

(N-COCH₃) und 1595 (Indolin) zeigten. Auch das NMR.-Spektrum (siehe theoretischer Teil) spricht für eine N, O-Diacetylverbindung. Weder die Base noch ihr Pikrat liessen sich bisher kristallisieren.

6. Die nachstehend aufgeführten Rotationsdispersionskurven einiger in dieser Arbeit erwähnten Verbindungen wurden in Feinsprit aufgenommen, mit Ausnahme des Kopsins, das in Methanol gemessen wurde.

SUMMARY

Kopsine (I) undergoes a reversible acyloin rearrangement to isokopsine (III) under acid catalysis or preferably by the action of heat. On alkaline treatment both bases undergo N-decarbomethoxylation to give the same mixture of decarbomethoxykopsine (IX) and decarbomethoxy-isokopsine (V). IV and V are easily interconvertible by action of acid, base or heat. Reduction of isokopsine (III) by sodium borohydride followed by decarbomethoxylation leads to decarbomethoxy-dihydro-isokopsine (XIII) also obtained by borohydride reduction of V. A similar reduction of IV leads to two epimeric alcohols, VII and X, which are respectively formed by alkaline hydrolysis of dihydrokopsines-A (VI) and B (IX). Indications have been obtained for the occurrence in the dried leaves of *Kopsia fruticosa* of IV and V from both of which fruticosine is different.

Zürich, Organisch-chemisches Institut der Universität, und
Madras, Department of Chemistry, Presidency College

46. Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden

8. Mitteilung¹⁾

Die Löslichkeit gealterter Eisen(III)-hydroxid-Fällungen

von P. Schindler, W. Michaelis und W. Feitknecht

(27. XII. 62)

Einleitung. – Über die Ermittlung des Löslichkeitsproduktes von gefällttem Eisen(III)-hydroxid wurde bereits in einer früheren Arbeit²⁾ berichtet. Es wurde damals gefunden, dass sich der pH-Wert und die Fe³⁺-Konzentration nach Zugabe der Base rasch ändern, dass aber nach ca. 200 Std. ein stationärer Zustand erreicht wird, entsprechend der Gleichung

$$\log [\text{Fe}^{3+}] [\text{H}^+]^{-3} = \log *K_{s_0} = 3,96 \pm 0,1 \quad [25^\circ; 3\text{M} (\text{Na})\text{ClO}_4].$$

Der Bodenkörper besteht nach dieser Alterungszeit aus aktivem amorphem Eisen(III)-hydroxid und geringen Anteilen von feinkristallinem α -FeOOH. Nun ist aber bekannt, dass die Alterung von Eisen(III)-hydroxid-Fällungen bei Zimmertemperatur auch nach 200 Std. noch fortschreitet. Das zunächst aktive amorphe Hydroxid kondensiert sich zum Teil zu einem weniger aktiven Oxidhydroxid wechselnder Zusammensetzung FeO_{n/2} (OH)_(3-n)³⁾ (im folgenden einfachheitshalber als

¹⁾ 7. Mitteilung: L. PINTO, K. EGGER & P. SCHINDLER, *Helv.* **46**, 425 (1963).

²⁾ G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, *Acta chem. scand.* **11**, 731 (1957).

³⁾ O. GLEMSER, *Z. anorg. Chem.* **297**, 175 (1958).

am. inakt. Hydroxid bezeichnet). Andererseits bilden sich aus der aktiven amorphen Fällung kristalline Phasen, wobei in konzentrierten NaClO_4 -Lösungen hauptsächlich α - FeOOH , bei nahezu äquivalenten Laugenzusätzen aber auch α - Fe_2O_3 entsteht⁴⁾. Wir erachteten es deshalb als wünschenswert, die früheren Versuche durch Löslichkeitsbestimmungen an länger gealterten Fällungen zu ergänzen. Ferner wurden einige Versuche unternommen, die Löslichkeitskonstante auch durch teilweises Auflösen von gealterten Fällungen zu bestimmen. Aus dem Grad der Übereinstimmung der aus Fällungs- und Auflösungsreaktionen ermittelten Zahlen lässt sich schliessen, inwieweit die berechneten Daten tatsächlich einem Gleichgewichtszustand entsprechen.

Versuchsmethodik. – 1. *Reagenzien*: Stammlösungen von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$, NaClO_4 , HClO_4 , NaHCO_3 und NaOH wurden wie früher²⁾ hergestellt und analysiert.

2. *Herstellung von Fe(III)-hydroxid-Fällungen*: In einem mit reinem Stickstoff gespülten Messkolben wurden die sauren Stammlösungen von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ und $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ gemischt und unter Einleiten von Stickstoff mit der berechneten Menge von NaHCO_3 -Lösung versetzt. Nachdem das entstandene CO_2 ausgetrieben war, wurde eine abgewogene Menge NaClO_4 -Lösung zugegeben und mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt. Die so hergestellten Lösungen wiesen folgende allgemeine Zusammensetzung auf:

$$[\text{Fe}^{\text{III}}] = B_3\text{M}; [\text{Fe}^{\text{II}}] = B_2\text{M}; [\text{H}^+] = \text{HM}; [\text{ClO}_4^-] = 3,000\text{M}; [\text{Na}^+] = (3,000 - 3B_3 - 2B_2 - \text{H})\text{M}.$$

Sie wurden unter reinem Stickstoff in Ampullen aus Pyrexglas eingeschmolzen und im Thermostatenraum bei $25^\circ \pm 0,5^\circ$ aufbewahrt.

3. *Untersuchung der Lösungen*: In den Lösungen über den gefällten Bodenkörpern wurden $[\text{H}^+]$ und $[\text{Fe}^{3+}]$ wie früher²⁾ durch EMK-Messung bestimmt. Wir verwendeten hierzu ein Potentiometer «RADIOMETER PHM 3» mit einer Empfindlichkeit von $\pm 0,2$ mV.

4. *Untersuchung der Bodenkörper*: Die anfallenden Bodenkörper wurden röntgenographisch mit einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF und elektronenmikroskopisch mit einem Elmiskop von SIEMENS identifiziert⁵⁾.

Ergebnisse. – Für die *Fällungsversuche* stellten wir zwei Reihen von Fällungen her, wobei die totale Fe^{III} -Konzentration in der ersten Reihe 50,00 mM, in der zweiten Reihe 10,00 mM betrug. Von jedem Mischungsverhältnis wurden zwei gleiche Ansätze hergestellt, um einen Anhaltspunkt über die Reproduzierbarkeit zu erhalten. Die Ansätze wurden nach 1jähriger Alterungszeit untersucht (Tab. 1).

Zu den *Auflösungsversuchen* (Tab. 2) wurden Fällungen verwendet, die ohne Zusatz von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ hergestellt und zwei Jahre bei 25° gealtert waren. Zur teilweisen Auflösung wurden die Ansätze mit genau abgemessenen Mengen einer Lösung der Zusammensetzung $[\text{Fe}^{2+}] = 50,00$ mM; $[\text{Fe}^{3+}] = 2,50$ mM; $[\text{H}^+] = 351,0$ mM; $[\text{ClO}_4^-] = 3000$ mM; $[\text{Na}^+] = 2540$ mM versetzt. Der Auflösungsprozess wurde während mehreren Wochen durch EMK.-Messung verfolgt, bis keine systematische Änderung mehr zu erkennen war.

Vergleicht man die Ergebnisse der Fällungs- und Auflösungsversuche, so fällt auf, dass bei Anwesenheit von amorphem Hydroxid ein konstanter Wert für die Löslichkeitskonstante erhalten wird. Unter Berücksichtigung der Streuung ergibt sich:

$$\log *K_{s_0} = 3,55 \pm 0,1 [25^\circ; 3\text{M} (\text{Na})\text{ClO}_4; \text{inakt. Fe}^{\text{III}}\text{-hydroxid}].$$

Der etwas kleinere Wert aus den Auflösungsversuchen lässt sich vermutlich auf die

⁴⁾ W. FEITKNECHT & W. MICHAELIS, *Helv.* 45, 212 (1962).

⁵⁾ Einzelheiten über die Präparationstechnik sind der Dissertation W. MICHAELIS, Bern 1960, zu entnehmen.

Tabelle 1. Fällungen aus Lösungen mit I: $B_3 = 50,00$ mm, $[B_2] = 9,30$ mm; II: $B_3 = 10,00$ mm; $B_2 = 1,86$ mm. Löslichkeit nach 1jähriger Alterung bei 25°

Reihe	Nr.	$-\log[H^+]$	$-\log[Fe^{3+}]$	$\log *K_{s_0}$	Bodenkörper	
I	1	1,59 ₅	1,49 ₆	3,29	α -FeOOH	
	1a	1,59 ₉	1,49 ₁	3,31	α -FeOOH	
	2	1,68 ₈	1,62 ₄	3,44	am. inakt. Hydroxid + α -FeOOH	
	2a	1,73 ₆	1,62 ₉	3,58	am. inakt. Hydroxid	
	3	1,76 ₆	1,81 ₉	3,48	am. inakt. Hydroxid	
	3a	1,76 ₆	1,84 ₀	3,46	am. inakt. Hydroxid	
	4	1,89 ₁	2,16 ₉	3,51	am. inakt. Hydroxid	
	4a	1,88 ₈	2,18 ₂	3,48	am. inakt. Hydroxid	
	5	2,56 ₂	4,04 ₀	3,64	am. inakt. Hydroxid	
	5a	2,55 ₇	4,04 ₃	3,63	am. inakt. Hydroxid	
	6	3,51 ₆	7,69 ₄	2,85	α -FeOOH	
	II	7	2,30 ₁	2,46 ₄	3,63	am. inakt. Hydroxid + α -FeOOH
		7a	2,03 ₃	2,49 ₂	3,61	am. inakt. Hydroxid
8		2,11 ₃	2,72 ₂	3,62	am. inakt. Hydroxid	
8a		2,10 ₂	2,75 ₄	3,55	am. inakt. Hydroxid	
9		2,18 ₄	2,90 ₃	3,65	am. inakt. Hydroxid	
9a		2,17 ₃	2,92 ₃	3,60	am. inakt. Hydroxid	
10		2,25 ₃	3,19 ₈	3,56	am. inakt. Hydroxid	
10a		2,27 ₈	3,22 ₁	3,61	am. inakt. Hydroxid	
11		2,42 ₇	3,69 ₁	3,59	am. inakt. Hydroxid	
11a		2,44 ₂	3,71 ₈	3,61	am. inakt. Hydroxid	
12		2,90 ₀	5,12 ₁	3,58	am. inakt. Hydroxid	
12a		2,44 ₂	3,71 ₈	3,61	am. inakt. Hydroxid	
13		4,61 ₅	9,26 ₉	3,22	α -FeOOH	

längere Alterungszeit zurückführen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass sich das Gleichgewicht nach Abschluss der Untersuchungsperiode noch nicht vollständig eingestellt hatte.

Tabelle 2. Auflösung von Fällungen, die 2 Jahre bei 25° gealtert waren

Nr.	$-\log[H^+]$	$-\log[Fe^{3+}]$	$\log *K_{s_0}$	Bodenkörper
1	1,96 ₆	2,51 ₀	3,39	am. inakt. Hydroxid + α -FeOOH + α -Fe ₂ O ₃
2	1,83 ₇	2,14 ₈	3,36	am. inakt. Hydroxid
3	2,10 ₁	2,77 ₂	3,26	α -FeOOH + α -Fe ₂ O ₃
4	1,87 ₂	2,32 ₄	3,16	α -FeOOH + α -Fe ₂ O ₃
5	1,70 ₇	2,09 ₇	3,02	α -FeOOH + α -Fe ₂ O ₃

Andererseits lässt sich aus der grossen Streuung der $*K_{s_0}$ -Werte in Lösungen über α -FeOOH folgern, dass die Ausscheidung dieser Phase offenbar nur sehr langsam erfolgt, so dass bei Zimmertemperatur die Gleichgewichtseinstellung auch durch lange Alterungszeit nicht erreicht wird. Als oberer Grenzwert ergibt sich $\log *K_{s_0} = 2,85$.

Da sich gealterte Präparate von α -FeOOH in HClO₄ nicht merklich lösen, wurde versucht, die Löslichkeit von frisch hergestelltem Goethit zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden gleiche Volumina folgender Lösungen gemischt:

Lösung A: $B_3 = 50,00$ mm; $B_2 = 10,00$ mm; $[H^+] = 123,0$ mm; $[ClO_4^-] = 3000$ mm; $[Na^+] = 2707$ mm
 Lösung B: $[HCO_3^-] = 284,4$ mm; $[ClO_4^-] = 3000$ mm; $[Na^+] = 3284$ mm.

In diesen Lösungen stellt sich ein pH-Wert von ca. 7 ein. Die amorphe Fällung wandelt sich unter dem katalytischen Einfluss des Fe^{II} rasch in $\alpha\text{-FeOOH}$ um³⁾, so dass nach 1 Std. eine Mischung von feinteiligem $\alpha\text{-FeOOH}$ und aktivem amorphem Hydroxid vorliegt.

Die Fällungen wurden nach 1 Std. mit verschiedenen Mengen einer Lösung C: $[\text{H}^+] = 1000 \text{ mM}$; $[\text{ClO}_4^-] = 3000 \text{ mM}$; $[\text{Na}^+] = 2000 \text{ mM}$ versetzt. In der überschüssigen Säure löst sich das amorphe Material in wenigen Stunden vollständig auf. Die anschließende Reaktion zwischen Lösung und $\alpha\text{-FeOOH}$ wurde wiederum durch periodische EMK-Messung längere Zeit verfolgt (Tab. 3).

Tabelle 3. *Auflösungsversuche mit frischem $\alpha\text{-FeOOH}$*

Nr.	ml A	ml B	ml C	T Std.	$\log *Ks_0$	Bodenkörper
6	50,04	50,04	10,00	330	2,21	$\alpha\text{-FeOOH}$, intakte Nadeln
				820	2,16	
7	50,04	50,04	15,00	330	1,34	$\alpha\text{-FeOOH}$, intakte Nadeln
				820	1,33	
8	50,04	50,04	20,00	320	0,60	$\alpha\text{-FeOOH}$, angegriffene Nadeln
				820	0,64	
9	50,04	50,04	50,04	320	-0,19	$\alpha\text{-FeOOH}$, angegriffene Nadeln
				820	-0,18	
10	25,00	25,00	25,00	24	-0,45	Bodenkörper vollständig aufgelöst
				144	-0,33	
				500	-0,20	
				1350	-0,03	

Aus den Versuchen geht hervor, dass sich auch zwischen frisch hergestelltem, feinkristallinem $\alpha\text{-FeOOH}$ und der sauren Lösung während der Beobachtungszeit kein Gleichgewicht einstellt. Immerhin lässt sich aus den Zahlen folgendes entnehmen: Der Gang der Löslichkeitskonstante zeigt, dass in den Ansätzen 8 bis 10 ein Auflösungsprozess stattfand. Dieser Befund wird durch die morphologische Untersuchung bestätigt. Andererseits zeigt der Gang der Löslichkeitskonstante, dass in Ansatz 6 ein Ausscheidungsprozess stattfand. $\log *Ks_0$ wird also wahrscheinlich einen Wert zwischen 0,6 und 2,2 haben. Unter allen Vorbehalten, die sich aus dieser Art der Beweisführung ergeben, kann man als vermutlichen Wert annehmen:

$$\log *Ks_0 = 1,4 \pm 0,8 \text{ [25}^\circ; 3 \text{ M (Na)ClO}_4; \text{ feinkristallines } \alpha\text{-FeOOH]}.$$

Ferner ergibt sich mit $\log Kw = -14,22 \pm 0,02^6)$

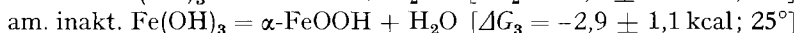
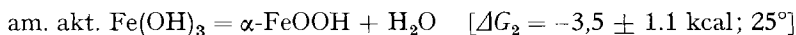
$$\log Ks_0 = -39,1 \pm 0,2 \text{ [25}^\circ; 3 \text{ M (Na)ClO}_4; \text{ am. inakt. Fe(III)hydroxid];} \\ -41,3 \pm 0,8 \text{ [25}^\circ; 3 \text{ M (Na)ClO}_4; \text{ feinkristallines } \alpha\text{-FeOOH]}.$$

Diskussion. – Aus dem Vergleich mit den Ergebnissen von BIEDERMANN & SCHINDLER²⁾ folgt, dass die Inaktivierung des amorphen Bodenkörpers von einer deutlichen Abnahme der Löslichkeit begleitet ist. Diese Inaktivierung ist in sauren Lösungen auch nach einem Jahr wahrscheinlich noch nicht vollständig. Es scheint indessen wenig aussichtsreich, die Alterungsversuche über eine noch längere Zeitspanne auszudehnen, da sich doch mit der Zeit langsame Reaktionen mit dem Gefässmaterial bemerkbar machen können. Aus dem Unterschied der Löslichkeitskonstanten ergibt sich:

$$\text{am. akt. Fe(OH)}_3 = \text{am. inakt. Fe(OH)}_3 \text{ [}\Delta G_1 = -0,56 \pm 0,2 \text{ kcal; 25}^\circ\text{]}$$

⁶⁾ N. INGRI, G. LAGERSTRÖM, M. FRYDMANN & L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 11, 1034 (1957).

und ferner



Aus Löslichkeitsbestimmungen im alkalischen Gebiet erhielten LENGWEILER, FEITKNECHT & BUSER⁶⁾

$$\Delta G_1 = -0,68 \pm 0,27; \Delta G_2 = -2,9 \pm 0,5; \Delta G_3 = -2,2 \pm 0,5 \text{ kcal bei } 20^\circ.$$

Wir erachten die Übereinstimmung als befriedigend.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gestatten ferner unter Einbeziehung der früheren Daten^{2) 7) 8)} das vollständige Löslichkeitsdiagramm für am. akt. Fe(OH)_3 , am. inakt. Fe(OH)_3 und $\alpha\text{-FeOOH}$ zu berechnen:

$$[\text{Fe}^{III}]_{\text{tot}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe(OH)}_2^+] + 2 [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] + [\text{Fe(OH)}_4^-] \quad (1).$$

Die einzelnen Summanden ergeben sich aus folgenden Gleichungen:

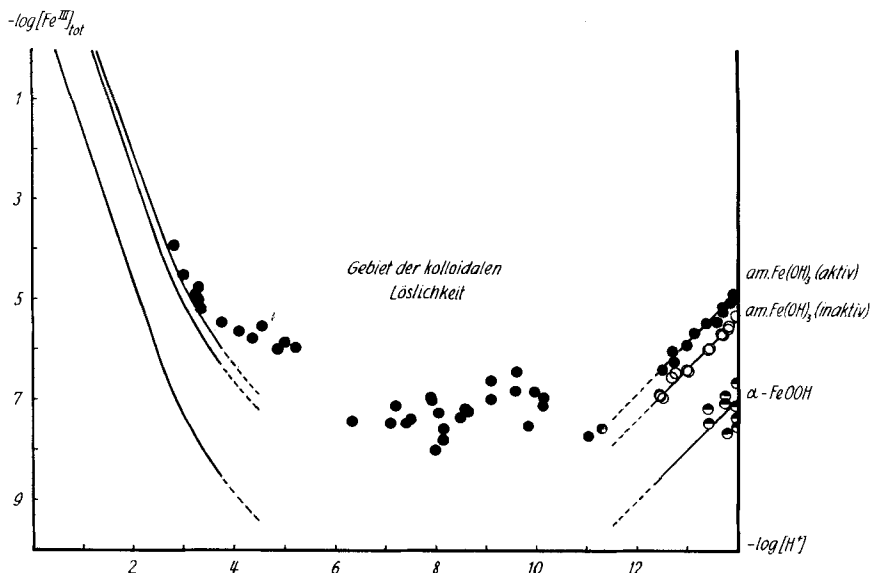
$$\log [\text{Fe}^{3+}] = \log *K_{s_0} + 3 \log [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{FeOH}^{2+}] = \log *K_{s_0} + \log *K_1 + 2 \log [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{Fe(OH)}_2^+] = \log *K_{s_0} + \log *\beta_2 + \log [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] = 2 \log *K_{s_0} + \log *\beta_{22} + 4 \log [\text{H}^+]$$

$$\log [\text{Fe(OH)}_4^-] = \log K_{s_4} + \log [\text{OH}^-]$$



Löslichkeitsdiagramme für am. akt. Fe(OH)_3 , am. inakt. Fe(OH)_3 und $\alpha\text{-FeOOH}$

Die Kurven wurden berechnet mit $\log *K_1 = -3,03$; $\log *\beta_2 = -6,31$; $\log *\beta_{22} = -2,91$ ⁸⁾

$$\log *K_{s_0} = 3,96^2) \quad \log K_{s_4} = -4,50^7) \quad (\text{am. akt. Fe(OH)}_3)$$

$$\log *K_{s_0} = 3,55 \quad \log K_{s_4} = -5,00^7) \quad (\text{am. inakt. Fe(OH)}_3)$$

$$\log *K_{s_0} = 1,4 \quad \log K_{s_4} = -6,6^7) \quad (\alpha\text{-FeOOH})$$

Die eingezeichneten Punkte (H. LENGWEILER, Diss. Bern 1960; vgl. auch⁷⁾) entsprechen direkten Bestimmungen für am. akt. Fe(OH)_3 (●), am. inakt. Fe(OH)_3 (○), $\alpha\text{-FeOOH}$ (◐).

⁷⁾ H. LENGWEILER, W. FEITKNECHT & W. BUSER, Helv. 44, 796 (1961).

⁸⁾ B. HEDSTRÖM, Arkiv Kemi 6, 1 (1953).

oder mit $\log Kw = -14,40$ [20°; 3M (Na)ClO₄]:

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] = \log K_{s_4} - 14,10 - \log [\text{H}^+].$$

Der Vergleich zwischen berechneter und direkt bestimmter Löslichkeit (Fig.) zeigt, dass Gl. (1) in einem Gebiet zwischen $\log [\text{H}^+] = 0$ bis $-3,5$ und $-12,5$ bis $-14,0$ erfüllt ist. Die erhebliche Abweichung zwischen $\log [\text{H}^+] = -3,5$ bis $-12,5$ ist auf die Anwesenheit von kolloidal gelöstem Bodenkörper zurückzuführen⁹⁾.

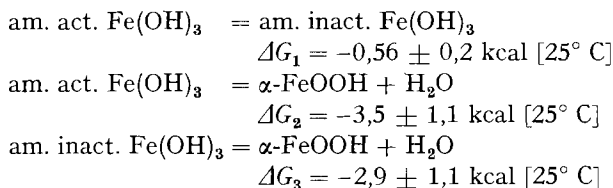
Der eine von uns (P. S.) dankt dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG für finanzielle Unterstützung.

SUMMARY

The solubility of aged iron(III) hydroxide precipitates was investigated by determining $[\text{Fe}^{3+}]$ and $[\text{H}^+]$ of solutions in contact with the solid phases. $[\text{Fe}^{3+}]$ and $[\text{H}^+]$ were measured by the EMF-method at the constant ionic strength 3M (Na)ClO₄. The precipitates were investigated by X-ray and electron microscope methods. The following equilibrium constants were derived:

$$\begin{aligned} \log [\text{Fe}^{3+}] [\text{H}^+]^{-3} &= \log *K_{s_0} = 3,55 \pm 0,1 \quad [\text{am. inact. hydroxide; } 25^\circ \text{ C}] \\ &= 1,4 \pm 0,8 \quad [\alpha\text{-FeOOH; } 25^\circ \text{ C}] \end{aligned}$$

Comparing with the measurements from BIEDERMANN & SCHINDLER²⁾, the following free enthalpies have been calculated:



A solubility diagramm for amorphous act. Fe(OH)₃, amorphous inact. Fe(OH)₃ and α-FeOOH was constructed.

Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität Bern

⁹⁾ H. LENGWEILER, W. BUSER & W. FEITKNECHT, Helv. 44, 805 (1961).