

Die Hemmwirkung von SiO_3^{2-} und AsO_2^- bei der Luftoxydation von gefälltem Eisen(II)-carbonat

Kurze Mitteilung

Von

Alfons Krause, mitbearbeitet von W. Skupinova

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 31. März 1965)

Vor kurzem wurde berichtet¹, daß gefälltes Eisen(II)-carbonat im Gegensatz zu Fe^{2+} -Ionen mit Luftsauerstoff leicht oxydierbar ist. Dabei schien die Vermutung naheliegend, daß es sich, wenn auch in geringem Ausmaß, um eine basische Fällung handelt, indem das Eisen(II)-carbonat z. T. mit OH-Wirkgruppen versehen ist. Diese OH-Wirkgruppen sind durch den molekularen Sauerstoff ohne weiteres dehydrierbar, sofern sie nicht durch entsprechende Fremd Beimengungen zuvor neutralisiert bzw. blockiert werden. Diese Annahme ließ sich in der Tat bestätigen, wobei als blockierende Substanzen As_2O_3 und Na_2SiO_3 verwendet wurden. Letzteres hatte sich übrigens schon anderweitig in dieser Eigenschaft gut bewährt². Wir konnten zwar die FeCO_3 -Oxydation nicht vollkommen stoppen, doch sind die Ergebnisse trotz alledem als zufriedenstellend zu bezeichnen (Tab. 1).

Tabelle 1. Luftoxydation bei 18° von FeCO_3 -Gel (= 17,9 cm³ 0,1 n-KMnO₄) bei Zusatz von Na_2SiO_3 oder As_2O_3

Na_2SiO_3 mg	Verbrauch an 0,1n-KMnO ₄ in cm ³	As_2O_3 mg	Verbrauch an 0,1n-KMnO ₄ in cm ³
0	0,0	0	0,0
0,5	4,6	0,5	6,6
6	5,1	6	6,6
20	5,7	20	3,5
50	6,2	50	1,8

¹ A. Krause, Mh. Chem. **96**, 682 (1965).

² Vgl. A. Krause und J. Leżuchowska, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum **32**, 29 (1958).

Zwecks Ausführung der Versuche löst man 0,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 100 cm³ destill. Wasser und versetzt die nötigenfalls filtrierte Lösung mit 36,0 cm³ 0,1*n*- Na_2CO_3 (mol. Verh. $\text{FeSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:1$). Nach Zusatz von Na_2SiO_3 - oder As_2O_3 -Lösung einer gegebenen Konzentration wird das Reaktionsgemisch mit einem kräftigen Luftstrom (1,7 l/Min.) 15 Min. bei 18° behandelt. In dieser Zeit wird das grüne FeCO_3 -Gel, falls keine Fremd Beimengungen vorhanden sind, vollständig oxydiert unter Gelbfärbung.

Bei Anwesenheit von geringen Mengen Na_2SiO_3 oder As_2O_3 hingegen ist die Oxydation unvollständig, was durch Titration mit 0,1*n*- KMnO_4 nach Auflösung des bräunlich-grünen Gels in H_2SO_4 festgestellt wurde (Tab. 1). In dieser Tabelle ist bei den Zahlenwerten, die die blockierende Wirkung des As_2O_3 betreffen, dessen Eigenverbrauch an Permanganat in Abrechnung gebracht.

Orientierungshalber sei noch kurz erwähnt, daß der manganometrische Titer der ursprünglichen FeSO_4 -Lösung, die für Fällung von FeCO_3 bereitgestellt wurde (s. oben), 17,9 cm³ 0,1*n*- KMnO_4 beträgt. Nach Ausfällung des FeCO_3 verbraucht man, ohne daß man das Gel irgendwie weiter behandelt, nach dessen Auflösung in H_2SO_4 , ebenfalls 17,9 cm³ 0,1*n*- KMnO_4 .

Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß schon sehr geringe Na_2SiO_3 -Mengen (0,5 mg) die Oxydation des FeCO_3 deutlich verlangsamen. Daraus, daß die 100fache Na_2SiO_3 -Menge kaum wirksamer ist, folgt, daß es sich hierbei um eine echte Blockade der relativ wenigen aktiven Zentren auf der Geloberfläche handelt, was mit einer normalen (stöchiometrischen) chemischen Umsetzung natürlich nichts zu tun hat. Beim As_2O_3 liegen die Dinge etwas anders, da kleine Mengen blockieren, große jedoch nicht. Man kann das so erklären, daß geringe Mengen der arsenigen Säure genügen, um die aktiven Stellen, d. h. die wenigen OH-Wirkgruppen an der FeCO_3 -Oberfläche zu neutralisieren und deren Dehydrierung zu bremsen. Ein Überschuß an H^+AsO_2^- greift überdies das FeCO_3 als Ganzes, unter Bildung von Eisen(II)-arsenit an, das gegen Oxydation nicht beständig ist. In diesem Zusammenhang wurde noch ein weiterer Versuch ausgeführt, der das aus FeSO_4 - mit Na-Arsenitlösung stöchiometrisch gefällte Eisen(II)-arsenit betraf. Es zeigte sich, daß bei Luftoxydation des ursprünglich lebhaft grünen Niederschlags [Eisen(II)-arsenit] keine Hemmwirkung zu beobachten ist, da er nach 15 Min. schmutziggelb wurde.