

Über die Alterung gemeinsam gefällter AlFe(III)-Hydroxide

Von

Emilia Wolska

Institut für Chemie, Adam Mickiewicz-Universität, Poznań, Polen

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 8. März 1976)

Ageing of Coprecipitated AlFe(III) Hydroxides

The ageing products formed in distilled water at pH 6,3 from hydroxide gels precipitated at pH 7 and 10 by addition of NaOH to solutions of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Al}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}(\text{NO}_3)_3$ were studied.

The ageing products were identified by X-ray and IR-spectroscopy. Ageing both at room temperature and by boiling for four hours were studied and shown to be strongly influenced by the pH at which the hydroxides are precipitated, even when immediately washed free of accompanying ions, resulting from different transformations taking place in the originally amorphous hydroxides.

Die Alterung von ursprünglich amorphen Al-Hydroxiden, aber auch von Eisen(III)-Hydroxiden war bereits Gegenstand zahlreicher Publikationen. Dennoch erlaubt die Entwicklung der Instrumentalanalyse gegenwärtig die Registrierung von neuen Erscheinungen mit größerer Genauigkeit und die Beobachtung von strukturellen und morphologischen Umwandlungen, die während der Alterung stattfinden.

Was das amorphe Eisen(III)-Hydroxid anbetrifft, so bestehen trotz vieler Untersuchungen widersprüchliche Ansichten über seine Struktur, vor allem über die Art der Wasserbindung. Ältere Untersuchungen sprechen dafür, daß in röntgenographisch amorphem Eisen(III)-Hydroxid ein $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ von großer Oberfläche mit Adsorptivwasser, Kapillarrwasser bzw. osmotisch gebundenem Wasser auftritt^{1, 2}. Andere Arbeiten weisen darauf hin, daß größere Wassermengen ortsgelunden sind und deshalb nicht die Eigenschaften von beweglichem Wasser besitzen³.

Glemser⁴ kam auf Grund der IR-Analyse zu dem Schluß, daß mindestens ein Teil des Wassers in Form von freien OH-Gruppen vorliegt.

Es wurde auch die Ansicht geäußert⁵, daß das amorphe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ eine kubische Struktur mit 16 FeOOH -Gruppen im deformierten Gitter aufweist.

Die weiter unten dargestellten Ergebnisse betreffen die Untersuchung des Alterungsprozesses des gefällten Eisen(III)-Hydroxids und des aus einer Lösung der Zusammensetzung $0,03 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,97 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$

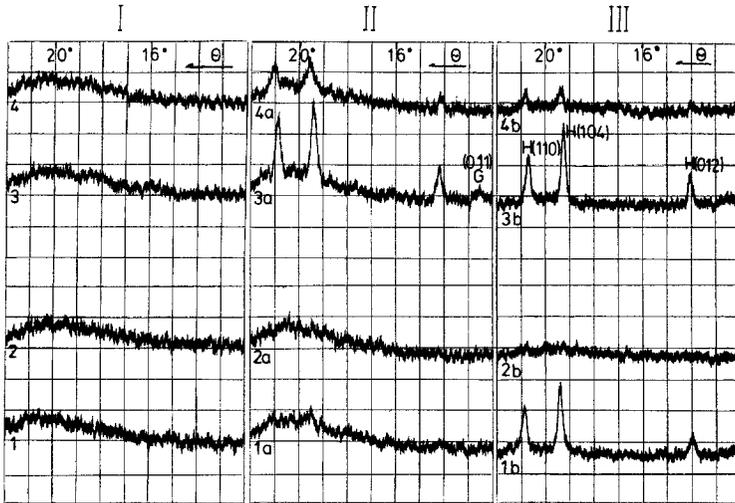


Abb. 1. Zählrohraufnahmen von bei pH 7,0 und 10,0 gefällten Präparaten. 1,3: ohne, 2,4: mit Al^{3+} -Beimengung. 1 a—4 a: dasselbe nach 4 stdn. Kochen (G = Goethitphase); 1 b—4 b: Präparate 1—4 nach einjähriger Alterung bei Zimmertemperatur (H = Hydrohämätitphase)

durch Natronlauge bis zu einem pH-Endwert von 7,0 bzw. pH 10,0 gefällten Eisen(III)-Hydroxides.

Nach der Fällung wurden die Präparate bis zu negativen Reaktionen für begleitende Ionen gewaschen. Diese Präparate wiesen in dest. Wasser ein pH von 6,3 auf; bei diesem pH-Wert wurde die Alterung bei Zimmer-temp. sowie durch 4stdg. Kochen durchgeführt.

In Abb. 1 sind die wichtigsten Ausschnitte der Röntgendiagramme der gefällten, gewaschenen und luftgetrockneten Präparate dargestellt, sowie von solchen, die durch 4stdg. Kochen erhalten wurden. Alle Aufnahmen wurden unter identischen Bedingungen mit einem Apparat TUR-M-61 mit $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung ausgeführt.

Wie aus den Diagrammen 1—4 ersichtlich ist, ändert die Zugabe von Al-Ionen in den angewandten Konzentrationen, aber auch die Anwen-

derung von verschiedenen pH-Werten (7,0 und 10,0) das Bild des Spektrums nicht, wenn die Gele frisch nach dem Ausfällen, Waschen und Lufttrocknen untersucht werden: Alle sind amorph. Doch gibt die Alterung dieser Gele bei gleichem pH von 6,3 grundsätzlich verschiedene Bilder. Das Eisen(III)-Hydroxid-Gel ohne Al^{3+} -Ionen, bei pH 7,0 gefällt, weist in der Nähe der Beugungswinkel von $\approx 19^\circ 30'$ und von $\approx 21^\circ$ (Diagr. 1 a) Erhöhungen über die Grundlinie auf, welche, wie leicht aus Diagramm 3 a zu entnehmen ist, Anzeichen von anwachsenden Reflexen (104) und (110) der rhomboedrischen Struktur von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind. Das Eisen(III)-Hydroxid-Gel mit Beimengungen von Al-Ionen weist in derselben Gegend nur eine verwaschene Erhöhung der Grundlinie auf, welche kaum von dem abweicht, was man bei dem Präparat ohne Kochen beobachten kann (Diagr. 2). Andere Transformationen finden in Gelen, die bei pH 10,0 gefällt wurden und bei welchen eine künstliche Alterung bei pH 6,3 angewandt wurde, statt. Wenn keine Al^{3+} -Ionen anwesend sind, so bildet sich ein Hydrohämätit aus, der von $\alpha\text{-FeOOH}$ begleitet wird. Diese Phase des $\alpha\text{-FeOOH}$ erscheint hier mit dem (011)-Reflex, welcher die größte Intensität unter den auftretenden Reflexen besitzt. Dagegen weist ein Präparat, dem Al^{3+} -Ionen beige-mengt sind, keine nachweisbaren Spuren von $\alpha\text{-FeOOH}$ auf und seine Hydrohämätitphase ist schlecht ausgebildet. Es ist also ersichtlich, daß diese kleine Beimengung von Al^{3+} -Ionen bei einem bei pH 10 gefällten, aber bei pH 6,3 gekochten Gel die Kristallisation stört, obwohl, wie in einer früheren Arbeit bereits festgestellt wurde, dieselbe Menge von Al-Ionen bei pH-Werten 8,5 bewirkt, daß der sich bildende Hydrohämätit eine ebenso vollkommene Struktur aufweist, wie man sie bei dem bei hoher Temperatur erhaltenen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beobachten kann⁶.

Reine Eisen(III)-Hydroxid-Gele sowie solche mit Al^{3+} -Ionen-Beimengung, welche bei pH 7,0 und pH 10,0 gefällt und nach dem Waschen bei einem pH von 6,3 bei Raumtemperatur aufbewahrt wurden, unterliegen strukturellen Veränderungen.

Die diese Veränderungen widerspiegelnden Ausschnitte der Beugungsdiagramme sind auf Abb. 1 (III) dargestellt. Hiernach verläuft die Alterung der reinen Fe(III)-Hydroxid-Gele, welche bei pH 7 und 10 gefällt wurden, nur in einer Richtung, und zwar in Richtung auf Hydrohämätitbildung. Vergleicht man dagegen die Diagr. 2 b, 2 a und 2, so könnte man sogar annehmen, daß im Fall eines Al-Ionen-haltigen Gels, welches bei pH 7,0 gefällt wurde, eine Peptisierung des ursprünglich „röntgenographisch amorph“ Präparates stattfindet. Vergleicht man weiter die Diagr. 2 b und 4 b, so geht daraus klar hervor, daß die Ausfällung des Gels bei verschiedenem pH allein die, wenn auch erschwerte, Bildung des Hydrohämätit bestimmt.

Das Erscheinen einer Erhöhung in der Nähe des (011)-Reflexes der $\alpha\text{-FeOOH}$ -Phase auf einer nicht ganz ebenen Grundlinie des Dia-

grammes 4 a ist nicht besonders beweiskräftig. Im Fall einer Aufbewahrung von amorphen, bei pH 10 gefällten $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei Zimmertemperatur und pH 6,3 besteht dagegen keine Möglichkeit einer röntgenographischen Identifizierung dieser Spurenphase von $\alpha\text{-FeOOH}$ (Diagr. 3 b). In dieser Hinsicht gibt die Anwendung von IR-Spektren bessere Resultate, wie wir uns überzeugen konnten. Vor allem aber günstig ist eine Analyse der δ'_{OH^-} - und δ''_{OH^-} -Banden. Die δ'_{OH^-} -Bande rührt von Deformationsschwingungen der OH-Gruppen in einer zur Spiegelebene parallelen Ebene her (900 cm^{-1}). Die δ''_{OH^-} -Bande (800 cm^{-1})

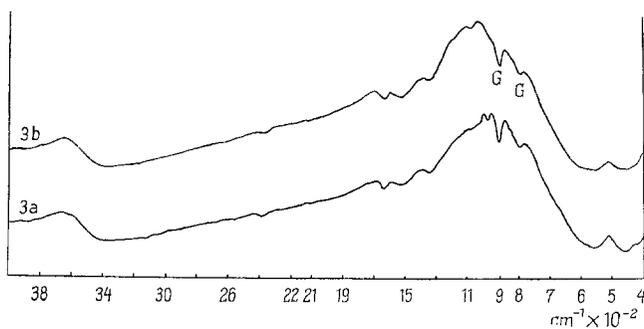


Abb. 2. IR-Spektren der Alterungsprodukte amorpher Fe(III)-Hydroxide: 3 a: nach 4 stdg. Kochen, 3 b: nach einjähriger Alterung (G = Goethitphase). KBr-Preßlinge, UR-20 Zeiss-Gerät

dagegen ist durch Deformationsschwingungen, die senkrecht zur Spiegelebene verlaufen, bedingt⁷. Beide Banden, vor allem aber die höherfrequente δ'_{OH^-} -Bande, ermöglichen eine Feststellung von $\alpha\text{-FeOOH}$, obwohl das Präparat röntgenographisch amorph ist.

Auf Abb. 2 kann die Anwesenheit von $\alpha\text{-FeOOH}$ in den Präparaten 3 a und 3 b nicht in Zweifel gezogen werden.

Anders verläuft die Alterung eines Gels mit Al^{3+} -Ionen. Hier weisen die Präparate 4 a und 4 b (Abb. 3) keine Spuren von $\alpha\text{-FeOOH}$ auf. Ein Unterschied der beiden Spektren besteht jedoch in den Valenzschwingungen der OH-Gruppen. Der Schwerpunkt der flachen Bande der Valenzschwingungen im Spektrum des Präparates 4 a fällt in dem Bereich von etwa 3400 cm^{-1} , für das Präparat 4 b dagegen ist diese Bande sehr tief und liegt bei 3350 cm^{-1} , als Folge eines Auftretens von stärkeren Wasserstoffbindungen. Das Präparat 4 b (Abb. 3) weist fast keine Schwingungen im Bereich $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ auf, welche durch Metall—Sauerstoffbindungen bedingt wären.

Interessant erscheinen die analytischen Ergebnisse der NO_3^- - und Na^+ -Gehalte. In Betracht kommen hier hauptsächlich Präparatserien,

die bei pH 7,0 gefällt wurden, da in den Präparaten, die bei pH 10 gefällt wurden, nach Lösung in H_2SO_4 nur geringfügige Spuren dieser Ionen vorhanden sind.

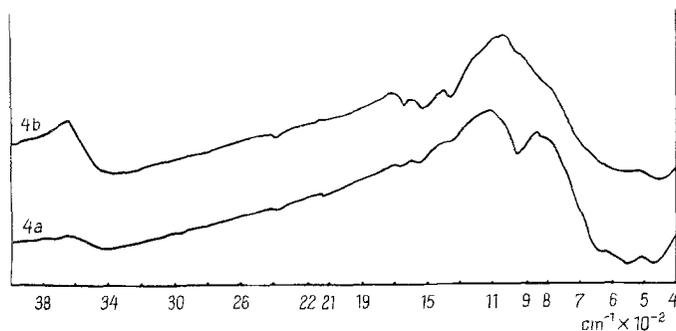


Abb. 3. IR-Spektren der Alterungsprodukte amorpher AlFe(III)-Hydroxide. 4 a: nach 4 stdg. Kochen, 4 b: nach einjähriger Alterung

Tabelle 1. Ionen-Gehalt in den gefällten amorphen AlFe(III)-Hydroxiden während des Alterungsprozesses

Präp. Nr.	Molverhältnis	Alterungs-temperatur	Alterungs-dauer	Na ⁺ -Gehalt mg/1 g Präp.	NO ₃ ⁻ -Gehalt mg/1 g Präp.
1	0,0 Al ₂ O ₃ · 1,0 Fe ₂ O ₃	20 °C	0	1,30	1,60
		20 °C	4 Mon.	1,10	1,35
		20 °C	8 Mon.	1,10	1,05
1 b		20 °C	12 Mon.	1,00	0,80
2	0,03 Al ₂ O ₃ · 0,97 Fe ₂ O ₃	20 °C	0	1,30	11,20
		20 °C	4 Mon.	1,30	10,00
		20 °C	8 Mon.	1,25	8,60
2 b		20 °C	12 Mon.	1,25	6,50
1 a	0,0 Al ₂ O ₃ · 1,0 Fe ₂ O ₃	100 °C	4 Std.		1,60
2 a	0,03 Al ₂ O ₃ · 0,97 Fe ₂ O ₃	100 °C	4 Std.	1,30	12,00

Die Na⁺-Ionen wurden durch Flammenphotometrie und die NO₃⁻-Ionen kolorimetrisch mit Hilfe von Phenoldisulfonsäure bestimmt. In Tab. 1 befinden sich außer den in dieser Arbeit in Röntgenogrammen gezeigten Präparaten auch analytische Daten für Präparate, die bei Zimmertemperatur mit mittleren Alterungszeiten von 4 und 8 Monaten aufbewahrt wurden.

Augenfällig ist vor allem die Tatsache, daß die Präparate 1 und 2, welche keiner Alterung ausgesetzt wurden, die gleiche Menge von

Natriumionen enthalten, wogegen das Präparat 2 eine fast zehnfach größere Menge von Nitrationen aufweist. Die Unterschiede im Na^+ -Gehalt sind trotz verschiedener altersabhängiger Transformationen in den Präparaten gering, obwohl festgestellt werden muß, daß durch die Bildung von Hydrohämaitit der Na^+ -Gehalt etwas erniedrigt wurde (vgl. Präp. 1 und 1b).

Anders verläuft der Prozeß bei Nitraten. Der NO_3^- -Gehalt fällt bei Al-freien Präparaten nach einer einjährigen Alterung bei pH 6,3 auf die Hälfte, also etwas weniger als zur Hälfte bei Al-haltigen Präparaten.

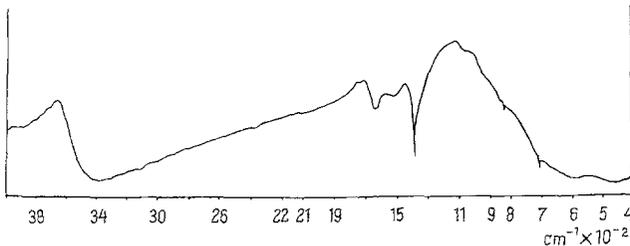


Abb. 4. IR-Spektrum eines bei pH 7,0 gefällten AlFe(III) -Hydroxids nach einjähriger Alterung bei pH 6,3

Die analytischen Daten weisen darauf hin, daß in gleichen Mengen der Präparate gleichviel nicht-auswaschbarer Na^+ -Ionen vorhanden sind, unabhängig davon, ob es sich um reines oder Al-haltiges Eisen(III)-Hydroxid handelt. In aus $\text{Fe(NO}_3)_3$ entstandenen Präparaten ist etwa doppelt so viel Na^+ enthalten, als man nach der stöchiometrischen Berechnung für NaNO_3 erwarten könnte. In Präparaten, die aus einer Mischung $0,03 \text{ Al(NO}_3)_3 \cdot 0,97 \text{ Fe(NO}_3)_3$ entstanden, sind sie dagegen nur in einem Drittel der berechneten Menge Na^+ vorhanden; es halten also diese Präparate etwa siebenmal soviel Nitrat-Ionen zurück, als aus $\text{Fe(NO}_3)_3$ erhaltene Präparate.

Das IR-Spektrum eines Al-haltigen Präparates, welches bei pH 7 gefällt und dann ein Jahr bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde, dessen Diffraktogramm auf eine altersabhängige Peptisierung hinweist, zeigt Abb. 4. Es weist bei 3380 cm^{-1} eine starke OH-Valenzbande (tiefer als bei einem frisch gefällten Präparat) und eine enge, scharfe Nitrat-Ionen-Bande bei 1390 cm^{-1} auf. Es scheint, daß diese Bande die engste der bisher in der Literatur veröffentlichten Banden ist, mit dem Vorbehalt, daß die Lokalisierung von solchen Anionen auf derartigen „Träger-substanzen“ nicht ohne Einfluß auf die Oszillationsenergie bleiben kann.

Die Anwesenheit von ungefähr gleichen Mengen von Na^+ -Ionen, sowohl vor als auch nach der Alterung, läßt die Annahme zu, daß sie

nicht an den zeitabhängigen Transformationen des ursprünglichen Präparates teilnehmen. Ein geringfügiges Freiwerden dieser Ionen könnte man mit einer Oberflächenänderung und mit Änderungen in den lokalen elektrostatischen Feldern, die die Adsorptionsbedingungen der Ionen modifizieren, deuten. Nitrationen dagegen scheinen an Alterungsprozessen, die chemisch recht kompliziert sind, teilzunehmen. Die bedeutende Zunahme ihrer Konzentration bei einer so geringfügigen Substitution von Fe^{3+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen ist signifikant.

Man könnte rein spekulativ eine Kettenkonfiguration mit Nitratseitengruppen annehmen. Bei einem aus $0,03 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,97 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ gefällten Präparat wären die Nitratgruppen vor allem an das Aluminiumion gebunden; mit fortschreitender Alterung würden sie hydrolytisch freigesetzt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die sich bildenden Wasserstoffionen das beim Fällen zum Teil entstandene, sehr feinkristalline $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ weiter peptisieren. Für die Lokalisierung der NO_3^- , vor allem in der Nähe von Al^{3+} , spricht nicht nur ihr vielfach höherer Gehalt in aus $0,03 \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 0,97 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ entstandenen Präparaten, sondern auch das stärkere elektrostatische Feld um die kleineren Al^{3+} -Ionen. Es kann auch die Entstehung einer partiellen kovalenten Bindung zwischen Al und NO_3 nicht ausgeschlossen werden. Das würde aber zu einer Erniedrigung der Symmetrie bei diesem im Präparat anwesenden Teil der Nitrate von D_{3h} auf C_{2v} führen. Die Erniedrigung der Symmetrie würde jedoch eine Absorption der Strahlung bei $\approx 1530 \text{ cm}^{-1}$ verursachen; eine in diesem Bereich festgestellte flache, verwaschene Bande könnte auf diese Weise gedeutet werden. Diese Bande kann sowohl in wasserfreien als auch in wasserhaltigen Nitraten auftreten⁸.

Literatur

- ¹ H. Weiser und W. Milligan, J. chem. Physics **44**, 1081 (1940).
- ² A. Krause und K. Dobrzyńska, Kolloid-Z. **81**, 45 (1937).
- ³ H. Kohlschütter und H. Stamm, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 264 (1955).
- ⁴ O. Glemser und G. Rieck, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 175 (1958).
- ⁵ A. Van der Giessen, J. inorg. nucl. Chem. **28**, 2155 (1966).
- ⁶ E. Wolska, Mh. Chem. **106**, 905 (1975).
- ⁷ E. Schwarzmann und H. Sparr, Z. Naturforsch. **24b**, 8 (1969).
- ⁸ C. Addison und B. Gatehouse, J. Chem. Soc. **61**, 613 (1960).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Emilia Wolska
 Institut für Chemie
 Adam Mickiewicz-Universität
 ul. Grunwaldzka 6
 PL-60-780 Poznań
 Polen