

Der Einfluß von Fremdkationen auf die Luftoxidation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und die Struktur der Oxidationsprodukte

Kurze Mitteilung

Von

Alfons Krause und J. Ignasiak¹

Aus der Forschungsanstalt des Instituts für Kommunale Wirtschaft, Poznań

(Eingegangen am 24. April 1970)

Über unsere umfangreichen Untersuchungen zu diesem Thema gibt Tab. 1 Auskunft, die das Material kurz zusammenfaßt. Die Fremdkationen, meist als Nitrate, wurden vor der Fällung zur FeSO_4 -Lösung hinzugefügt, wobei das Atomverhältnis $\text{Fe} : M$ in weiten Grenzen, etwa zwischen 1 : 0,001 bis zu 1 : 0,5 variierte. Die positive Wirkung war oft schon bei sehr geringen Mengen der M -Fremdkationen wahrnehmbar. Sehr deutlich war ihr Einfluß auf die Struktur der Oxidationsprodukte, wenn das betr. Verhältnis 1 : 0,2 betrug. Besonders nachhaltig wirkte z. B. Pb^{2+} , während Li^+ völlig versagte. Die Fällung des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wurde mit 1*n*-NaOH bei 20° ausgeführt, und zwar im Molverhältnis $\text{FeSO}_4 : \text{NaOH} = 1 : 1$ oder 1 : 2 bzw. 1 : 3; wir arbeiteten also mit einem Unterschuß bis zu einem Überschuß an NaOH. Nach Auffüllung mit destill. Wasser auf 200 cm³ behandelte man die Reaktionsgemische 3 Stdn. mit einem Luftstrom (1,6 l/Min.) bei 20°. Die filtrierten und ausgewaschenen Gele wurden nach Lufttrocknung analysiert und röntgenographisch sowie auf ihren Ferromagnetismus geprüft.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, entsteht bei der Oxidation ohne Fremdkationen im sauren Medium vorwiegend γ - FeOOH , bei stöchiometrischer Fällung vor allem Magnetit, während im alkalischen Milieu α - FeOOH nebst röntgenamorphem Eisen(III)-hydroxid entsteht, was übrigens schon bekannt ist². Das hängt mit der Lage der isoelektrischen Punkte des γ - FeOOH (pH \sim 5,4)³ sowie des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (pH \sim 12)⁴ zusammen.

¹ Vgl. J. Ignasiak, Dissertat. Universität Poznań (1966).

² A. Krause und A. Borkowska, Z. anorg. allgem. Chem. **326**, 216 (1963).

³ A. Krause, ibid. **174**, 145 (1928).

⁴ A. Krause und A. Borkowska, Roczniki chem. / Ann. Soc. chim. Polon. **29**, 999 (1955).

Tabelle 1. Struktur der Oxidationsprodukte des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im Beisein verschiedener Fremdkationen

Nr.	Fremdkation	Fällung des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im Molverhältnis $\text{FeSO}_4 : \text{NaOH}$		
		1 : 1	1 : 2	
1	ohne	vorwiegend $\gamma\text{-FeOOH}$	Magnetit + $\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$ und amorphes
2	Fe^{3+}	wie Nr. 1	wie Nr. 1	z. T. Magnetit
3	Al^{3+}	$\gamma\text{-FeOOH}$ -Schwund, dafür $\alpha\text{-FeOOH}$ und amorphes Eisen(III)-hydroxid	Magnetitschwund, dafür amorphes Eisen(III)-hydroxid	Magnetitbildung
4	Ni^{2+}	mehr $\alpha\text{-FeOOH}$ und amorphes	Magnetit und $\alpha\text{-FeOOH}$ -Schwund, dafür amorphes	amorphes mehr als zuvor
5	Co^{2+}	$\gamma\text{-FeOOH}$ -Schwund, zunehmend $\alpha\text{-FeOOH}$ und amorphes	Magnetitschwund, zunehmend $\gamma\text{-FeOOH}$ und amorphes	Magnetit und amorphes
6	Pb^{2+}	vorwiegend amorphes	amorphes und $\gamma\text{-FeOOH}$, kein Magnetit und $\alpha\text{-FeOOH}$	Magnetit und zunehmend amorphes
7	Mg^{2+}	wie Nr. 1	Weniger Magnetit und $\alpha\text{-FeOOH}$, dafür $\gamma\text{-FeOOH}$ und amorphes	Zunahme von amorphem
8	Ca^{2+}	wie Nr. 1	Magnetitschwund, dafür amorphes	amorphes zunehmend
9	Li^+	wie Nr. 1	wie Nr. 1	wie Nr. 1

Wenn Magnetit ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$) entstehen soll, muß das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ positiv und das γ - FeOOH negativ aufgeladen sein, anderenfalls ist bei der Luftoxidation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit dem Auftreten vom Eisen(III)-hydroxiden verschiedener Struktur zu rechnen. Hier greifen nun die Fremdkationen in ganz individueller Weise als struktur-lenkende und gitter-richtende Faktoren ein (Tab. 1).

Tabelle 2. Struktur der Oxidationsprodukte des im alkalischen Medium gefällten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in Gegenwart von Fe^{3+} als Fremdkation

Nr.	$\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$	Farbe	Die Oxidationsprodukte				Ferromagnetismus		Röntgenbefund
			% Fe_2O_3	% FeO	% SO_3	% H_2O	direkt	bei 300°	
1	1 : 0	gelbbraun	83,5	0,0	0,05	16,4	0	0	α - FeOOH u. amorphes
2	1 : 0,0005	gelbbraun	82,3	0,0	0,05	17,6	0	0	α - FeOOH u. amorphes
3	1 : 0,05	schmutziggelbbraun	84,2	1,0	0,01	14,8	schwach	schwach	α - FeOOH u. Magnetit
4	1 : 0,2	dunkelgelbbraun	85,0	2,7	0,0	12,3	stark	stark	Magnetit u. α - FeOOH

Um das genauer zu veranschaulichen, sei als Beispiel die Wirkungsweise des Fe^{3+} -Fremdkations zahlenmäßig wiedergegeben, und zwar mit alkalisch gefälltem $\text{Fe}(\text{OH})_2$, wobei hier Magnetitbildung erfolgte, während sonst, d. h. ohne Fe^{3+} , magnetitfreie Präparate entstehen (Tab. 2).

Hierzu sei bemerkt, daß bei stöchiometrischer Fällung des $\text{Fe}(\text{OH})_2$, sowie im sauren Medium, das Fe^{3+} praktisch ohne Einfluß war.