

Untersuchungen am Magnetogrammräger. IX¹⁾

Die Oxydation von Eisen(II)-hydroxyden und die Bildung von Magnetiten in Pufferlösungen

Von A. SIMON und H.-H. EMONS

Mit 14 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Eisen(II)-hydroxyd wurde in Pufferlösungen bei p_H 5–11 bei verschiedenen Temperaturen gefällt und mit Sauerstoff, Kaliumnitrat und Kaliumchlorat oxydiert. Es wird gefunden, daß für das Entstehen der verschiedenen Eisen(III)-hydroxydmodifikationen bzw. des Magnetits in erster Linie die folgenden Faktoren maßgebend sind: der p_H , bei dem Fällung und Oxydation erfolgen, die Temperatur und – bei Oxydation mit Sauerstoff – die Stärke des Sauerstoffstroms. Die Bereiche für das Entstehen von α - bzw. γ -Eisen(III)-hydroxyd oder Magnetit werden festgelegt und diskutiert. Die wie oben beschrieben synthetisierten Fe^{II} -Hydroxyde werden in verschiedenen Alterungsstufen mit Ferrihydroxyd verschiedenster Herkunft und bei verschiedenem p_H zu Magnetiten umgesetzt. Dabei sollte besonders der Einfluß des p_H auf die analytische Zusammensetzung und die magnetischen Eigenschaften – gekennzeichnet durch die Sättigungsremanenz – studiert werden. Es wird gezeigt, daß Magnetite im sauren Gebiet nicht oder bei Anwendung eines gealterten $Fe(OH)_2$ nur in geringem Maße gebildet werden. Die günstigsten Umsetzungen erfolgen ab p_H 9. Es werden Magnetite mit 80% Fe_3O_4 und Sättigungsremanenzwerten bis 290 Skt. erhalten.

1. Einleitung

Es hatte sich aus den früheren Arbeiten die Frage ergeben, welche Faktoren für das Entstehen der verschiedenen Eisen(III)-Hydroxyd-Modifikationen und der Magnetite bei der Oxydation des Eisen(II)-Hydroxyds maßgebend sind. Über den Mechanismus dieser Reaktion herrschen die verschiedensten Anschauungen. Einen Überblick über diese geben unsere früheren Arbeiten und die vorgenannten Veröffentlichungen von W. FEITKNECHT und unter einem anderen Gesichtspunkt von U. SCHWERTMANN²⁾. Im Rahmen unserer Arbeiten über die Bildung von Magnetiten aus Eisen(II)- und Eisen(III)-Hydroxyden durch Oxydation

¹⁾ VIII. Mitteilung A. SIMON u. H.-H. EMONS, J. prakt. Chem., im Druck.

²⁾ s. S. 164.

von Eisen(II)-Hydroxyd mit Sauerstoff, Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat bzw. durch Reduktion von Eisen(III)-Hydroxyden erschien es notwendig, um die sehr unterschiedlichen Eigenschaften der erhaltenen Magnetite zu deuten, die Genese sowohl der Ausgangssubstanzen als auch der Endprodukte eingehend zu untersuchen. Es war daher erforderlich, den Einfluß des Fällungs- p_H des Eisen(II)-Hydroxyds und des p_H während der Oxydation zu studieren, da bisher in der Literatur recht unterschiedliche p_H -Bereiche für das Entstehen der verschiedenen Produkte angegeben werden. Diese Differenzen basieren einerseits auf den verschiedenen Reaktionswegen, z. B. bedingt durch andere Ausgangssubstanzen oder durch Anwendung anderer Fällungsmittel wie Natronlauge, Ammoniak oder Pyridin, andererseits auf der Messung des p_H zu den verschiedensten Zeitpunkten. So bestimmten A. KRAUSE³⁾ und J. E. MAYNE⁴⁾ den p_H des Filtrats nach dem Absaugen des Eisen(II)-Hydroxyds, während u. a. O. BAUDISCH, L. A. WELO und W. H. ALBRECHT⁵⁾, wie auch W.-D. ADAM⁶⁾ den p_H der verwendeten Eisen(II)-Salzlösungen angeben. Wenn KRAUSE und auch MAYNE in ihrem Filtrat einen p_H von ungefähr 5 erhielten, wurde die stöchiometrische Fällungsmittelmenge verwendet und das 2wertige Eisen auf Grund der entstehenden schwachsauren Lösung nicht quantitativ gefällt. Außerdem lag der p_H zu Beginn der Fällung höher. Ferner mußte man die Messung im Filtrat sehr schnell durchführen, da in der schwachsauren Lösung das Eisen(II)-Ion oxydiert wird, Eisen(III)-Hydroxyd durch Hydrolyse ausfällt und die Lösung saurer wird, wie wir feststellten. Um alle diese Schwierigkeiten auszuschließen, wurde in den vorliegenden Untersuchungen der p_H deshalb während der Fällung des Eisen(II)-Hydroxyds und seiner Oxydation konstant gehalten.

Um möglichst übereinstimmende Bedingungen zu schaffen, mußten ebenfalls die Stärke des Sauerstoffstroms und die Temperatur berück-

²⁾ Die genaueren Angaben über die Durchführung der Versuche und die ausführlichen Ergebnisse sind in der Dissertation von H.-H. EMONS, TH Dresden 1957, niedergelegt.

Die Publikation der Ergebnisse dieser Arbeiten wurden aus äußeren Gründen verzögert. Ähnliche Untersuchungen wurden 1958 von U. SCHWERTMANN, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 337 (1959) und von W. FEITKNECHT, Z. Elektrochem. **63**, 34 (1959) durchgeführt, die soweit sie parallele Operationen betreffen, sich mit unseren Resultaten vielfach decken. Bei W. FEITKNECHT findet sich eine umfassende Literaturzusammenstellung.

³⁾ A. KRAUSE u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **174**, 145 (1928); Roszniki Chem. **29**, 999 (1955).

⁴⁾ J. E. MAYNE, J. chem. Soc. London **1953**, 129.

⁵⁾ W. H. ALBRECHT, Angew. Chem. **39**, 596 (1926); Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1475 (1929); O. BAUDISCH u. W. H. ALBRECHT, J. Amer. chem. Soc. **54**, 943 (1932); O. BAUDISCH u. L. A. WELO, Chem. Rev. **15**, 45 (1934).

⁶⁾ Dipl.-Arb. W.-D. ADAM, TH Dresden 1954.

sichtigt werden, da in den bisherigen Arbeiten die Reaktionen meist bei Zimmertemperatur erfolgten. Auf eine Überprüfung des Anioneneinflusses wurde verzichtet, da in allen uns interessierenden Versuchen mit $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ als Ausgangsprodukt gearbeitet wird. Wichtig erschien uns aber noch, den Einfluß des p_{H} auch auf die schon früher studierte Umsetzung (VIII. Mitt.) von Fe^{III} -Hydroxyden mit Fe^{II} -Hydroxyden näher zu untersuchen. Dabei wurden die Versuchsbedingungen im wesentlichen gegenüber früher nur insofern geändert, daß sie jetzt in den jeweiligen Pufferlösungen abliefen. Bei der Darstellung der Fe^{II} -Hydroxyde wurde darauf geachtet, daß der Eisen(III)-gehalt 5% nicht überstieg⁷⁾. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß bei der Anwendung des Begriffes Magnetit darunter solche Substanzen zu verstehen sind, die neben dem Fe_3O_4 einen mehr oder weniger großen Anteil an $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ besitzen, wie es bei den synthetischen Magnetiten meist der Fall ist.

2. Experimenteller Teil

2.1 Aufbau der Meßapparatur und Herstellung geeigneter Pufferlösungen

Die pH-Messungen wurden mit Glaselektroden vom Forschungsinstitut für chem. Technologie, Meinsberg/Sa., mit einem Null-Potential gegen ges. Kalomelektrode bei p_{H} 7,05, zeitweise mit einer Nadelelektrode vom VEB Schott & Gen., Jena, die mit einer bekannten Pufferlösung gefüllt war, durchgeführt. Als Ableitungselektroden wurden ges. Kalomelektroden gewählt (symmetrische Glaskette). Als Meßgerät wurde ein p_{H} -Meßverstärker Typ MV 11 der Firma Clamann & Grahnert, Dresden, verwendet.

Von einer großen Anzahl von Pufferlösungen, die auf ihre Eignung für die folgenden Reaktionen ausprobiert wurden, erwiesen sich im p_{H} -Bereich 5–8 ein Gemisch von Bor-säure-Borax, von 8–11 ein Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer am günstigsten.

2.2 Fällungen bei p_{H} 5–8,5

Zunächst wurde das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bei p_{H} 5–8,5 gefällt und mit Sauerstoff oxydiert. Die entstandenen Hydroxyde hatten folgende Struktur:

p_{H} 5	$\alpha\text{-FeOOH}$	fast amorph
p_{H} 5,5	$\alpha\text{-FeOOH}$	fast amorph
p_{H} 6	$\alpha\text{-FeOOH}$	
p_{H} 6,5	$\alpha\text{-FeOOH}$	
p_{H} 7	$\alpha + \gamma\text{-FeOOH}$	
p_{H} 7,5	$\gamma\text{-FeOOH}$	
p_{H} 8	$\gamma\text{-FeOOH}$	
p_{H} 8,5	$\gamma\text{-FeOOH}$	fast amorph

⁷⁾ Die Methoden zur analytischen, röntgenographischen und magnetischen Charakterisierung sind in der III. Mitt., A. SIMON u. G. ACKERMANN, Z. anorg. allg. Chem. 285, 309 (1956) beschrieben.

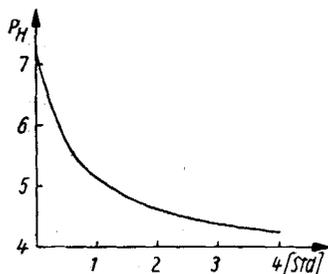


Abb. 1. Abhängigkeit des p_{H} von der Zeit bei der Oxydation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit Sauerstoff

Bei der Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wurde die Lösung saurer, da die Pufferkapazität nicht mehr ausreichte, um die frei werdenden H-Ionen abzufangen.

An dem folgenden Präparat wurde die Veränderung des p_{H} mit der Zeit verfolgt und die Ergebnisse in Abb. 1 wiedergegeben.

2.3. Darstellung von Hydroxyden bei konstantem p_{H} während Fällung und Oxydation

Um das Durchschreiten eines größeren p_{H} -Bereiches während der Oxydation zu verhindern, wurden bei p_{H} 5, 6, 7, 8, 9, 10 und 11 und einer Temperatur von 0° , 25° und 50°C Hydroxyde hergestellt, bei denen durch laufende Kontrolle und weitere Zugabe von Pufferlösung der p_{H} mit einer Streuung von $\pm 0,2$ konstant gehalten wurde.

Ein merklicher Unterschied gegenüber der früheren Herstellung ergibt sich daraus, daß durch die laufende Zugabe des Puffers p_{H} 5 und 7 Eisen(II)-hydroxyd nachträglich ausfällt. Die Resultate zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

p_{H}	T 0°C	T 25°C	T 50°C
5	α - + γ -Hydroxyd	α -Hydroxyd	α -Hydroxyd
6	α - + γ -Hydroxyd	α - + γ -Hydroxyd	α -Hydroxyd
7	γ -Hydroxyd	γ -Hydroxyd	α - + γ -Hydroxyd
8	γ -Hydroxyd	γ -Hydroxyd	α -Hydroxyd + Magnetit
9	γ -Hydroxyd	Magnetit	Magnetit
10	γ -Hydroxyd	Magnetit	Magnetit
11	Magnetit	Magnetit	Magnetit

Die gleichen Versuche wurden mit der 3-fachen O_2 -Menge/sec ausgeführt.

Tabelle 2

p_{H}	T 0°C	T 25°C	T 50°C
5	α -Hydroxyd	α -Hydroxyd	α -Hydroxyd
6	α - + γ -Hydroxyd	α - + γ -Hydroxyd	α -Hydroxyd
7	γ -Hydroxyd	γ -Hydroxyd	α -Hydroxyd
8	γ -Hydroxyd	γ -Hydroxyd	α -Hydroxyd
9	γ -Hydroxyd	α -Hydroxyd	Magnetit
10	α -Hydroxyd	α -Hydroxyd	Magnetit
11	α -Hydroxyd	α -Hydroxyd	Magnetit

2.4 Darstellung von Magnetiten bei bestimmten p_{H}

Die in der bekannten Weise in Puffern hergestellten Eisen(III)-hydroxyde (p_{H} 5–10) wurden unter verschiedensten Bedingungen mit Eisen(II)-hydroxyden umgesetzt.

Bei den Reihen 2 XI und 2 X 2 erfolgte die Reaktion bei dem p_{H} , bei dem auch die Eisen(III)-hydroxyde hergestellt worden waren, nur mit verschiedener FeSO_4 -Menge,

bei 2 X 3 und 2 X 4 wurde ein gealtertes Eisen(II)-hydroxyd eingesetzt und bei 2 X 5 und 2 X 6 wurde bei einem p_H von 11, also den sonst üblichen Bedingungen gearbeitet. Die Zahl X entspricht dem p_H , bei dem die Eisen(III)-hydroxyde und die Magnetite der Reihen 1–4 hergestellt wurden.

Reihe 1: 251:

4,053 g des bei p_H 5 hergestellten Eisen(III)-hydroxyds (entsprechend 3 g Fe_2O_3) wurden in 500 cm^3 Pufferlösung (pH 5) aufgeschlämmt und bei 75 °C mit 94 cm^3 0,2 m $FeSO_4$ -Lösung versetzt. Die Versuchszeit betrug 4 Stunden. Die Umsetzung erfolgte in Stickstoffatmosphäre. Danach wurde das Präparat abgesaugt, ausgewaschen und im Exsikkator über konz. H_2SO_4 getrocknet.

261: wie oben, nur mit 3,429 g Eisen(III)-hydroxyd (p_H 6).

271: wie oben, nur mit 3,549 g Eisen(III)-hydroxyd (p_H 7).

281: wie oben, nur mit 3,540 g Eisen(III)-hydroxyd (p_H 8).

291: wie oben, nur mit 3,414 g Eisen(III)-hydroxyd (p_H 9).

2101: wie oben, nur mit 3,225 g Eisen(III)-hydroxyd (p_H 10).

Reihe 2: 252–2102:

Die Umsetzung erfolgte wie bei der vorigen Reihe. Es wurde die doppelte Menge $FeSO_4$ -Lösung zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Präp. Nr.	p_H	Fe_3O_4 %	Fe_2O_3 %	SR Skt.	Struktur	SR ger. Skt.	Struktur
251	5	0	78,78	0	α -Hydroxyd	—	—
261	6	0	80,06	4	α - + γ -Hydroxyd	—	—
271	7	20,03	71,06	68	Fe_3O_4	—	—
281	8	10,16	67,44	0	Fe_3O_4	—	—
281II	8	6,39	75,52	5	Fe_3O_4	—	—
291	9	60,32	37,25	295	Fe_3O_4	—	—
2101	10	49,25	46,59	70	Fe_3O_4	—	—
252	5	0	81,38	0	α -Hydroxyd	0	α - Fe_2O_3
262	6	0	81,45	0	α - + γ -Hydroxyd	4	α - + γ - Fe_2O_3
272	7	30,27	60,35	95	Fe_3O_4	116	γ - Fe_2O_3
282	8	21,68	61,27	0	Fe_3O_4	21	γ - Fe_2O_3
282II	8	11,44	73,96	15	Fe_3O_4	21	γ - Fe_2O_3
292	9	60,74	43,65	142	Fe_3O_4	143	γ - Fe_2O_3
2102	10	55,31	40,55	109	Fe_3O_4	84	γ - Fe_2O_3

Reihe 3: 253:

94 cm^3 $FeSO_4$ -Lösung wurden mit 10 cm^3 Ammoniak ($d = 0,936$) versetzt und das Ferrohydroxyd so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral reagierte. Jetzt gab man das $Fe(OH)_2$ zu einer Suspension von 4,053 g Eisen(III)-hydroxyd (p_H 5) in 750 cm^3 Pufferlösung zu und setzt in 4 Stunden bei 75 °C in Stickstoffatmosphäre um. Die folgenden Präparate 263–2103 entsprechen dem obigen mit den dazugehörigen Hydroxyden.

Reihe 4: 254–2104:

Bei dieser Reihe kam die doppelte Menge Eisen(II)-sulfat zur Anwendung. Die Ergebnisse zeigt Tab. 4.

Tabelle 4

Präp. Nr.	pH	Fe ₃ O ₄ %	Fe ₂ O ₃ %	SR Skt.	Struktur	SR ger. Skt.	Struktur
253	5	0,70	86,07	7	Fe ₃ O ₄ + α-FeOOH	—	—
263	6	11,90	74,75	13	Fe ₃ O ₄ + α-FeOOH	—	—
273	7	21,05	67,37	51	Fe ₃ O ₄	—	—
283	8	14,72	67,55	26	Fe ₃ O ₄	—	—
283II	8	6,92	77,24	8	Fe ₃ O ₄	—	—
293	9	29,05	68,54	167	Fe ₃ O ₄	—	—
2103	10	22,47	71,93	53	Fe ₃ O ₄	—	—
254	5	14,88	71,44	22	Fe ₃ O ₄ + α-FeOOH	32	α- + γ-Fe ₂ O ₃
264	6	26,18	64,78	62	Fe ₃ O ₄ + α-FeOOH	88	α- + γ-Fe ₂ O ₃
274	7	28,85	65,29	95	Fe ₃ O ₄	114	γ-Fe ₂ O ₃
284	8	15,22	73,35	40	Fe ₃ O ₄	45	γ-Fe ₂ O ₃
284II	8	13,47	83,32	40	Fe ₃ O ₄	45	γ-Fe ₂ O ₃
294	9	58,17	40,20	216	Fe ₃ O ₄	188	γ-Fe ₂ O ₃
2104	10	36,49	60,04	95	Fe ₃ O ₄	97	γ-Fe ₂ O ₃

Reihe 5: 255:

4,053 g Eisen(III)-hydroxyd (pH 5) wurden in 500 cm³ Wasser aufgeschlämmt und mit 94 cm³ 0,2 m FeSO₄-Lösung auf 75 °C erhitzt. Nach Zugabe von 10 cm³ Ammoniak betrug die Umsetzungszeit 4 Stunden in Stickstoffatmosphäre, entsprechend: 265–2105.

Reihe 6: 256–2106:

Bei dieser Reihe wurde wieder die doppelte Menge an FeSO₄ verwendet.

Tabelle 5

Präp. Nr.	pH	Fe ₃ O ₄ %	Fe ₂ O ₃ %	SR Skt.	Struktur	SR ger. Skt.	Struktur
255	11	40,80	51,70	49	Fe ₃ O ₄ + α-FeOOH	—	—
265	11	61,70	30,65	50	Fe ₃ O ₄ + γ-FeOOH	—	—
275	11	65,42	34,78	74	Fe ₃ O ₄	—	—
285	11	61,78	33,81	124	Fe ₃ O ₄	—	—
285II	11	56,88	37,94	168	Fe ₃ O ₄	—	—
295	11	61,11	43,64	165	Fe ₃ O ₄	—	—
2105	11	54,73	41,96	90	Fe ₃ O ₄	—	—
256	11	43,41	51,13	44	Fe ₃ O ₄ + α-FeOOH	49	α- + γ-Fe ₂ O ₃
266	11	58,79	38,54	61	Fe ₃ O ₄ Spury-FeOOH	70	γ-Fe ₂ O ₃
276	11	61,94	24,70	87	Fe ₃ O ₄	99	γ-Fe ₂ O ₃
286	11	59,08	37,69	159	Fe ₃ O ₄	134	γ-Fe ₂ O ₃
286II	11	60,12	36,90	160	Fe ₃ O ₄	136	γ-Fe ₂ O ₃
296	11	70,73	26,23	181	Fe ₃ O ₄	168	γ-Fe ₂ O ₃
2106	11	59,66	36,37	105	Fe ₃ O ₄	90	γ-Fe ₂ O ₃

2.5 Die Oxydation des Eisen(II)-hydroxyds bei verschiedenem p_H mit Kaliumnitrat und Kaliumchlorat

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Oxydation des Eisen(II)-hydroxyds bei bestimmten p_H wurden im folgenden Kaliumnitrat und Kaliumchlorat als Oxydationsmittel eingesetzt⁸⁾. Sämtliche Präparate wurden folgendermaßen synthetisiert:

In eine Pufferlösung des entsprechenden p_H (5–11) wurde eine bestimmte Menge 0,2 m Eisen(II)-sulfatlösung eingetragen und dann mit der berechneten Menge (zum Magnetit) an Kaliumnitrat bzw. Kaliumchlorat oxydiert. Nach einer Reaktionsdauer von einer halben Stunde wurde das Präparat ausgewaschen, abfiltriert, getrocknet sowie durch Analyse, Röntgenaufnahme und Messung der Sättigungsremanenz charakterisiert. Die Resultate zeigen Tab. 6 und 7.

Tabelle 6
(Oxydationsmittel KNO_3)

T °C	p_H	Fe_3O_4 %	SR Skt.
50	9	wurde verworfen	
50	10	33,12	78
50	11	43,41	48
75	9	74,25	205
75	10	78,60	159
75	11	41,17	39
85	9	80,57	89
85	10	80,99	214
85	11	65,02	101
95	9	73,40	61
95	10	89,95	198
95	11	69,92	131
100	9	61,79	40
100	10	83,48	199
100	11	77,09	128

Tabelle 7
(Oxydationsmittel $KClO_3$)

T °C	p_H	Fe_3O_4 %	SR Skt.
50	9	54,99	181
50	10	50,63	219
50	11	63,12	103
75	9	64,33	130
75	10	61,42	204
75	11	61,42	227
85	9	84,83	106
85	10	75,99	216
85	11	64,53	101
95	9	65,99	113
95	10	79,27	186
95	11	58,60	115
100	9	76,86	141
100	10	76,07	187
100	11	45,36	123

3. Diskussion

3.1 Die Oxydation mit Sauerstoff

Da uns aus der Diplomarbeit W.-D. ADAM bekannt war, daß der p_H für die Fällung der Ferrosulfatfällung mit Ammoniak bei Gegenwart von Kaliumnitrat sowohl für die Gitterform der Fällung, d. h. ob α - oder γ - $FeOOH$, wie auch für die Größe der Remanenz und der Koerzitivkraft maßgeblich war, haben wir versucht, den p_H während der Fällung konstant zu halten. Wir sagten uns, daß bei dem Zusatz von Ammoniak zur Fällung der Eisensulfatlösungen der p_H zumindest in kleinen Bezirken eine ganze Skala durchlaufen würde und deshalb Magnetite entstehen

⁸⁾ VII. Mitt. A. SIMON u. H.-H. EMONS, J. prakt. Chem. 9, 7 (1959).

müßten, die durch diese Veränderung des p_H während der Fällung sich in ihrem Aufbau unterscheiden müßten. Um diese p_H -Streuung möglichst einzuschränken, wurde deshalb in Puffern und bei sehr starker Rührung die Fällung jeweils durchgeführt. Die Wichtigkeit dieser Anordnung konnte man aus den Versuchen erkennen, bei denen der p_H während der

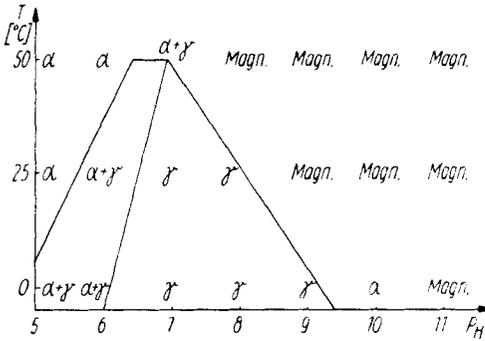


Abb. 2. Die Ergebnisse der Oxydation des Eisen(II)-hydroxydes mit Sauerstoff

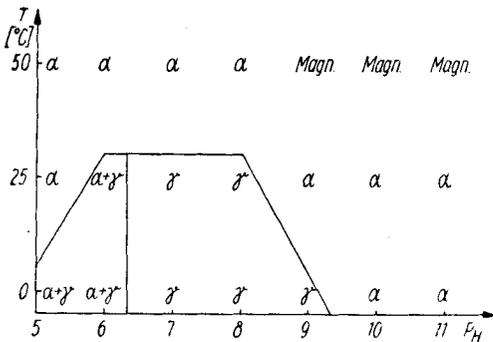


Abb. 3. Die Ergebnisse der Oxydation des Eisen(II)-hydroxydes mit Sauerstoff (dreifache Menge)

durch Hydrolyse des in der schwach-sauren Lösung gebildeten Fe^{III} , sowie durch Oxydation des in geringem Maße bei p_H 6 ausfallenden $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

G. SCHIKORR⁹⁾ hatte schon festgestellt, daß aus einer FeCl_2 -Lösung durch die Oxydation an der Luft mit der Zeit α - FeOOH ausfiel. H. NITSCHMANN¹⁰⁾ nimmt primär die Bildung von γ - FeOOH an, das bei Gegenwart von Eisen(II)-sulfat in die α -Form umgelagert wird.

⁹⁾ G. SCHIKORR, Z. anorg. allg. Chem. **191**, 322 (1930).

¹⁰⁾ H. NITSCHMANN, Helv. chim. Acta **21**, 1609 (1938).

Oxydation nicht konstant blieb. Wir konnten feststellen, daß auch nach der Fällung in der ersten Stunde ein größerer Bereich, z. B. von p_H 7–4 durchlaufen wurde (s. Abb. 1). Die so bei Gegenwart von Puffer und weitgehend konstantem p_H erhaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 2 und 3 zusammengestellt. Es bestätigt sich die schon wiederholt getroffene Feststellung, daß für die Bildung der einzelnen Verbindungen und Modifikationen mehrere Faktoren, die ineinandergreifen, maßgeblich sind und zwar der p_H , die Temperatur und die Stärke des Sauerstoffstroms.

Im p_H -Gebiet unter 6 wird im wesentlichen nur α -Hydroxyd erhalten, lediglich bei 0°C tritt schon etwas γ -Hydroxyd auf. Das α -Hydroxyd entsteht im wesentlichen

In beiden genannten Fällen wird die energieärmere und stabilere Form des kristallisierten Eisen(III)-hydroxyds gebildet. Ab p_H 6 erhalten wir schon eine größere Menge Niederschlag, und die Oxydation geht bei 0 °C und 25 °C merklich langsamer. Es entsteht das γ -Hydroxyd, und nur ein kleinerer Teil (Hydrolyse) zeigt noch α -Interferenzen. Bei 50 °C wird jedoch α -Hydroxyd gebildet. Bei p_H 7 und 8 verläuft die Oxydation am langsamsten. Das zweiwertige Eisen wird zum größten Teil ausgefällt und wird über grüne bis tief blaugrüne Zwischenstufen zum γ -FeOOH oxydiert. Während bei 50 °C und p_H 7 ebenfalls ein Teil γ -Hydroxyd auftritt, erkennt man bei p_H 8, daß die konkurrierende Reaktion, also die Umsetzung des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit dem dreiwertigen Hydroxyd zum Magnetit, schneller erfolgt als die Weiteroxydation. Dies ist bei 50 °C im alkalischen Bereich stets der Fall. Der gleiche Wechsel tritt zwischen p_H 8 und 9 bei 25 °C auf. Schwanken die p_H -Werte etwas um 8, so erhält man bei einem kleineren p_H γ -Hydroxyd, bei 8 ein fast amorphes Hydroxyd und bei einem Wert, der wenig über 8 liegt, den Magnetit.

Eine wichtige Beobachtung bei den vorstehenden Versuchen sei hier eingefügt. Fällt nämlich das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im Stickstoffstrom unter Luftabschluß sehr rein, so wird bei gleicher Sauerstoffmenge leichter das Hydroxyd gebildet; tritt jedoch schon vorher bei der Fällung eine gewisse Luft- bzw. Sauerstoffmenge zum Hydroxyd, so daß dieses grün gefärbt ist, wird die Magnetitbildung gefördert.

Es wurden Hydroxyde bei p_H 7,9 und 11 unter Luftabschluß gefällt und das zweiwertige Eisen und Gesamteisen analytisch bestimmt. Die Eisen(III)-werte lagen unter 1,5%. Bei den Hydroxyden, die an der Luft gefällt wurden, lagen die Werte bei

$$p_H 7 = 1,5\% \text{ Fe}^{3+}; \quad p_H 9 = 3,5\% \text{ Fe}^{3+}; \quad p_H 11 = 3,8\% \text{ Fe}^{3+},$$

bei den letzten Hydroxyden entstand im Gegensatz zu den oben genannten Magnetit.

Bei 0 °C wird auch bei p_H 9 noch das γ -FeOOH erhalten, da bei dieser Temperatur die Umsetzung zum Magnetit zu langsam vor sich geht. Bei p_H 10 und 11 bildet sich dann entweder der Magnetit oder, da die Oxydation im stärker alkalischen rascher verläuft, α -Hydroxyd. Diese letzte Erscheinung erkennen wir in viel stärkerem Maße in der Abb. 3. Die Sauerstoffmenge pro Zeiteinheit war verdreifacht worden. Die Gültigkeit des α - bzw. γ -Bereiches bis p_H 8 bleibt erhalten, dann tritt an Stelle des Magnetits bei 0 °C und 25 °C das α -Hydroxyd, da durch die große Sauerstoffmenge die Oxydation schneller als die Magnetitbildung erfolgt. Bei 50 °C können keine Veränderungen festgestellt werden, lediglich das γ -Hydroxyd bei p_H 7 wird nicht mehr gebildet. Die Versuche über die

Entstehung von α -Hydroxyd oder Magnetit im alkalischen Medium in Abhängigkeit von der Sauerstoffmenge bestätigen die Ergebnisse von J. E. MAYNE⁴⁾ und G. KELLER¹¹⁾.

Die Ergebnisse von G. KELLER stimmen jedoch in folgendem nicht mit unseren überein. Er erhielt das α -FeOOH nur, wenn das Fe(OH)₂ aus FeCl₂ oder FeBr₂ gefällt wurde, während bei FeSO₄ und FeF₂ ein sehr schlecht ausgebildetes α -Fe₂O₃ auftrat. In den vorliegenden Versuchen wurde stets von FeSO₄ ausgegangen und trotzdem das α -Hydroxyd erhalten.

3.2 Die Bildung der Magnetite

Wir können feststellen, daß das Fe₃O₄ unter normalen Bedingungen unter einem p_H von 7 nicht entsteht (Abb. 4). Bei einem niedrigeren p_H

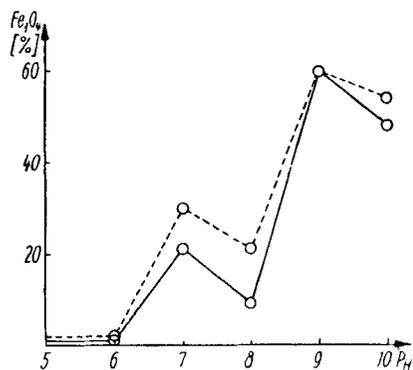


Abb. 4. Der Fe₃O₄-Gehalt in Abhängigkeit vom p_H (Versuchsreihen 1 und 2)

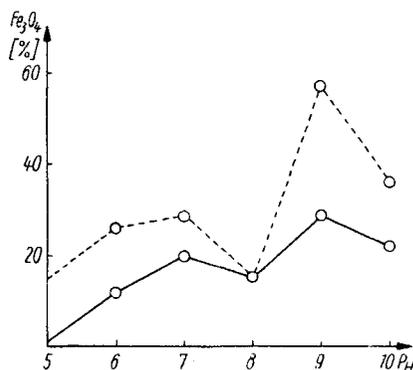


Abb. 5. Der Fe₃O₄-Gehalt in Abhängigkeit vom p_H (Versuchsreihen 3 und 4)

wird eine Magnetitbildung nur in geringem Maße erreicht, wenn man das Eisen(II)-hydroxyd vorher altert, so daß es nicht mehr so schnell aufgelöst wird. Es werden jetzt Sub-

stanzen mit einem FeO-Gehalt von 4–8% erhalten, die auch eine geringe Sättigungsremanenz von 10 bis 60 Skt. aufweisen.

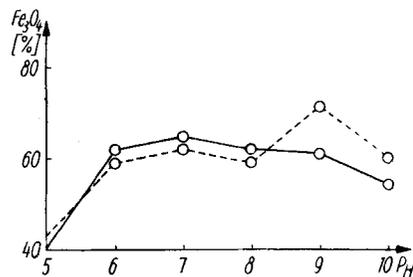


Abb. 6. Der Fe₃O₄-Gehalt in Abhängigkeit vom p_H (Versuchsreihen 5 und 6)

Bei p_H 7 erfolgt ein merklicher Anstieg der Fe₃O₄-Bildung, weil das zweiwertige Hydroxyd in größerer Menge ausfällt und sich zum Fe₃O₄ umsetzt (20–30%). T. V. ARDEN¹²⁾

¹¹⁾ G. KELLER, Diss. Bern; W. FEITKNECHT u. G. KELLER, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 61 (1950); **306**, 220 (1960). — ¹²⁾ T. V. ARDEN, J. chem. Soc. London **1950**, 882.

fand schon bei Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von „ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$ “, daß bei Anwesenheit von dreiwertigen Eisenionen der erste bleibende Niederschlag von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bei p_{H} 6,4, sonst bei 8,1 auftritt. Auch die Remanenzwerte steigen auf 70–100 Skt. an.

Wie aus den Abb. 4, 5 sowie 7–12 zu ersehen ist, tritt bei p_{H} 8 ein starker Abfall sowohl in der Remanenz wie im Fe_3O_4 -Gehalt auf, der im ersten Moment überrascht, da doch das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ praktisch vollständig ausgefallen ist. Betrachtet man aber das bei p_{H} 8 im Puffer gefällte FeOOH , so erweist sich dieses als praktisch amorph. Nur andeutungsweise sind verwaschene Ringe vorhanden, die nach Alterung sich als Linien eines schlecht kristallisierten γ - FeOOH manifestieren. In Analogie zu fast amorphem direkt aus Ferrisalzlösungen gefälltem rotbraunem α - $\text{Fe}(\text{III})$ -hydroxyd setzt sich das amorphe Hydroxyd nur sehr gehemmt mit zugeführtem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bzw. in der Lösung aus Ferrosulfat erzeugtem Eisen(II)-Hydroxyd um, wie auch schon KRAUSE³⁾ feststellte und auf eine geringere Acidität des $\text{Fe}(\text{III})$ -hydroxyds zurückführte. Der Sauerstoff ist hierbei immer ausgeschlossen. Sowohl bei den bei p_{H} 7 wie bei p_{H} größer als 8 hergestellten und eingesetzten Produkten besteht diese Hemmung zur Magnetitbildung nicht.

Das bei p_{H} 9 erhaltene γ - Fe_2O_3 – Fe_3O_4 -Gemisch setzt sich mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ am besten um. Die Fe_3O_4 -Werte liegen bei 60%, und die Sättigungsremanenz erreicht Werte bis zu 295 Skt.

Die gleichen Ergebnisse erhalten wir bei der Umsetzung mit gealtertem $\text{Fe}(\text{OH})_2$, so daß die Abb. 5 hier nicht näher diskutiert zu werden braucht.

Genauer betrachtet werden müssen aber noch die Abb. 6 bzw. 11 und 12. Sie geben die Ergebnisse wieder, die man erhält, wenn alle Eisen(III)-hydroxyde bei unseren üblichen Bedingungen, also bei $\sim p_{\text{H}}$ 11, mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ umgesetzt werden. Die Fe_3O_4 -Werte liegen stets in der Größenordnung von 60–70%, außer bei dem bei p_{H} 5 hergestellten Hydroxyd, das, wie wir aus der Röntgenaufnahme ersehen konnten, ein α - FeOOH ist und daher langsamer reagiert. Das fast amorphe Hydroxyd fällt jetzt nicht mehr aus der Reihe heraus, weil es im stärker alkalischen Bereich saurere Eigenschaften zeigt und daher wesentlich besser mit dem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ reagiert.

Es ist aber zu bemerken, daß wir das hier verwendete Hydroxyd 4 Stunden bei den vorliegenden Bedingungen gealtert und in ein kristallisiertes γ - FeOOH überführt hatten, wie die Röntgenaufnahmen deutlich erkennen ließen.

Abschließend kann man feststellen, daß die Herstellung von Magnetiten bei verschiedenem p_{H} im sauren Gebiet nicht oder bei Anwendung

eines gealterten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nur in geringem Maße erfolgt. Das Eisen(II)-hydroxyd wird unter diesen Bedingungen entweder gar nicht ausgefällt bzw. geht als Fe^{++} wieder in Lösung. Die günstigsten Umsetzungen gehen bei einem p_{H} über 9 vorstatten. Es werden jetzt Magnetite mit Fe_3O_4 -Gehalten bis 80% und Sättigungsremanenzwerten bis 290 Skt. erhalten.

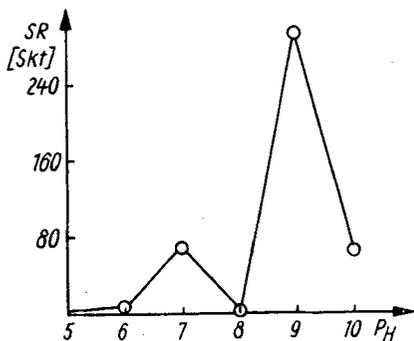


Abb. 7. Versuchsreihe 1

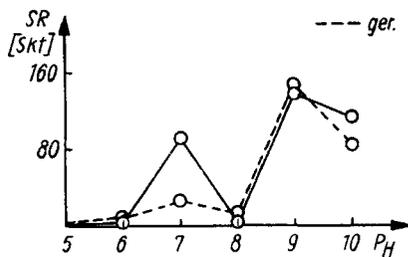


Abb. 8. Versuchsreihe 2

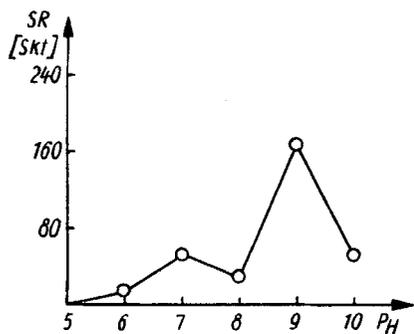


Abb. 9. Versuchsreihe 3

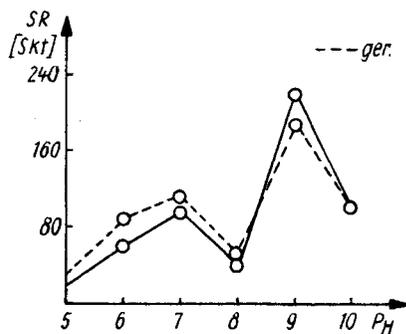


Abb. 10. Versuchsreihe 4

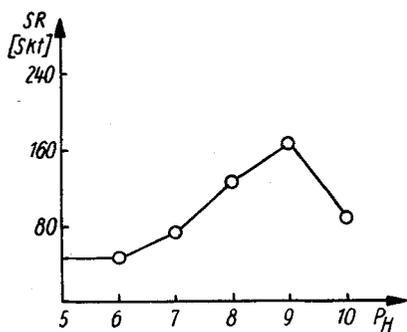


Abb. 11. Versuchsreihe 5

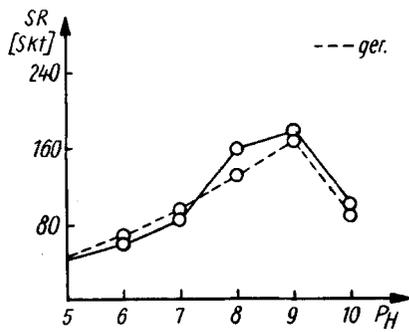


Abb. 12. Versuchsreihe 6

Abb. 7–12. Die Sättigungsremanenz in Abhängigkeit vom p_{H}

3.3 Oxydation mit Kaliumnitrat

Betrachten wir die Ergebnisse dieser Untersuchungen, so können wir als erstes aus der Abb. 13 ersehen, daß bei der Anwendung von Kaliumnitrat als Oxydationsmittel unter Ausschluß von O_2 bis zum Neutralpunkt keine Oxydation der $FeSO_4$ -Lösung erfolgt. Auch im alkalischen Gebiet wird das Eisen(II)-hydroxyd bei Temperaturen von $50\text{ }^\circ C$ und niedriger durch KNO_3 in verschwindend geringer Menge oxydiert. Erst oberhalb 50° ist die Oxydationsgeschwindigkeit so groß, daß wir als Endprodukte Magnetite erhalten. In dem gesamten Bereich treten weder α -, γ - noch amorphe Eisen(III)-hydroxyde auf. Auch bei einer überschüssigen Menge an Kaliumnitrat geht die Oxydation nicht zum $Fe(III)$ -hydroxyd, sondern bleibt beim Magnetit stehen, wie es schon aus den verschiedensten Arbeiten bekannt ist¹³⁾.

Betrachtet man die Analysenergebnisse, so kann man feststellen, daß der Prozentgehalt an Fe_3O_4 zwischen p_H 9 und p_H 11 im Bereich von 65 bis 90% liegt, wobei bezüglich der SR bei fast allen Temperaturen bei p_H 10 die höchsten Werte gemessen werden (200 Skt.). Sie liegen unter p_H 10 wesentlich niedriger (unter 100 Skalenteilchen) und nehmen auch bei p_H 11 schon wieder ab (100–140 Skalenteile). Siehe dazu Abb. 13 u. 14.

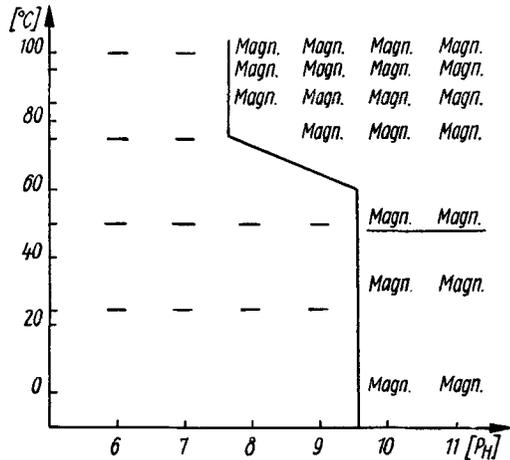


Abb. 13. Oxydation des $Fe(OH)_2$ mit KNO_3

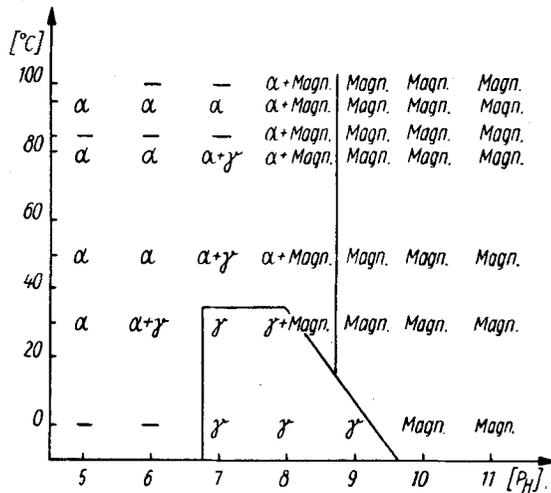


Abb. 14. Oxydation des $Fe(OH)_2$ mit $KClO_3$

¹³⁾ III. Mitt. A. SIMON u. G. ACKERMANN, Z. anorg. allg. Chem. 285, 309 (1956).

3.4 Oxydation mit Kaliumchlorat

Bei der Anwendung von Kaliumchlorat als Oxydationsmittel erhalten wir ähnliche Ergebnisse wie bei der Oxydation mit Sauerstoff. Hier tritt auch im sauren Gebiet eine Oxydation unter Bildung von Eisen(III)-hydroxyd ein, und zwar bildet sich ab p_H 6 und niedriger in bekannter Weise α -Hydroxyd, bei p_H 7 γ -Hydroxyd bzw. bei hohen Temperaturen Gemische beider Hydroxyde. Ab p_H 9 tritt die Magnetitbildung ein. Auch bei der Anwendung von Kaliumchlorat ist festzustellen, daß bei niedrigen Temperaturen die Oxydationsgeschwindigkeit sehr klein ist und das Eisen(II)-hydroxyd meist unverändert bleibt, so daß sich nur geringe Mengen an Eisen(III)-hydroxyd bzw. Magnetit bilden.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit Kaliumnitrat erhalten wir mit Kaliumchlorat bei p_H 9 und 10 ungefähr gleiche Prozentgehalte an Fe_3O_4 , die dann sowohl im alkalischeren als auch im saureren Gebiet stark abnehmen. Bei der Sättigungsremanenz können wir jedoch die gleichen Verhältnisse wie beim Kaliumnitrat erkennen, daß nämlich die höchsten Werte bei allen Temperaturen bei p_H 10 (um 200 Skalenteile) erhalten werden, während bei p_H 9 und p_H 11 diese Werte zwischen 100 und 140 Skalenteilen liegen.

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1960.