

Über röntgenographisch nicht nachweisbare kristalline Metallhydroxide in Hydroxidgemischen

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Eingegangen am 4. Dezember 1964)

Ein ähnlicher Fall, wie der in dem obigen Titel genannte, wurde schon früher an Eisenoxid- und -hydroxid-Gemischen beobachtet, falls dieselben z. B. Fe_3O_4 -haltig waren¹. Es zeigte sich, daß schon eine 3- bis 5proz. Beimengung von künstlichem Magnetit, dessen reguläres Gitter sich durch einen hohen Symmetriegrad auszeichnet, genügt, um auf den Röntgenbildern die Linien des im Überschuß vorhandenen α - oder γ - FeOOH fast unkenntlich zu machen. Auch das hexagonale α - Fe_2O_3 verhielt sich gegenüber dem γ - FeOOH ähnlich wie der Magnetit. In der vorliegenden Abhandlung wird über einen noch interessanteren Fall berichtet, der Mischhydroxidfällungen von $\text{Co}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit α - oder γ - FeOOH betrifft.

Bei diesen Versuchen, die unter Mitarbeit von *A. Binkowna* durchgeführt wurden, trug man α - FeOOH -Gel oder γ - FeOOH -Gel, das man in überschüssiger $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung aufschlammte, in kleinen Anteilen in eine kochende NaOH -Lösung ein, ohne daß diese aufhörte zu sieden. Man kochte das Gemisch, das nach erfolgter Fällung noch rund n - NaOH enthalten sollte, 1 Stde. weiter, filtrierte den Niederschlag und wusch ihn heiß bis zur OH^- -Freiheit aus. Das abgekühlte Gel wurde solange mit 2,5proz. Ammoniaklösung behandelt, bis im Filtrat keine Ni^{2+} -Ionen mehr nachweisbar waren. Ganz ähnlich gestalteten sich Versuche, die mit einem α - $\text{FeOOH}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Gemisch vorgenommen wurden. Hierzu sei noch bemerkt, daß man das α - FeOOH aus dem röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxid, das durch schnelle Fällung mit überschüssigem NH_3 aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung entsteht, ohne Schwierigkeiten herstellen kann, wenn man letzteres 10 Tage lang in n - NaOH bei 20° aufbewahrt, wobei das dunkelbraune Gel deutlich gelb wird². Das γ - FeOOH ,

¹ *A. Krause*, Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Sér. B **12**, 3 (1953).

² *A. Krause*, Z. anorg. allgem. Chem. **176**, 398 (1928).

das mehr orangefarbig ist, gewinnt man durch Oxydation des aus FeSO_4 -Lösung mit einem leichten NH_3 -Überschuß gefällten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit einem kräftigen Luftstrom³. Die beiden Gele werden erst nach sorgfältigem Auswaschen für die Herstellung der soeben beschriebenen Mischhydroxide verwendet. Diese trocknet man zuletzt an der Luft bei Raumtemp. und sibt sie nach dem Pulvern durch Nylongaze (Porendurchmesser 0,12 mm). In diesem Zustand wurden sie analysiert sowie ihre Röntgenogramme aufgenommen.

Die in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnisse sind als ziemlich unerwartet zu bezeichnen. Trotz eines beträchtlichen NiO- bzw. CoO-Gehalts

Tabelle 1. Zusammensetzung luftgetrockneter Mischhydroxide von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Co}(\text{OH})_2$ mit γ - oder α - FeOOH

Ausgangsmaterial	% Fe_2O_3	% NiO (CoO)	% H_2O (Dif.)	Farbe	Röntgenographischer Befund
γ - $\text{FeOOH} + \text{Ni}^{2+}$	46,7	24,3	29,0	orange-gelb	γ - FeOOH -Gitter
α - $\text{FeOOH} + \text{Ni}^{3+}$	60,3	15,1	24,6	gelb	α - FeOOH -Gitter
α - $\text{FeOOH} + \text{Co}^{3+}$	62,5	24,5 CoO	13,0	bräunlich	α - FeOOH -Gitter

der Mischhydroxide, der meist 20% übersteigt, sind auf den Röntgenbildern nur die Linien des γ - bzw. α - FeOOH sichtbar, während vom Nickel- oder Kobalhydroxid, die normalerweise gut kristallisieren, kaum etwas zu bemerken ist. Andererseits kann es sich nicht um definierte Co- oder Ni-Ferrite handeln, da diese im Spinellgitter kristallisieren würden, auf dessen Kosten auch die α - und γ - FeOOH -Linien verschwinden müßten, was jedoch, wie schon angedeutet, nicht der Fall ist. Es ist aber möglich, daß in den untersuchten Präparaten die beginnende Ferritbildung sich schon soweit bemerkbar macht, daß die beiden Hydroxide [$\text{Ni}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Co}(\text{OH})_2$] ihre kristalline Struktur bereits aufgegeben und einen amorphen Zwischenzustand erreicht haben, der vor dem Aufbau des späteren Spinellgitters durchschritten wird. Die beiden Eisen(III)-hydroxide (α - und γ -) befinden sich diesbezüglich noch im Rückstand, da zu ihrer Aktivierung offenbar eine Temperatur erforderlich ist, die weit höher liegt als die angegebene Versuchstemperatur.

Weitere Versuche sind im Gange.

³ A. Krause, Poln. Pat. 34 471 (1951).