

Der Einfluß von PO_4^{3-} -Ionen auf die Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit Luftsauerstoff und die Verhinderung der Magnetitbildung sowie die Struktur der Oxydationsprodukte

Von

Alfons Krause und Aleksandra Borkowska*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 15. Januar 1963)

Spuren von PO_4^{3-} -Ionen können die bei der Luftoxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mögliche Magnetitreaktion verhindern sowie die Struktur der Oxydationsprodukte beeinflussen, wobei auch das pH des Reaktionsmediums eine wichtige Rolle spielt.

Es wurde schon früher festgestellt, daß die im Verlauf der $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Oxydation mögliche Magnetitbildung durch geringe Mengen SiO_2 verhindert werden kann¹. Ähnliches wurde auch im Falle von PO_4^{3-} -Anionen beobachtet, die noch energischer als SiO_2 wirken. Die erwähnte Magnetitbildung findet in einem bestimmten pH-Bereich statt, und zwar zwischen 6,2 und 11,4². In stärker sauren Medien, d. h. unterhalb pH 6,0, wird das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ normalerweise vorherrschend zu γ - FeOOH oxydiert^{2, 3}. Aber auch hier kann die Strukturbildung durch PO_4^{3-} merklich beeinflusst werden, worüber im folgenden berichtet wird.

Beschreibung der Versuche

Es wurden jeweils 6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst, mit einer entsprechenden Menge titrierter, CO_2 -freier NaOH -Lösung sowie Na_2HPO_4 -Lösung einer bestimmten Konzentration versetzt und auf 200 ccm aufgefüllt. Nach Ermittlung des pH (in besonderen Proben des gleichen Reaktionsgemisches) behandelten wir die Reaktionsgemische 3 Stdn. mit einem kräftigen Luftstrom (1,6 Liter/Min.) bei 19°. Dann wurden die Nieder-

* Vgl. A. Borkowska, Dissertation Universität Poznań, 1960.

¹ A. Krause und J. Leżuchowska, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **32**, 29 (1958).

² A. Krause und A. Borkowska, ibid. **29**, 999 (1955).

³ A. Krause, Z. anorg. allgem. Chem. **174**, 145 (1928).

schläge filtriert, gründlich ausgewaschen und an der Luft trocknen gelassen. Die gepulverten und durch ein Perlonsieb (Porenweite = 0,095 mm) gesiebten Präparate wurden analysiert sowie ihre Röntgenogramme aufgenommen. Es wurde der Prozentgehalt von Fe_2O_3 , FeO , SO_3 , P_2O_5 und H_2O sowie die Säurelöslichkeit der Oxydationsprodukte in 32,5proz. HNO_3 und schließlich auch die scheinbare Dichte und der Ferromagnetismus (qualitativ) sowohl lufttrocken als auch nach dem Erhitzen auf 300° bestimmt, um die evtl. Bildung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (aus $\gamma\text{-FeOOH}$) festzustellen.

Ergebnisse

Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist der Einfluß der PO_4^{3-} - (bzw. Hydrogenphosphat-) Ionen hinsichtlich der Struktur der Oxydationsprodukte des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ unverkennbar. Es genügt bereits 0,01 Mol P_2O_5 auf 1 Mol $\text{Fe}(\text{OH})_2$, um die Magnetitbildung zu verhindern (Tab. 1). Bei dem in saurem Medium ($\text{pH} < 6,0$) oxydierten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ genügten sogar 0,00005 Mol P_2O_5 , zur Bildung von röntgenamorphen Beimengungen neben dem $\gamma\text{-FeOOH}$. Wenn der PO_4^{3-} -Zusatz 0,01 Mol P_2O_5 betrug, bestand das Endprodukt fast ausschließlich aus röntgenamorphem Eisen(III)-hydroxyd (statt $\gamma\text{-FeOOH}$ ohne PO_4^{3-} -Ionen), was am Röntgenogramm sowie an der völligen Säurelöslichkeit⁴ und an der relativ großen scheinbaren Dichte⁴ der amorphen Produkte erkannt werden konnte (Tab. 2).

Im stark alkalischen Fällungsbereich des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\text{pH} > 11,5$) war das PO_4^{3-} dagegen wirkungslos, worüber Tab. 3 Auskunft gibt.

Jedenfalls ist der Einfluß, den das PO_4^{3-} -Anion auf den Verlauf der $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Oxydation ausübt, recht verschieden und ebenso vielseitig. Gewiß sind auch andere Anionen — ganz allgemein betrachtet — in dieser Hinsicht nicht belanglos^{5, 6}. Bei den PO_4^{3-} -Anionen handelt es sich aber — und das ist besonders hervorzuheben — um unstöchiometrische, d. h. sehr geringe Mengen, die schon eine bestimmte Reaktionslenkung verursachen können. Wenn im sauren Medium ($\text{pH} < 6$) die Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zum röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxyd (statt $\gamma\text{-FeOOH}$) führt, so kann man sagen, daß das PO_4^{3-} ein Oxydationsbeschleuniger ist, da die Bildung des röntgenamorphen Hydroxyds normalerweise eine viel größere Oxydationsgeschwindigkeit des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ erfordert als die Bildung der röntgenkristallinen Eisen(III)-hydroxyde⁶. Es kann das PO_4^{3-} auch als Stabilisator bezeichnet werden, dem das röntgenamorphe Eisen(III)-hydroxyd seine Entstehung und Beständigkeit verdankt. Dieser Hinweis dürfte Mineralogen interessieren, da das Raseneisenerz [ein röntgenamorphes Eisen(III)-hydroxyd], das selbst in geologischen

⁴ A. Krause und H. Torno, Z. anorg. allgem. Chem. **211**, 98 (1933); A. Krause, *ibid.* **219**, 213 (1934).

⁵ W. Feitknecht, Z. Elektrochem. **63**, 34 (1959).

⁶ A. Krause, *ibid.* **64**, 327 (1960).

Tabelle 1. Oxydationsprodukte des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im „Magnetitbereich“ (pH 6,2—11,4)

pH	Mol.-Verh. $\text{Fe}:\text{P}_2\text{O}_5$ vor der Fällung	Zusammensetzung der Oxy- dationsprodukte in % (Rest = H_2O)				Löslichkeit in 32,5proz. HNO_3 unlöslich % Fe_2O_3		Ferromagnetismus nach Erhitzen bei 300°		Scheinbare Dichte	Farbe	Röntgenbefund
		Fe_2O_3	FeO	SO_3	P_2O_5	lufttrocken	bei 300°	0	Spur			
6,2	1:0,01	81,5	0,0	1,1	3,0	61,6	0	Spur	0,89	braun	nur schwache Linien des $\alpha\text{-FeOOH}$	
	1:0,005	82,1	7,2	1,3	2,0	80,1	stark	sehr stark	0,96	dunkel- braun	Magnetitgitter	
	1:0,001	82,3	10,8	1,2	0,5	90,9	stark	sehr stark	1,05	braun- schwarz	Magnetitgitter	
7,2	1:0,01	81,2	0,0	1,0	3,2	57,6	0	Spur	0,90	braun	nur schwache Linien des $\alpha\text{-FeOOH}$	
	1:0,005	80,1	6,3	0,8	2,1	89,0	stark	sehr stark	0,97	dunkel- braun	Magnetitgitter	
	1:0,001	80,9	11,5	1,0	Spur	92,0	stark	sehr stark	0,99	braun- schwarz	Magnetitgitter	
9,4	1:0,01	81,5	0,0	0,5	2,9	64,2	0	0	0,83	braun	nur schwache Linien des $\alpha\text{-FeOOH}$	
	1:0,005	82,3	9,5	0,7	2,4	81,3	stark	sehr stark	0,95	dunkel- braun	Magnetitgitter	
	1:0,001	83,0	12,8	0,5	Spur	91,8	stark	sehr stark	1,02	braun- schwarz	Magnetitgitter	
11,0	1:0,01	82,6	0,0	0,4	3,3	62,8	0	0	0,86	braun	nur schwache Linien des $\alpha\text{-FeOOH}$	
	1:0,005	83,1	8,5	0,3	2,6	79,9	stark	sehr stark	0,93	dunkel- braun	Magnetitgitter	
	1:0,001	81,1	13,5	0,3	0,5	93,5	stark	sehr stark	0,97	braun- schwarz	Magnetitgitter	

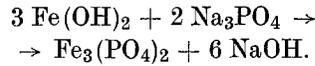
Tabelle 2. Oxydationsprodukte des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im sauren Medium (pH 4,8—6,0)

pH	Mol-Verh. $\text{Fe}:\text{P}_2\text{O}_5$ vor der Fällung	Zusammensetzung der Oxy- dationsprodukte in % (Rest = H_2O)			Löslichkeit in 32,5% HNO_3 unlöslich % Fe_2O_3	Ferromagnetismus nach Brünten bei 500°	Scheinbare Dichte	Farbe	Röntgenbefund		
		Fe_2O_3	FeO	SO_3						P_2O_5	
5,0	1:0,01	75,3	0,0	1,4	3,1	1,2	0	Spur	0,96	hellbraun	praktisch röntgen- amorph
	1:0,00005	82,4	0,0	1,6	0,0	44,8	0	stark	0,68	orange- bräunlich	γ - FeOOH -Linien
	1:0,00001	82,9	0,0	1,3	0,0	78,4	0	stark	0,75	orange- bräunlich	scharfe γ - FeOOH -Linien mit wenigen Linien des α - FeOOH
5,2	1:0,01	74,6	0,0	1,3	3,2	0,8	0	Spur	0,96	hellbraun	praktisch röntgen- amorph
	1:0,00005	82,5	0,0	1,3	0,0	45,0	0	stark	0,75	orange- bräunlich	γ - FeOOH -Linien
	1:0,00001	81,5	0,0	1,4	0,0	79,8	0	stark	0,80	orange- bräunlich	scharfe γ - FeOOH -Linien mit wenigen Linien des α - FeOOH
5,4	1:0,01	79,0	0,0	1,3	2,1	5,6	0	schwach	0,95	hellbraun	praktisch röntgen- amorph
	1:0,00005	83,0	0,0	1,4	0,0	42,3	0	stark	0,75	orange- bräunlich	γ - FeOOH -Linien
	1:0,00001	82,0	0,0	1,4	0,0	80,1	0	stark	0,77	orange- bräunlich	scharfe γ - FeOOH -Linien mit wenigen Linien des α - FeOOH

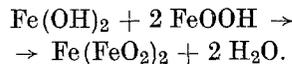
Tabelle 3. Oxydationsprodukte des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im alkalischen Medium ($\text{pH} > 11,5$)

Alkalität	Mol-Verh. Fe: P_2O_5 vor der Fällung	Zusammensetzung der Oxy- dationsprodukte in %				Löslichkeit (% Fe_2O_3 in 32,5% HNO_3)	Ferromagnetismus nach Erhitzen bei 300°	Schein- bare Dichte	Farbe	Röntgenbefund	
		Fe_2O_3	FeO	SO_3	P_2O_5						unlöslich %
$\text{pH} = 12,5$	1:0,01	82,8	0,0	0,2	0,8	93,0	7,0	0	0,83	braun	α - FeOOH -Linien
$\text{pH} = 13,3$	1:0,01	83,0	0,0	0,1	0,4	92,7	7,3	0	0,83	braun	α - FeOOH -Linien
1n-NaOH	1:0,01	86,4	0,0	0,1	Spur	98,0	2,0	0	0,63	gelb	sehr deutliche α - FeOOH -Linien
2n-NaOH	1:0,01	86,2	0,0	0,1	Spur	99,5	0,5	0	0,61	gelb	sehr deutliche α - FeOOH -Linien

Zeiten nicht gealtert ist, stets gewisse Beimengungen, u. a. P_2O_5 , enthält. Während der Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im Beisein von PO_4^{3-} kann zunächst amorphes Eisen(III)-phosphat entstehen, das als Keimsubstanz die weitere Bildung von röntgenamorphem Eisen(III)-hydroxyd begünstigt. Im sog. Magnetitbereich ($\text{pH} 6,2\text{--}11,4$) kann aber das PO_4^{3-} das im Entstehen begriffene Meta-Eisen(III)-hydroxyd (isoelekt. Punkt bei $\text{pH} \sim 5,4$)³ nicht belegen, da letzteres im alkalischen Medium negativ aufgeladen ist und daher keine Sorption des PO_4^{3-} stattfindet. Stattdessen besetzt dieses Anion das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (isoelekt. Punkt bei $\text{pH} \sim 11,5$)² unter Bildung von Eisen(II)-phosphat:



Dadurch wird aber die Magnetitbildung verhindert, die sonst gemäß folgender Gleichung stattfindet^{3, 7}:



Falls das Eisen(II)-hydroxyd aus kleinen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Molekeln bestünde, so müßte die zu seiner Blockierung notwendige PO_4^{3-} -Menge im Sinne der obigen Gleichung dem Mol-Verhältnis $\text{Fe}(\text{OH})_2:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:0,33$ entsprechen. Doch ist schon, wie unsere Versuche ergaben, die Blockierung bei 0,01 Mol P_2O_5 vollständig, d. h. die Magnetitbildung verhindert. Daraus folgt, daß das Eisen(II)-hydroxyd aus großen assoziierten (verolten) oder polymerisierten Molekeln besteht, die nur an den

⁷ A. Krause und Z. Ernst, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 656 (1936).

äußeren Enden über freie und reaktionsfähige OH-Gruppen verfügen. Demgemäß ist das Molekulargewicht des Eisen(II)-hydroxyds auf rund 3000 zu schätzen. Auf Grund ähnlicher Versuche mit SiO_2 wurde das betr. Molekulargewicht seinerzeit mit etwa 6000 angegeben¹. Allerdings wurde damals das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nicht so energisch mit Luftsauerstoff behandelt wie bei der jetzigen Versuchsführung, so daß den $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Molekeln unter diesen Umständen zunächst mehr Zeit zur Verfügung stand, sich zu polymerisieren. Es bestätigt sich, daß die amphoteren Metallhydroxyde unter den Versuchsbedingungen als hochmolekulare Verbindungen vorliegen⁸.

⁸ A. Krause, Z. Naturforschg. **15 b**, 683 (1960).