

## 293. Über die Hydrolyse von Eisen(III)Salzlösungen. I. Die Hydrolyse der Lösungen von Eisen(III)chlorid

von **Walter Feitknecht, Rudolf Giovanoli, Werner Michaelis und Max Müller**

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der  
Universität Bern, Freiestrasse 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9 und  
Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Bern,  
Freiestrasse 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

(28. IX. 73)

*Summary.* When a very diluted iron(III)chloride solution is slowly alkalinized by a weak base, the deprotonation of  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  proceeds in a first stage to form mono- and dinuclear hydroxo-aquo-complexes. In a second stage 4 dimers  $[(\text{H}_2\text{O})_4 \text{Fe} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$  condense around a chloride ion to form an eight membered ring, an embryon, which grows fast to very small crystals of the composition  $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$  and the structure of the  $\beta$ -FeOOH. These crystalline micells remain colloiddally dissolved. If the pH is raised above approximately 3.4 the  $\text{Cl}^-$  are exchanged against  $\text{OH}^-$ -ions and flocculation occurs. This shows that *Pauli*, assuming the micells of such sols to be polynuclear complex ions, is basically correct, and it follows that micells can also be micro-crystals.

When an iron(III)chloride solution is neutralized fast with a strong base, an 'amorphous' precipitation is obtained which gives with  $\text{MoK}_\alpha$ -X-rays only two broad reflections, showing that the iron oxide hydroxide octahedra are condensed in a highly disordered way. The coherently scattering areas of this precipitate are probably tetramers. Small amounts of primarily formed amorphous iron(III)hydroxide are transformed into  $\beta$ -FeOOH.

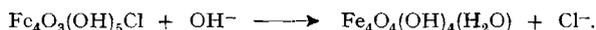
**1. Einleitung.** – Vor einiger Zeit haben wir über die Hydrolyse von Eisen(III)-perchloratlösungen durch Zugabe einer Base, die dabei entstehenden Produkte und deren Alterung berichtet [1–2]. *Michaelis* hatte seinerzeit auch analoge Versuche über die Hydrolyse von Eisen(III)chloridlösungen angesetzt, doch konnten sie aus Zeitgründen nur unvollständig ausgewertet werden [3].

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Hydrolyse von Eisen(III)nitratlösungen [4] haben wir die Ergebnisse von *Michaelis* [3] ergänzt. In dieser 1. Mitteilung wird über die Versuche zur Klärung des Mechanismus der Hydrolyse von Eisen(III)chloridlösungen und über den Einfluss der Geschwindigkeit der Basenzugabe auf die Hydrolyseprodukte berichtet.

Es ist schon lange bekannt, dass verdünnte wässrige Eisen(III)chloridlösungen sich hydrolysieren, was an der Vertiefung der Farbe und dem Auftreten des *Tyndall*-Phänomens erkenntlich ist. Im Ultramikroskop sind zunächst keine Einzelteilchen sichtbar, d.h. diese sind *Submikronen* [5].

*Lamb & Jaques* [6] haben die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH von sehr verdünnten  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen studiert. Nach *Böhm* [7] gibt ein nach langem Altern entstandenes, chloridhaltiges Hydrolyseprodukt einer Eisen(III)chloridlösung ein anderes Röntgendiagramm als  $\alpha$ - und  $\gamma$ -FeOOH. *Weiser & Milligan* [8] stellten fest, dass beim Auswaschen des *Böhmschen* Produktes das Verhältnis  $\text{Cl}/\text{Fe}$  kontinuierlich von 0,22 auf 0,02 abnimmt, und folgerten, dass eine neue FeOOH-Modifikation,  $\beta$ -FeOOH, vorliege. *Gallagher* [9] gelang es kürzlich, ein chloridfreies  $\beta$ -FeOOH herzustellen. Chloridfrei ist auch das als Mineral vorkommende  $\beta$ -FeOOH, der *Akaganeit* [10]. Nach *Mackay* [11] besitzt  $\beta$ -FeOOH eine ähnliche Struktur wie der *Kryptomelan*

$\text{KMn}_4\text{O}_8$ , d.h. eine Kanalstruktur, bedingt durch die spezielle Anordnung der Mangan-Sauerstoff-Oktaeder. Im chloridhaltigen  $\beta\text{-FeOOH}$  treten an die Stelle der 8  $\text{O}^{2-}$ -Ionen 3  $\text{O}^{2-}$ - und 5  $\text{OH}^-$ -Ionen, und die  $\text{Cl}^-$ -Ionen besetzen an Stelle der  $\text{K}^+$ -Ionen die Plätze im Kanal, entsprechend der Formel  $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$ . Mackay hat darauf hingewiesen, dass der Durchmesser der Chloridionen (3,62 Å) grösser ist als die Höhe einer Elementarzelle ( $c_0 = 3,02$  Å) und dass nur 0,84 Chloridionen darin Platz haben. Dies entspricht einem Verhältnis  $\text{Cl}/\text{Fe} = 0,21$ , in guter Übereinstimmung mit dem von Weiser & Milligan gefundenen Maximalwert [8]. Der Austausch der Chloridionen gegen Hydroxidionen erfolgt nach der Gleichung



Im  $\beta\text{-FeOOH}$  ist demnach der Kanal durch Wassermolekeln besetzt, und es handelt sich streng genommen um ein Eisenoxidhydroxid-Hydrat. Der Strukturvorschlag von Mackay [11] ist unter Beziehung von Neutronenbeugung von Szytula *et al.* verifiziert und verfeinert worden [12]. Einfachheitshalber verwenden wir auch für chloridhaltige Präparate die Formel  $\beta\text{-FeOOH}$ .

Bei portionenweisem Zufügen von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  zu Eisen(III)chloridlösung löst sich nach Graham [13] der primär gebildete Niederschlag bis nahe zur Neutralisation wieder auf. Die kolloidchemischen Eigenschaften der durch Zugabe von Basen zu Eisen(III)chloridlösungen entstehenden Hydrolyseprodukte sind in den ersten Jahrzehnten unseres Jahrhunderts eingehend studiert worden [14].

Aus den Untersuchungen von Michaelis [2–3] ergab sich, dass die Natur der Base, deren Konzentration und Stärke, die Konzentration der Eisen(III)- und der Chlorid-Ionen, sowie die Geschwindigkeit der Basenzugabe den Alterungsprozess in massgebender Weise beeinflussen. (Genauere Angaben dieser Daten sind deshalb unbedingt erforderlich.)

In den folgenden Ausführungen sollen die chemischen und kolloidchemischen Aspekte der Hydrolyse von Eisen(III)chloridlösungen berücksichtigt werden. Bei der Formulierung der letzteren stützen wir uns auf Everett [15].

**2. Experimentelles.** – Zur Herstellung der Lösungen wurden Merck *p.a.*-Chemikalien verwendet. Bei den Versuchen zum Studium des Mechanismus der Hydrolyse wurde durch Auflösen von  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Wasser eine 0,1M Lösung hergestellt. Eine 0,033M  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung wurde unter starkem Rühren und Einleiten von  $\text{N}_2$  zum Austreiben des  $\text{CO}_2$  sehr langsam zur frischen Eisen(III)chloridlösung gegeben und das pH laufend mit einem Radiometer-Kopenhagen gemessen. Aus einer weiteren Probe der gleichen Lösung wurde mit 1M KOH (Titrisol Merck) eine Fällung rasch und hundertprozentig erzeugt. Aufschluss über den Einfluss der Stärke, der Konzentration der Lösungen, und der Geschwindigkeit der Zugabe der Base auf die Hydrolysevorgänge ergab sich aus den Beobachtungen bei den Ansätzen für die Alterungsversuche [3]. In diesem Falle wurde eine Standardlösung folgender Zusammensetzung hergestellt:  $c_{\text{Fe}^{3+}} = 0,04\text{M}$ ,  $c_{\text{H}^+} = 0,4\text{M}$ ,  $c_{\text{Cl}^-} = 0,52\text{M}$ . Sie enthielt also einen beträchtlichen HCl-Überschuss.

In den Serien 1 und 1a wurde die Standardlösung auf das Fünffache verdünnt. In der Serie 1 wurde abgestufte Mengen von 1M NaOH bzw.  $\text{NaHCO}_3$  unter Durchleiten von  $\text{N}_2$  rasch zufließen gelassen und nachher in allen Ansätzen auf gleiches Volumen aufgefüllt und kräftig geschüttelt.

In der Serie 1a wurde die NaOH-Lösung soweit verdünnt, dass nach der Zugabe das gleiche Volumen wie in Serie 1 entstand. Diese *ca.* 0,01M Lösung wurde sehr langsam zufließen gelassen.

Bei der Serie 2 wurde zunächst die Standardlösung mit der zum Erreichen gleicher Volumina benötigter Menge Wasser versetzt (0 ml für 100% Neutralisation), und dann wurden die abgestuften Mengen 1M  $\text{NaHCO}_3$  bzw. 1M NaOH zufließen gelassen.

In einer 3. Serie wurde durch Zugabe von NaCl die Konzentration der Chloridionen auf 3M erhöht. Nach der Zugabe der Base war die analytische Konzentration der  $\text{Fe}^{3+}$  bzw. der  $\text{Cl}^-$  (frei in Lösung und gebunden) in den verschiedenen Ansätzen die folgende: Serie 1 und 1a  $c_{\text{Fe}^{3+}} = 6,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $c_{\text{Cl}^-} = 8,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , Serie 2  $c_{\text{Fe}^{3+}} = 2,6 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ,  $c_{\text{Cl}^-} = 3,4 \cdot 10^{-1}\text{M}$ , in der Serie 3  $c_{\text{Fe}^{3+}}$  wie Serie 2,  $c_{\text{Cl}^-} = 3\text{M}$ .

Das Isolieren der kolloid gelösten Ausscheidungen erfolgte mit einer *Spinco*-Ultrazentrifuge.

Zum Identifizieren der Hydrolyseprodukte wurde eine *Guinier-Nonius*-Röntgenkamera nach *de Wolff* verwendet. Die Aufnahmen wurden meistens mit  $\text{FeK}_{\alpha}$ , vereinzelt auch mit  $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung hergestellt.

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen benützten wir das *Elmiskop I* von *Siemens* und das *Hitachi-HU-11*-Elektronenmikroskop.

**3. Ergebnisse: Einfluss der Basenstärke und -Konzentration und der Geschwindigkeit der Zugabe der Base auf den Hydrolysevorgang.** – Bei sehr langsamer Zugabe der schwachen Base  $\text{NaHCO}_3$  unter kräftigem Rühren steigt der pH-Wert zunächst bis zu 20proz. Neutralisation an, bleibt dann bis zu ca. 70proz. Neutralisation annähernd konstant, um dann allmählich rascher werdend anzusteigen (Fig. 1). 100proz. Neutralisation ist bei einem pH von ca. 7 erreicht.

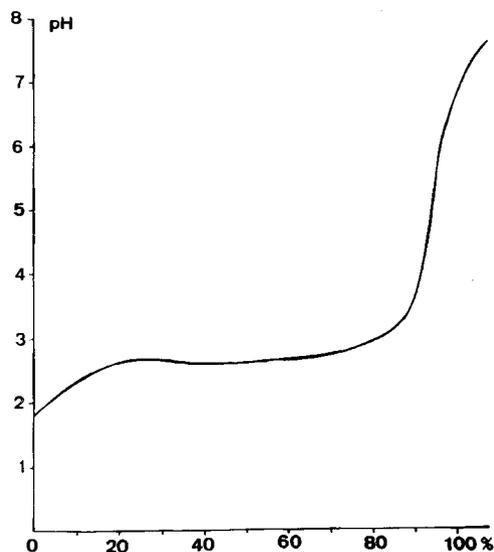


Fig. 1. pH-Kurve bei langsamer Neutralisation einer frisch hergestellten 0,1M  $\text{FeCl}_3$ -Lösung mit 0,033M  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung

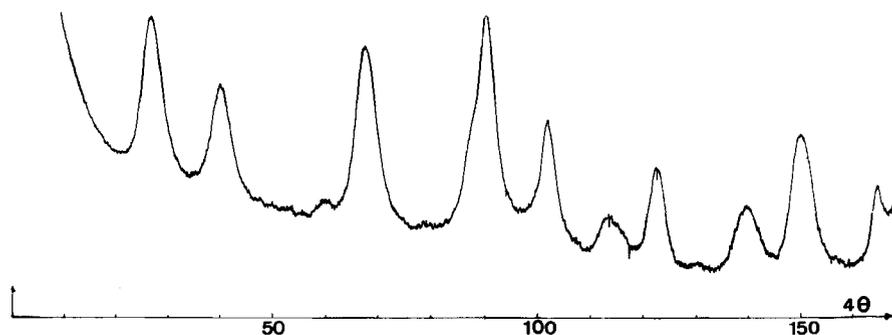


Fig. 2. Densitometerkurve des Röntgendiagramms ( $\text{FeK}_{\alpha}$ ) des beim Versuch von Fig. 1 erhaltenen  $\beta\text{-FeOOH}$

Bei fortschreitender Zugabe der Base geht die Farbe der Lösung allmählich von hellgelb über braunorange in Braun und Dunkelbraun über. Im diffusen Licht bleibt die Lösung bis zu ca. 85proz. Neutralisation klar, zeigt aber schon nach kleinem Basenzusatz den *Tyndall*-Effekt. Nach rasch zunehmender Trübung beginnt bei 94proz. Neutralisation die Ausflockung eines dunkelbraunen Niederschlages.

Bei mittleren Neutralisationsgraden isolierte Proben geben wie das Endprodukt das Röntgendiagramm von feinkristallinem  $\beta$ -FeOOH. Die Reflexe sind bei Verwendung der  $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung stark verbreitert (Fig. 2).

Auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Fig. 3) erkennt man bis zu 100 Å lange Nadelchen, neben 30–40 Å dicken, gleichachsigen Kriställchen, die z.T. zu Reihen verknüpft sind.

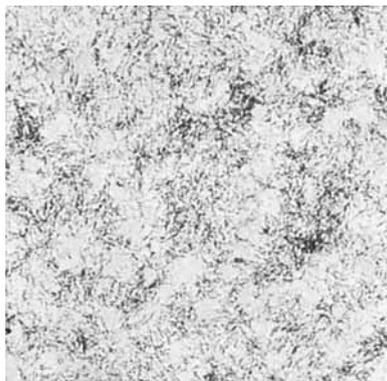


Fig. 3. EM.-Aufnahme des  $\beta$ -FeOOH-Präparates von Fig. 1 (80000 $\times$ )

Aufgrund des Röntgenbefundes ergibt sich folgende Deutung für den Verlauf der pH-Kurve: Im ersten ansteigenden Ast findet vor allem eine Deprotonierung des  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ions zu  $[\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ - und  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ -Ionen statt. Zudem bildet sich auch schon chloridhaltiges, kolloiddisperses  $\beta$ -FeOOH.

Im anschliessenden Plateau führt die weitergehende Hydrolyse nur noch zu  $\beta$ -FeOOH. Infolge der Abnahme der Konzentration der  $\text{Fe}^{3+}$ - und niedermolekularer Hydroxo-Ionen beginnt die pH-Kurve von einem Neutralisationsgrad von ca. 70% an langsam zu steigen. Bei einem pH von ca. 3,5 und einem Neutralisationsgrad von ca. 88% an beginnt der Austausch der Chloridionen durch Hydroxidionen. Bei einem pH von ca. 7 ist ein Neutralisationsgrad von 100% erreicht; d.h. die Chlorid- sind vollständig gegen Hydroxidionen ausgetauscht.

Bei Solen von positiv geladenen Metalloxiden oder Hydroxiden wird im allgemeinen das Hydroxidion als Gegenion angenommen. Beim  $\beta$ -FeOOH ist das Chloridion das Gegenion, und erst, wenn dieses im Gitter weitgehend ersetzt ist, beginnt die Ausflockung durch Hydroxidionen.

Bei den Hydroxidsalzen zweiwertiger Metalle, die sich meistens unter Strukturänderung ins Hydroxid umwandeln [16–17] findet die Umwandlung ins Hydroxid entlang eines Plateaus mit konstantem pH statt.

Bei sehr raschem Zufügen einer sehr starken Base zu der verdünnten Eisen(III)-chloridlösung entsteht an der Eintrittsstelle in die Lösung sofort ein Niederschlag.

Bei 100proz. Neutralisation gibt dieser mit  $\text{FeK}_\alpha$ -Strahlung nur sehr breite Zonen diffuser Schwärzung. Mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung erhält man zwei breite Auslenkungen, die erste mit einer Schulter im aufsteigenden Ast (Fig. 4).

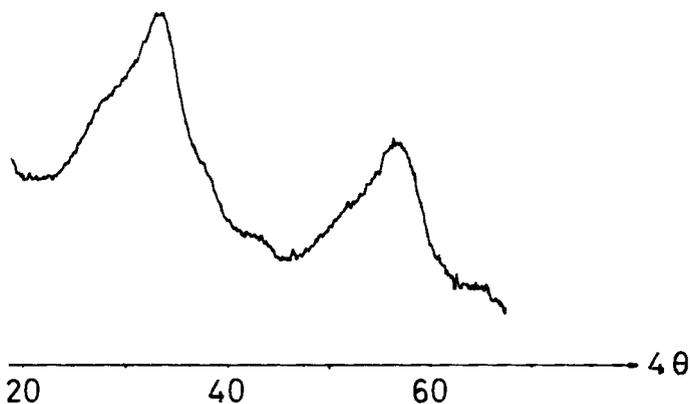


Fig. 4. Densitometerkurve des Röntgendiagramms ( $\text{MoK}_\alpha$ ) des durch sehr rasche Fällung erhaltenen, weitgehend amorphen Eisen(III)hydroxids

Die Lage der Schulter koinzidiert mit dem Reflex 310, die Lage der Maxima mit den Reflexen 211 und 002 von  $\beta\text{-FeOOH}$ , entsprechend  $d$ -Werten von 2,54 und 1,52 Å. Dieses rudimentäre Röntgendiagramm lässt sich jedoch auch anders deuten; vgl. hierzu Diskussionsteil. Jedenfalls entsteht bei sehr raschem Fällen mit starker Base primär ein weitgehend amorphes Produkt. Die elektronenmikroskopische Aufnahme (Fig. 5) zeigt Flocken aus sehr feinen, rundlichen Teilchen  $t_{\text{owas}}$  verschiedener Grösse.

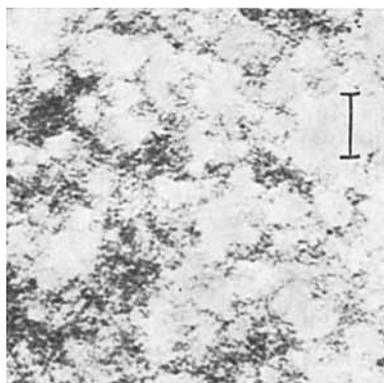


Fig. 5. EM.-Aufnahme von weitgehend amorphem Eisen(III)hydroxid (80000 $\times$ )

Bei der Herstellung der Ansätze zum Studium der Alterungserscheinungen wurden folgende Beobachtungen gemacht: Bei der Zugabe von *Natriumhydrogencarbonatlösung* zu der verdünnten Eisen(III)chloridlösung der Serie 1 entstanden an der Eintrittsstelle der Base lockere gelbe Flocken, die sich beim Schütteln der Flaschen rasch wieder auflösten. In der Serie 2 waren die Flocken dichter und gingen langsamer wieder in Lösung, und zwar bis zu einem Neutralisationsgrad von 85%. Bei

weitergehender Neutralisation blieb der dunkelbraune Niederschlag bestehen. Das Aussehen der Lösungen entsprach ganz demjenigen der sehr langsam alkalifizierten Proben. Wir schliessen aus diesen Beobachtungen, dass beim Eintropfen von 1M  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung sich primär neben  $\beta\text{-FeOOH}$  auch amorphes Hydroxid bildet, das sich (und zwar etwas langsamer in der Lösung mit der höheren Konzentration der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen) in  $\beta\text{-FeOOH}$  umwandelt.

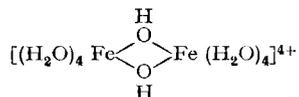
In der 3. Serie bewirkte die hohe Chloridkonzentration eine Bildung noch dichter Flocken, die sich nur bis zu 60proz. Neutralisation zu klaren Solen auflösten. Bei höheren Neutralisationsgraden blieben die Lösungen zunehmend trüber und bei 90 und 100proz. Neutralisation trat Niederschlagsbildung auf.

Bei den *Ansätzen mit NaOH* blieben in der *Serie 1a* die Lösungen während der Basenzugabe klar; nur der 100proz. neutralisierte Ansatz gab einen bleibenden Niederschlag. Es scheint sich demnach auch bei sehr langsamem Alkalifizieren mit einer starken Base sogleich reines  $\beta\text{-FeOOH}$  zu bilden. In der *Serie 1* entstand zunächst ein Niederschlag, der sich beim Schütteln der Lösung bis zu ca. 90proz. Neutralisation rasch wieder auflöste. In der *Serie 2* löste sich der Niederschlag nur bis zu 60proz. Neutralisation rasch wieder auf, bei höheren Neutralisationsgraden (bis zu 85%) erst nach mehrstündigem Schütteln.

Erhöhte Konzentration der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen sowie erhöhte Stärke und Geschwindigkeit der Zugabe der Base bewirken, dass primär mehr amorphes Eisenhydroxid gebildet wird. Wie sich bei den Alterungserscheinungen [3] zeigte, tritt unter diesen Bedingungen keine vollständige Umwandlung des amorphen Hydroxids in  $\beta\text{-FeOOH}$  ein.

In der *Serie 3* entstand nur bis zu 30proz. Neutralisation ein klares Sol, bei grösseren Basenzusätzen blieben die Lösungen trübe, und schon ab 80proz. Neutralisation entstanden bleibende Niederschläge. Die koagulierende Wirkung der hohen Chloridionenkonzentration war demnach bei den NaOH- noch ausgeprägter als bei den  $\text{NaHCO}_3$ -Ansätzen.

**4. Zusammenfassung und Diskussion.** – Wird eine verdünnte Eisen(III)-chloridlösung sehr langsam alkalifiziert, so erfolgt zunächst die Bildung von Hydroxokomplexen, insbesondere des Dimeren [18], dem nach *Mulay & Selwood* [19] die Formel



zukommt. Zugleich entsteht auch schon sehr feinkristallines chloridhaltiges  $\beta\text{-FeOOH}$ . Bei einem Neutralisationsgrad von ca. 20% ist die Bildung niedrig molekularer Komplexe beendet und weiterer Basenzusatz führt zu fortschreitender Entstehung von  $\beta\text{-FeOOH}$ . Diese ist bei ca. 88proz. Neutralisation beendet; weitere Basenzugabe bewirkt den Austausch der Chlorid- durch Hydroxidionen und anschliessend die Ausflockung der Kolloidteilchen. Bei langsamem Alkalifizieren von Eisen(III)perchloratlösung bildet sich primär kolloidgelöstes amorphes Hydroxid, das sich erst nach mehreren Tagen in  $\alpha\text{-FeOOH}$  umzuwandeln beginnt [1–2]. Die sofortige Bildung von kristallinem  $\beta\text{-FeOOH}$  in Eisen(III)chloridlösung bedeutet, dass die Chloridionen die Keimbildung von  $\beta\text{-FeOOH}$  stark begünstigen. Die von

uns verwendete 0,1M Eisen(III)chloridlösung enthält nach *Rabinovitch & Stockmayer* [20] nur den Monochloro-Komplex, aber in beträchtlicher Konzentration. Nach *Woods et al.* [21] hat dieser Komplex die Koordinationszahl 6. Es ist sehr wohl möglich, dass auch im Dimeren mindestens eine Wassermolekel teilweise durch ein Chloridion ersetzt ist.

Aus der Struktur des  $\beta$ -FeOOH [12] (Fig. 6) lässt sich eine Keimbildung wie folgt deuten: Unter Aufnahme von Hydroxidionen kondensieren vier Dimere um ein Chloridion zu einem Achterrings, entsprechend der Reaktionsgleichung  $4[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+} + 14 \text{OH}^- + 2 \text{Cl}^- \rightarrow [\text{Fe}_8\text{O}_6(\text{OH})_{10}\text{Cl}_2]_8 + 38 \text{H}_2\text{O}$ .

Wie erwähnt, dürfte die Lösung auch schwach chloridhaltige Dimere enthalten, so dass die Bildung des Achterrings auch nach der Gleichung  $2 [\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+} + 2 [\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}]^{3+} + 8 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_8\text{O}_6(\text{OH})_{10}\text{Cl}_2 + 30 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+$  erfolgen kann. Das würde heissen, dass die Kondensation um ein mit  $\text{Fe}^{3+}$  koordiniertes Chloridion erfolgen würde.

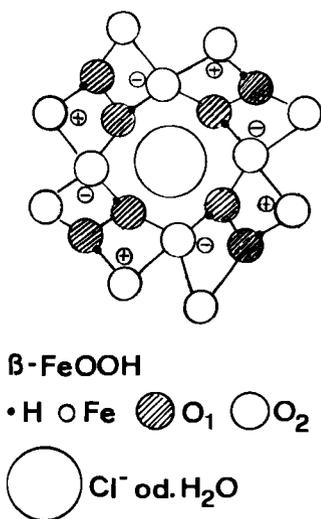


Fig. 6. Struktur von  $\beta$ -FeOOH, Projektion eines Embryons. « + » und « - » bedeuten ober- bzw. unterhalb der Papierebene

Der so gebildete Achterrings (Fig. 6) ist nach [15] als *Embryon* zu bezeichnen und hat die Grösse einer Elementarzelle des  $\beta$ -FeOOH.

Seine Entstehung ist begünstigt, weil das Chloridion sehr gut in den vom Viererring umschlossenen Raum passt. Dieses *Embryon* wächst rasch zu Mikrokriställchen (Keimen) aus, einerseits durch seitliches Ankondensieren weiterer Dimerer in die Breite, andererseits durch epitaktisches Aufwachsen von Viererringen auf die (001)-Fläche in die Länge.

Bei fortschreitender langsamer Alkalisierung der Eisen(III)chloridlösung ist die *Bildungsgeschwindigkeit* der Embryonen sehr gross. Da die *Geschwindigkeit des Embryonenwachstums* rasch abfällt, entstehen Sole mit sehr kleinen Kriställchen von der Grösse von Makroionen oder polynuklearen Komplexen mit Molgewichten von ca. 100000 bis 500000.

Da diese Teilchen prinzipiell zu Makrokristallen wachsen können, sind sie nach *Niggli* [22] den kristallinen Konfigurationen zuzuordnen. Micellen im Sinne der IUPAC-Nomenklatur [15] können demnach auch Mikrokriställchen sein.

Aus der Projektion des Gitters von  $\beta$ -FeOOH entlang der *c*-Achse (Fig. 6) ist ersichtlich, dass bei den Kriställchen von  $\beta$ -FeOOH nicht nur in den Kanälen im Innern, sondern auch auf den Aussenflächen und den Kanten Positionen für die Chloridionen vorhanden sind. Es sind dies leicht abdissoziierbare Ionen, die als Gegenionen in Lösung gehen.

In Abweichung von der Auffassung der meisten anderen Autoren, die sich mit der Kolloidchemie der «Eisenoxidsol» befassten [14], postulierten *Pauli & Walter* [23] aufgrund einer sehr eingehenden Untersuchung eines durch Dialyse gereinigten Sols, dass die Solteilchen (Micellen) [15] als chloridhaltige hochmolekulare Komplexionen aufzufassen seien, bei dem nur ein Teil der Chloridionen ionisierbar sei. Der Chloridgehalt der Kolloidteilchen nahm mit zunehmender Dauer der Dialyse ab, das Verhältnis  $\text{Cl}^-/\text{Fe}^{3+}$  von 0,11 auf 0,036.

Über Struktur, Grösse und Form der Micellen dieses Sols konnten damals keine Angaben gemacht werden; nach unseren Erfahrungen mit ähnlich hergestellten Solen darf mit Sicherheit angenommen werden, dass die Sole von *Pauli & Walter* als disperse Phase sehr kleine Stäbchen von  $\beta$ -FeOOH enthielten.

Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Ergebnisse von *Pauli & Walter* sehr gut aufgrund unseres Modells deuten: Die frei dissoziierbaren Chloridionen stammen von Positionen an der Oberfläche, die fixierten sitzen in den Kanälen. Bei der Dialyse diffundieren auch Chloridionen aus den Kanälen, und deshalb werden die Micellen chlorid-ärmer. Damit scheint uns bewiesen, dass die von *Pauli & Walter* über die Natur der Micellen in den chloridhaltigen «Eisenoxidsolen» entwickelte Auffassung im Prinzip richtig ist.

Unser Modell macht es verständlich, dass mit steigender Konzentration der Chloridionen eine zunehmend rascher werdende Ausflockung der Kolloidteilchen eintritt, und dass bei den Versuchen der Serie 3 bei mittleren und hohen Neutralisationsgraden keine Solbildung mehr stattfand.

Die Versuche von *Jander et al.* [24], mit Hilfe der Diffusionsmethode die Grösse der polynuklearen Komplexe des Eisenhydroxidchlorids in 1M Chloridlösung zu bestimmen, schlugen fehl, weil aus dem erwähnten Grund Ausflockung eintrat.

Wird eine sehr starke Base rasch zu der Eisen(III)chloridlösung gegeben, so findet zwar auch eine Kondensation (und z.T. auch eine Verolung) der Dimeren statt, die aber nur ausnahmsweise zu einer Achterringbildung führt. Überwiegen dürfte dann eine ziemlich unregelmässige Verknüpfung der Eisenoxidhydroxid-Oktaeder. Die am Ort des Basenzutritts vorhandene hohe OH<sup>-</sup>-Konzentration bewirkt zudem eine Ausflockung des Reaktionsprodukts. Wird die Lösung hundertprozentig neutralisiert, so ergibt der Bodenkörper das Röntgendiagramm eines Stoffs, der nur Nahordnung aufweist: Ein äusserst breiter Röntgenreflex bei etwa 1,45 Å (das ist der halbe Abstand oktaedrisch koordinierter, über Kantenverknüpfung benachbarter Fe<sup>3+</sup>-Ionen), und ein ebenso breiter Reflex bei etwa 2,52 Å (das ist der um  $\sqrt{2}$  grössere Abstand zum *übernächsten* oktaedrisch koordinierten Fe<sup>3+</sup>-Ion):

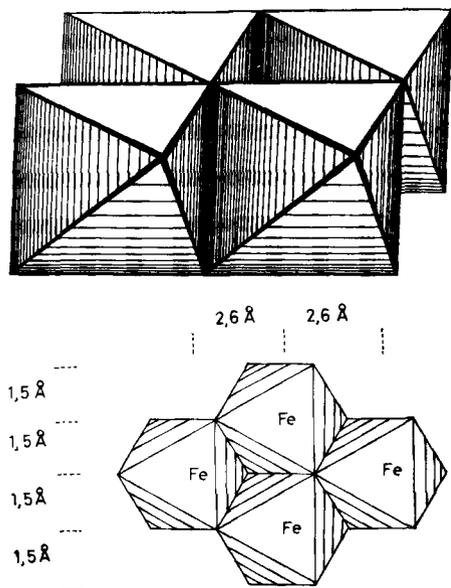


Fig. 7. Ausdehnung der geordneten Bezirke des amorphen Eisen(III)hydroxids, aus dem Röntgendiagramm der Fig. 4 konstruiert: a) Tetramer-Embryon; b) Projektion desselben mit den zwei beugenden Abständen  $1,5 \text{ \AA}$  und  $\sqrt{3} \cdot 1,5 \text{ \AA}$ . Einfachheitshalber wurden die übrigen zur Beugung beitragenden Vektoren weggelassen. Die tatsächlich gemessenen  $d$ -Werte (siehe Fig. 2) sind  $1,45 \text{ \AA}$  und  $2,52 \text{ \AA}$

Dieser Bodenkörper besteht demnach aus Embryonen, die aus höchstens etwa 4 Koordinationsoktaedern über Kantenverknüpfung gebildet werden<sup>1)</sup>.

Wird die Laugenzugabe vorzeitig abgebrochen und die Suspension gerührt, so tritt Keimbildung von  $\beta$ -FeOOH unter gleichzeitiger Peptisation ein. Das in Fig. 8 gezeigte Tetramer-Embryon ist ausser zur Keimbildung von  $\alpha$ -FeOOH durchaus auch zur Bildung von  $\beta$ -FeOOH befähigt, da es ein Teilstück aus einer Oktaeder-Doppelkette darstellt, die ein Baustein sowohl von  $\alpha$ - als auch von  $\beta$ - (und  $\gamma$ -) FeOOH ist.

Diese Keimbildung und Peptisation ist umso langsamer, je mehr Base zugegeben wird und je konzentrierter und stärker die Base ist. Grössere und dichtere Aggregationen, die nicht mehr einfache Bausteine der  $\beta$ -FeOOH-Struktur sind (d.h. grösser als das Embryon in Fig. 6), brauchen mehr Zeit, um sich in  $\beta$ -FeOOH umzuwandeln, und es können amorphe Anteile unverändert bleiben.

Die Verhältnisse beim Fällen des  $\text{Fe}^{3+}$  sind ganz anders als beim  $\text{Cr}^{3+}$ , weil der Ligandenaustausch am  $\text{Fe}^{3+}$  rasch genug vor sich geht, um Kondensationsreaktionen zu ermöglichen. Beim  $\text{Cr}^{3+}$  dagegen ist der Ligandenaustausch so langsam, dass – wenigstens beim raschen Fällen – ausschliesslich Deprotonierung erfolgt. Der Bodenkörper setzt sich in diesem Falle aus isolierten ungeladenen  $[\text{Cr}(\text{OH})_2)_3(\text{OH})_3]$ -Ein-

<sup>1)</sup> Die Grösse schätzen wir wie folgt ab: Wenn über 100–400 Gitterperioden kohärent streuen, entsteht ein Röntgendiagramm mit scharfen Reflexen, während bei ca. 20 bis 100 oder 400 kohärent streuenden Abständen Reflexverbreiterung eintritt. Darunter sind nur noch mit der kürzerwelligen  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung Reflexe erkennbar; dann machen sich noch etwa 2–5 kohärent streuende Abstände bemerkbar. Dieser Fall liegt hier vor. Für die dritte Raumdimension wäre eine Auslenkung bei etwa  $2,3 \text{ \AA}$  zu erwarten, wenn mehr als 1–2 Fe-Fe-Abstände vorlägen. Da das nicht der Fall ist, schliessen wir auf Embryonen aus etwa 4 Oktaedern. Den Grenzfall vollständig fehlender Gitterordnung fanden wir beim amorphen Chrom(III)-hydroxid [25–26].

heiten zusammen [27]. Diese bilden durch Wasserstoffbrückenbindung ein geordnetes Gitter, das zwar sehr instabil, aber im röntgenographischen Sinne vollkristallin ist. Wir haben den Gittertyp provisorisch und nicht ganz korrekt als «Antibayerit-typ» bezeichnet [25–26].

Dieser Gittertyp wäre prinzipiell auch bei der raschen Fällung von frischen  $\text{Fe}^{3+}$ -Lösungen zu erwarten. Dass statt dessen die Tetramer-Embryonen (Fig. 7) oder in Chloridlösung, solange das pH nicht über 3 steigt, die Achter-Embryonen (Fig. 6) auftreten, liegt an der vergleichsweise raschen Kondensation der Hexaquo-Eisen-(III)Koordinatoneinheiten zu kanten- und eckenverbundenen Oligomeren.

Die Autoren danken Fräulein *E. Etlinger* und Herrn *W. Fahrer* für elektronenmikroskopische Arbeiten und dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Michaelis*, Dissertation Bern 1960.
  - [2] *W. Feitknecht & W. Michaelis*, *Helv.* **45**, 212 (1962).
  - [3] *W. Michaelis*, interner Bericht 1960.
  - [4] *M. Müller*, Dissertation Bern 1972.
  - [5] Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie **59**, B 255, 1932.
  - [6] *A. B. Lamb & A. G. Jaques*, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 967 + 1215 (1938).
  - [7] *J. Böhm*, *Z. anorg. allg. Chem.* **149**, 203 (1925).
  - [8] *H. B. Weiser & W. O. Milligan*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 1238 (1935).
  - [9] *K. J. Gallagher*, *Nature* **226**, 1225 (1970).
  - [10] *A. L. Mackay*, *Min. Mag.* **32**, 545 (1960).
  - [11] *A. L. Mackay*, *Min. Mag.* **33**, 270 (1962).
  - [12] *A. Szytula, M. Balanda & Z. Dimitrijevic*, *Phys. stat. sol. (A)* **3**, 1033 (1970).
  - [13] *Th. Graham*, *J. chem. Soc.* **15**, 249 (1862).
  - [14] *R. Abegg, F. Auerbach & I. Koppel*, Handbuch der anorganischen Chemie IV Teil III B 187–192 & 799–872 (1935).
  - [15] Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part I. Prepared for publication by *D. H. Everett*, Chairman Commission on Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chemistry* **31**, 579 (1972).
  - [16] *W. Feitknecht*, *Helv.* **16**, 1302 (1933).
  - [17] *W. Feitknecht & K. Maget*, *Helv.* **32**, 1639 (1949).
  - [18] *B. O. A. Hedström*, *Arkiv. Kemi* **6**, 1 (1953).
  - [19] *L. N. Mulay & P. W. Selwood*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2693 (1955).
  - [20] *E. Rabinovitch & W. H. Stockmayer*, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 335 (1942).
  - [21] *M. J. M. Woods, O. P. Patrick, K. J. Gallagher & E. L. King*, *Inorg. Chemistry* **1**, 55 (1962).
  - [22] *P. Niggli*, Grundlagen der Stereochemie, Verlag Birkhäuser Basel 1945, p. 222.
  - [23] *W. Pauli & G. Walter*, *Koll. Beihefte* **17**, 256 (1923).
  - [24] *J. Jander & K. F. Jahr*, *Koll. Beihefte* **43**, 323 (1936).
  - [25] *R. Giovanoli, W. Stadelmann & W. Feitknecht*, *Helv.* **56**, 839 (1973).
  - [26] *R. Giovanoli, W. Stadelmann & H. Gamsjäger*, *Chimia* **27**, 170 (1973).
  - [27] *U. v. Meyenburg, O. Siroky & G. Schwarzenbach*, *Helv.* **56**, 1099 (1973).
-