Ausflockung des amorphen Hydroxids erfolgte, bildete sich zunächst  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, später auch  $\alpha$ -FeOOH. Dabei ist auffallend, dass die Reflexe von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gleichmässig und nur schwach verbreitert sind, dass also gleich-

axige Kristalle entstehen. Bei den Ansätzen mit weniger als 100% Base wird auch das  $\alpha$ -FeOOH ziemlich grobkristallin (Fig. 4.8). In den Fällungen mit 100% Basenzugabe ist die Bildung von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> begünstigt, und zwar wesentlich stärker bei höherem Perchloratzusatz; auch die Verbreiterung der Reflexe des  $\alpha$ -FeOOH ist etwas grösser (Fig. 4.9).

Ein Gehalt der Lösung an Fe<sup>2+</sup>-Ionen hat in den Mischungen, in denen keine Ausflockung stattfindet, keinen merkbaren Einfluss auf die Hydrolysenprodukte. Bei einem pH über  $\sim 4$  wandelt sich die Fällung des amorphen Hydroxids bis auf einen Rest der dunkelgrünen Eisen(II)(III)-Verbindung vollständig in  $\alpha$ -FeOOH (Fig. 4.10) um. Unter diesen Bedingungen wirken demnach die Fe<sup>2+</sup>-Ionen katalytisch auf die Bildung von  $\alpha$ -FeOOH.

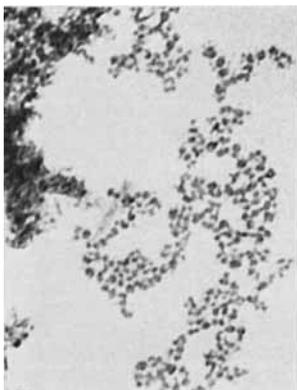


Fig. 5. Amorphes Fe(III)-hydroxid  
(100% NaHCO<sub>3</sub>, 3M NaClO<sub>4</sub>,  
2 $\frac{1}{2}$  Jahre. 160000  $\times$ )



Fig. 6.  $\alpha$ -FeOOH, Plättchen, aus Spindeln  
gewachsen (0% NaOH, 3M NaClO<sub>4</sub>,  
2 $\frac{1}{2}$  Jahre. 100000  $\times$ )

Um die kolloiden Anteile *elektronenmikroskopisch untersuchen* zu können, mussten sie von den echt gelösten abgetrennt werden. Ferner mussten die kristallinen Anteile vom amorphen Hydroxid abgetrennt werden. Dazu wurden die folgenden Methoden verwendet:

1. Ausflocken der kolloiden Anteile mit 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus dem gallertigen Niederschlag können durch Peptisieren in Wasser und zweimaliges Ultrazentrifugieren die grösseren kristallinen Anteile abgetrennt werden, die amorphen Anteile bleiben im Waschwasser kolloidal verteilt.

2. Direktes Ultrazentrifugieren der Lösungen. Beim Ultrazentrifugieren der gealterten braunen kolloiden Lösungen bildete sich in den Zentrifugengläsern eine scharfe Grenze aus zwischen einer oberen, gelben Zone und einer unteren, deren Farbe sich nach unten von Hell- nach Dunkelbraun veränderte. Durch nochmaliges Zentrifugieren einiger Tropfen aus Bodennähe nach Verdünnen auf das ca. 20fache konnten die kristallinen Teilchen bei den meisten Ansätzen frei von amorphen erhalten werden. In der oberen, gelben Zone konnte sehr feinteiliges amorphes Hydroxid nachgewiesen werden.

3. Fraktioniertes Auflösen des amorphen Hydroxids. Aus der Fällung bei höheren Basenzusätzen konnte das amorphe Hydroxid durch Versetzen mit verdünnter Perchlorsäure gelöst und so die kristallinen Anteile isoliert werden. Bei kleinen Säurezusätzen fand nur eine teilweise Auflösung und Peptisation der restlichen amorphen Anteile statt. Wurde soviel Säure zugegeben, dass das pH unter  $\sim 1$  sank, so wurden die amorphen Anteile praktisch vollständig aufgelöst.

Das *amorphe Hydroxid* besteht, wie bei feiner Verteilung erkennbar, aus sehr kleinen sphärischen Teilchen. Ihre Grösse schwankt um ungefähr 50 Å. Sie sind in jungen Solen nur wenig kleiner als in lange gealterten Niederschlägen (Fig. 5).

Die *zerfransten Spindeln von  $\alpha$ -FeOOH* (Fig. 2), die sich bei direkter Ausscheidung aus der Lösung bilden, wachsen fast nur in der Längsrichtung und gehen unter Umständen ganz langsam in parallel geriefte, unvollkommen rechteckige Plättchen über. Aus den Linienverbreiterungen der RÖNTGEN-Diagramme folgt, dass es sich bei diesen Plättchen um schwach gestörte Einkristalle handelt (Fig. 6).

Über *Grösse und Ausbildungsform* der bei der Umwandlung von kolloidgelöstem amorphem Hydroxid entstehenden *Kriställchen von  $\alpha$ -FeOOH* orientieren die folgenden Figuren. Durch Ausmessen der Länge der Nadelchen wurde die Grössenverteilung ermittelt, doch sollen hierüber nur qualitative Angaben gemacht werden, da das Material noch unvollständig ist.

Im jüngsten untersuchten Präparat (Fig. 7) sind die Nadelchen durchwegs sehr dünn, Schmalseite ca. 20 Å, breitere Seite ca. 40 Å. Die kürzesten sind ca. 40 Å lang, und die verschiedenen Grössenklassen sind ungefähr gleich häufig bis zu einer Länge von ca. 700 Å. Längere finden sich nur vereinzelt, unter 200 ausgezählten eines von 1500 Å.

Im gleichen Ansatz sind die Kriställchen von  $\alpha$ -FeOOH nach 11 Monaten im Durchschnitt wesentlich grösser (Fig. 8), doch findet man immer noch einige nur 40–100 Å lange. Die Verteilungskurve weist deutlich zwei Maxima auf, das eine bei ca. 500 Å, das zweite bei ca. 1000 Å. Längere finden sich nur vereinzelt, die grösste beobachtete Länge betrug 2000 Å.



Fig. 7.  $\alpha$ -FeOOH  
(NaHCO<sub>3</sub> 60%, 9 Wochen. 100 000 ×)



Fig. 8.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -FeOOH  
(NaHCO<sub>3</sub> 60%, 11 Monate. 100 000 ×)

Ein hoher Perchloratgehalt scheint das Wachstum des  $\alpha$ -FeOOH zu hindern. So zeigt die Längenverteilung der Nadelchen eines 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahre alten Präparates (Fig. 9) ein schwaches Maximum bei 300 Å und ein sehr ausgeprägtes bei 600 Å. Kriställchen länger als 800 Å sind nur noch vereinzelt vorhanden.

Wie schon röntgenographisch festgestellt, werden die Kriställchen grösser bei Fällung mit Natriumhydroxid (Fig. 10). Unter diesen Bedingungen werden zwei verschiedene Formen erhalten, hauptsächlich Nadelchen, in kleinerer Zahl schmale, lange Plättchen. Unter den Nadelchen findet man auch noch einige von nur 40–100 Å

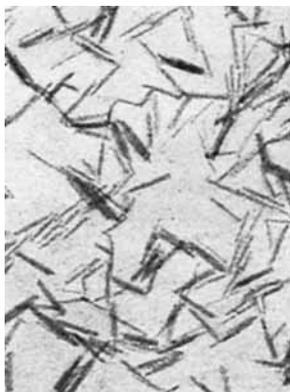


Fig. 9.  $\alpha$ -FeOOH  
(NaHCO<sub>3</sub> 30%, 3M NaClO<sub>4</sub>,  
1 Jahr. 100000 ×)

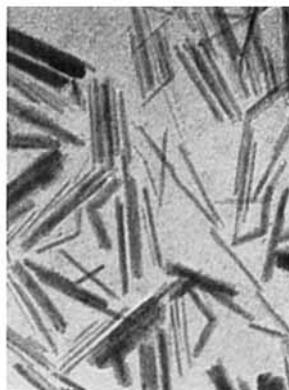


Fig. 10.  $\alpha$ -FeOOH  
(NaOH 50%, 3M NaClO<sub>4</sub>,  
2 1/2 Jahre. 100000 ×)

Länge. Auch hier zeigt die Verteilungskurve zwei ausgesprochene Maxima, bei ca. 600 und 1200 Å. Längere Nadelchen als 1500 Å finden sich nur vereinzelt bis zu einem maximalen Wert von 2600 Å.

Bei grösseren Basenzusätzen, d. h. in Solen, die konzentrierter an amorphem Hydroxid sind, bilden sich hauptsächlich relativ lange, sehr dünne Nadeln, die z. T. parallel gelagert sind (Fig. 11).

Das  $\alpha$ -FeOOH, das sich aus Fällungen von amorphem Hydroxid bei Gegenwart von Fe<sup>2+</sup>-Ionen bildet, besteht im Durchschnitt aus grösseren Kriställchen (Fig. 12). Die Verteilungskurve der Länge der Nadelchen hat eine andere Form als bei den übrigen Präparaten. Sie steigt steil an zu einem sehr flachen Maximum, das sich von etwa 500 bis zu 1200 Å erstreckt, und fällt langsam ab bis zu 3000 Å, vereinzelt Nadelchen sind aber noch länger.

Das unter den früher erwähnten Bedingungen entstehende  $\gamma$ -FeOOH tritt in sehr dünnen, langen Plättchen auf (Fig. 8).

Das  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das sich aus Fällungen mit weniger als 100% Base bildet, tritt in mehr oder weniger regelmässig gleichaxigen Teilchen auf, aus denen sechsstrahlig schmale Plättchen von  $\alpha$ -FeOOH herauswachsen (Fig. 13). Bei 100prozentiger Fällung (pH  $\sim$  7) bilden sich etwas grössere, mehr kugelige Teilchen, und das  $\alpha$ -FeOOH bildet sich frei aus der Lösung (Fig. 14). Aus den RÖNTGEN-Diagrammen folgt, dass diese  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Teilchen unvollkommen ausgebildete Einkriställchen sind.

Ein Teil der Ansätze mit einem Fe<sup>2+</sup>-Ionen-Gehalt wurde nach einjähriger Alterung während drei Monaten auf 60° erwärmt. In den Proben, die kein amorphes Hydroxid enthielten, vergrösserten sich die  $\alpha$ -FeOOH-Kriställchen um fast das Doppelte, zugleich nahm die Konzentration der Fe<sup>3+</sup>-Ionen beträchtlich, d. h. um ca. 30%, ab.

In den Proben, die amorphes Hydroxid enthielten, vergrösserten sich die  $\alpha$ -FeOOH-Kriställchen ebenfalls auf Kosten der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, und die amorphen Anteile wandelten sich in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um, in ähnlicher Ausbildung wie bei den Ausfällungen. Das Wachstum der  $\alpha$ -FeOOH Kriställchen erfolgte demnach im wesentlichen durch Ausscheidung aus



Fig. 11.  $\alpha$ -FeOOH  
(NaOH 80%, 3M NaClO<sub>4</sub>,  
2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahre. 100000 ×)

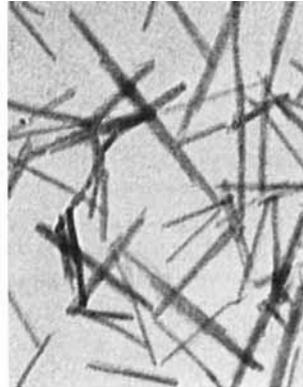


Fig. 12.  $\alpha$ -FeOOH  
(aus Fe<sup>2+</sup>-haltiger Fällung, 3M NaClO<sub>4</sub>,  
1 Jahr. 100000 ×)



Fig. 13.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Auswüchsen  
von  $\alpha$ -FeOOH (NaOH 85%, 3M NaClO<sub>4</sub>,  
2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahre. 50000 ×)



Fig. 14.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -FeOOH  
(100% NaOH, 3M NaClO<sub>4</sub>,  
2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahre. 50000 ×)

der Lösung infolge der bei erhöhter Temperatur verstärkten Hydrolyse, während sich das amorphe Hydroxid in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umwandelte.

*Orientierende Versuche über die Hydrolyse von Nitratlösungen* ergaben, dass die Erscheinungen sehr ähnlich wie bei Perchloratlösungen sind. Die Ausflockung eines Niederschlages erfolgt schon bei etwas kleineren Basenzusätzen, und zwar auch hier um so früher, je grösser die Nitrat-Ionen-Konzentration ist.

In *Chloridlösungen* bildet sich bei kleinen Basenzusätzen direkt aus der Lösung relativ grobkristallines  $\beta$ -FeOOH, ähnlich wie bei der Hydrolyse bei erhöhter Temperatur<sup>7)</sup>. Bei höheren Basenzusätzen entsteht zuerst amorphes Hydroxid, das sich mit der Zeit weitgehend in sehr feinkristallines  $\beta$  umwandelt, besonders rasch und vollständig bei höheren Chloridkonzentrationen. In ausgeflockten Niederschlägen wandelt sich das amorphe Hydroxid ebenfalls in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -FeOOH um.

#### 4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die Annahme von JANDER & WINKEL nicht zutrifft, dass mit fortschreitendem Zusatz von Hydroxid-Ionen zu Eisen(III)-perchlorat-Lösungen polynucleare Komplexe zunehmender Grösse entstehen. Bei geringem Hydroxid-Ionen-Zusatz bilden sich vielmehr zunächst übersättigte Lösungen, in denen sich zwischen  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ - und  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ -Ionen metastabile reversible Gleichgewichte einstellen. Aus diesen scheidet sich, mit zunehmendem Grad der Übersättigung zunehmend rascher, direkt kristallines FeOOH aus, und zwar hauptsächlich die  $\alpha$ -, unter Umständen auch die  $\gamma$ -Modifikation. In einem relativ engen Gebiet erfolgt unmittelbar nach der Hydroxid-Ionen-Zugabe nebeneinander Ausscheidung von amorphem Hydroxid und  $\alpha$ -FeOOH, die kolloid gelöst bleiben.

Bei noch grösseren Hydroxid-Ionen-Zugaben erfolgt sofortige Bildung von kolloid-gelöstem amorphem Hydroxid, und erst nach einer mehrtägigen Induktionsperiode treten die ersten Keime von kristallinem FeOOH auf. Parallel zur Kristallisation erfolgt auch eine Alterung und Stabilisierung des amorphen Hydroxids, und es stellt sich ein metastabiles Gleichgewicht zwischen diesem und den Hydroxokomplexen ein. Ein stabiler Zustand wird auch nach Jahren nicht erreicht. Nach GLEMSER<sup>8)</sup> findet bei der Alterung des amorphen Hydroxids eine teilweise Kondensation des  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  statt, wobei sich Oxidhydroxid wechselnder Zusammensetzung  $\text{FeO}_{n/2}(\text{OH})_{3-n}$  bildet.

Die orange bis dunkelbraun gefärbten, in zunehmendem Masse hydrolysierten Lösungen von Eisen(III)-perchlorat enthalten demnach mono- und binucleare Komplexe, kolloid gelöstes amorphes Eisenhydroxid und kristallines FeOOH. Das amorphe Hydroxid und in geringerem Masse FeOOH adsorbieren Perchlorat. Die Ergebnisse orientierender Versuche über die Lichtabsorption solcher Lösungen lassen sich qualitativ mit dieser Annahme deuten<sup>9)</sup>.

Aus der Ausbildungsform der kristallinen Anteile lassen sich einige Schlüsse über deren Bildungsmechanismus ziehen:

Die *Bildung von spindelförmigen Somatoiden* bei der direkten Kristallisation aus den übersättigten Lösungen dürfte auf die Hemmungen zurückzuführen sein, denen die Einordnung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ins Gitter unterliegt.

Die Tatsache, dass bei der *Umwandlung des amorphen Hydroxids in kristallisiertes FeOOH* von ebenen Flächen begrenzte Kriställchen entstehen, spricht dafür, dass diese nicht durch eine zunehmende Ordnung polynuclearer, kettenförmiger Komplexe entstehen, sondern vielmehr durch Bildung von Kristallkeimen und deren Wachstum

<sup>7)</sup> H. B. WEISER & W. O. MILLIGAN, J. physic. Chem. 39, 25 (1935); A. L. MACKAY, Mining. Mag. 32, 545 (1960).

<sup>8)</sup> O. GLEMSER, Z. anorg. allg. Chem. 297, 175 (1958).

<sup>9)</sup> W. FEITKNECHT, A. LUDI & H. ARN, Chimia 15, 578 (1961).

durch Einordnung von mono- und evtl. auch binuclearer Ionen ins Gitter. Keimbildung und -wachstum dürfte nur in nächster Nähe der Teilchen des amorphen Hydroxids erfolgen.

Ein solcher Mechanismus lässt unter Berücksichtigung der geringen Kristallisationstendenz des  $\alpha$ -FeOOH wenigstens in grossen Zügen und rein qualitativ die komplexe Grössenverteilung und den Einfluss äusserer Faktoren auf die Grösse und Ausbildungsform der  $\alpha$ -FeOOH-Kriställchen deuten.

So bleiben die Kriställchen von  $\alpha$ -FeOOH in den Ansätzen mit  $\text{NaHCO}_3$  wahrscheinlich deshalb kleiner als in denjenigen mit  $\text{NaOH}$ , weil das im erstern Fall entwickelte Kohlendioxid zu einer stärkeren Dispergierung des amorphen Hydroxids führt. Bei grösseren Basenzusätzen werden sie länger, weil die Lösung konzentrierter an amorphem Hydroxid ist.

Bis jetzt konnte  $\gamma$ -FeOOH nur durch Oxydation von Eisen(II)-Verbindungen bei Gegenwart von Komplexbildnern oder  $\text{Cl}^-$ -Ionen erhalten werden<sup>10</sup>). Unsere Versuche zeigen, dass es sich auch in Perchloratlösungen durch direkte Auskristallisation, wie durch Umwandlung von amorphem Hydroxid bilden kann, und dass dabei sehr dünne Plättchen entstehen, die aber länger sind als die gleichzeitig entstehenden  $\alpha$ -FeOOH-Kriställchen.

Die Ausbildungsform der Kristalle von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lässt darauf schliessen, dass sie sich nach einem andern Mechanismus bilden als die beiden Modifikationen des FeOOH. Die vollständige Dehydratation des amorphen Eisenhydroxids dürfte in ähnlicher Weise erfolgen, wie dies für die Dehydratation von amorphem Zinkhydroxid vorgeschlagen worden ist<sup>11</sup>), nämlich durch innere Wasserabspaltung in den durch Koagulation zu dichten Flocken zusammengelagerten Hydroxidteilchen. Für einen solchen Mechanismus spricht, dass die durch Fällung mit  $\text{NaHCO}_3$  entstandenen lockeren Niederschläge sich weniger vollständig in Oxid umwandeln.

Schliesslich sei noch die Frage diskutiert, weshalb sich Niederschläge von amorphem Eisen(III)-hydroxid, die mitgefällte  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen enthalten, in  $\alpha$ -FeOOH umwandeln und nicht in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In einer früheren Arbeit<sup>10</sup>) ist gezeigt worden, dass bei der Oxydation von gepufferten  $\text{Fe}^{2+}$ -Salz-Lösungen in kurzer Zeit wesentlich gröber kristallines FeOOH entsteht als bei der Hydrolyse der Eisen(III)-perchlorat-Lösungen. Es kann aus diesen Versuchen gefolgert werden, dass an der Oberfläche der Keime von FeOOH adsorbierte  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen oxydiert werden und sich die *in situ* bildenden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen leichter ins Gitter einordnen als die Hydroxokomplexe einer Eisen(III)-Salz-Lösung. In den Mischfällungen von Eisen(II)(III)-Hydroxid beschleunigen die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen die Kristallisation, indem sie durch Ladungsübertragung den Einbau der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ins  $\alpha$ -FeOOH-Gitter vermitteln<sup>12</sup>). Der Mechanismus dieser Katalyse der Umwandlung von amorphem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in  $\alpha$ -FeOOH wird weiter untersucht.

Die Verfasser danken Herrn Dr. SCHINDLER und Herrn Dr. BRÖNNIMANN für Mithilfe und der Kommission für Atomwissenschaften des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

<sup>10</sup>) W. FEITKNECHT, Z. Elektrochem. 63, 34 (1959).

<sup>11</sup>) W. FEITKNECHT, Kolloid-Z. 136, 52 (1954).

<sup>12</sup>) Vgl. hierzu über die Kinetik der Auflösung des wasserfreien Eisen(III)-sulfates in Eisen(II)-Ionen-haltigen Lösungen: K. H. LIESER & H. SCHROEDER, Z. Elektrochem. 64, 252 (1960).

## SUMMARY

The authors investigate the reaction products formed, when  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  is deprotonated in perchlorate solutions. When a small amount of base is added, metastable solutions containing the ions  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})^{4+}$  and  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^+$  are formed, and  $\alpha$ -FeOOH slowly crystallises out. In a narrow intermediate range immediately after adding the base, colloidal amorphous  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  and crystalline  $\alpha$ -FeOOH are formed. If more base is added a dark brown solution of colloidal amorphous  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  results, in which the crystallisation of  $\alpha$ -FeOOH, under certain conditions also of  $\gamma$ -FeOOH, begins after an induction period of several days. Only when a nearly equivalent amount of base is added,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  is precipitated. On ageing, this changes partly into  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , partly into  $\alpha$ -FeOOH, a rather large amount remaining amorphous. In all the systems, no stable state is reached at room temperature, even after years. If a small amount of  $\text{Fe}^{2+}$  ions is coprecipitated, a complete crystallisation of the amorphous hydroxide to  $\alpha$ -FeOOH takes place. The mechanism of the formation of the crystalline phases is discussed.

Universität Bern,  
Institut für anorganische, analytische und  
physikalische Chemie  
und Laboratorium für Elektronenmikroskopie

### 27. $3\alpha, 17\alpha, 21$ -Trihydroxy- $5\alpha$ -pregnan-20-on und Subst. TR 1018

Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe, 101. Mitteilung<sup>1)</sup>

von **J. v. Euw, R. Neher** und **T. Reichstein**

(6. XII. 61)

Aus Extrakten von Rinder-Nebennieren wurde kürzlich u.a. ein krist. Stoff (Subst. TR 1018) isoliert<sup>2)</sup>, der sehr ähnliche Eigenschaften wie  $3\beta, 17\alpha, 21$ -Trihydroxy- $5\alpha$ -pregnan-20-on (XI) («Subst. P»<sup>3)</sup>) besitzt, von diesem aber verschieden war. Er war auch verschieden von dem isomeren  $3\alpha, 17\alpha, 21$ -Trihydroxy- $5\beta$ -pregnan-20-on («THS»<sup>4)</sup>). Wir vermuteten, es könnte das zu Subst. P in 3-Stellung epimere  $3\alpha, 17\alpha, 21$ -Trihydroxy- $5\alpha$ -pregnan-20-on (X) («3-*epi*-P») vorliegen. Für eine Analyse oder einen Abbau war die Menge von Subst. 1018 unzureichend, daher haben wir die Synthese von X zum Vergleich durchgeführt.

<sup>1)</sup> 100. Mitteilung: J. v. EUW, R. NEHER, T. REICHSTEIN, S. A. S. TAIT, J. F. TAIT & A. WETTSTEIN, *Helv.* **42**, 1817 (1959).

<sup>2)</sup> J. v. EUW, C. MEYSTRE, R. NEHER, T. REICHSTEIN & A. WETTSTEIN, *Helv.* **41**, 1516 (1958), bes. S. 1535.

<sup>3)</sup> T. REICHSTEIN & K. GÄTZI, *Helv.* **21**, 1185 (1938).

<sup>4)</sup> a) Biologische Synthese *in vitro*: F. UNGAR & R. I. DORFMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1197 (1954). b) Chemische Synthese: J. P. ROSSELET, L. OVERLAND, J. W. JAILER & S. LIEBERMAN, *Helv.* **37**, 1933 (1954). c) Aus Harn isoliert: J. C. TOUCHSTONE, H. BULASCHENKO, E. M. RICHARDSON & F. C. DOHAN, *J. Clin. Endocrinol. Metab.* **17**, 250 (1957); D. K. FUKUSHIMA, T. F. GALLAGHER, W. GREENBERG & O. H. PEARSON, *ibid.* **20**, 1234 (1960).