

## Die Bedeutung von Aluminiumspuren im Alterungsvorgang von amorphem Eisen(III)-hydroxid für die Eliminierung der Goethitphase

Von

**Emilia Wolska**

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Oktober 1976)

*The Significance of Aluminium Traces in the Elimination of Goethite Phase During the Ageing of Amorphous Iron(III) Hydroxide*

The hydrothermal method may lead to "structurally pure" hydrohematite when traces of aluminium ions are added during the precipitation of iron(III)-hydroxide.

The concentration needed to eliminate the goethite phase increases with increasing alkalinity of the solution. The best results, preserving hydrohematite in an excellent crystalline state without any contamination by another phase are obtained at pH 9 in the presence of 0.01 mole  $\text{Al}^{3+}$  pro one mole  $\text{Fe}^{3+}$ .

Due to complete elimination of the goethite phase from hydrohematite, it was possible to study the IR spectrum of the latter, and to prove its individual character by absorption bands at  $960\text{ cm}^{-1}$  and  $660\text{ cm}^{-1}$ . In this way may be distinguished the roentgenographically indistinguishable hydrohematite from hematite. The molecules of water responsible for these two bands confer high resistance on the hematite lattice.

In unseren vorangehenden Berichten<sup>1, 2</sup> haben wir einige Besonderheiten der gemeinsam gefällten Hydroxide von Eisen und Aluminium dargestellt. Doch müssen wir besonders betonen, daß die dort angeführten Ergebnisse der Untersuchungen des Alterungsvorganges nur den Einfluß von einigen Parametern betrafen.

In der vorliegenden Arbeit möchten wir genauer den Einfluß von Spuren Aluminiumionen auf die Alterung des amorphen Eisen(III)-hydroxids beschreiben, wobei nur der pH-Bereich in Betracht gezogen wird, welcher notwendig ist, um die Eliminierung der Goethitphase aus dem Alterungsprozeß zu gewährleisten. Diese hat nämlich grundlegende Bedeutung für die Erkenntnis der strukturellen Eigenschaften

des Hydrohämatits. Besonderen Nachdruck möchten wir darauf legen, daß die Spurenkonzentration von Aluminiumionen von der Alkalität des Milieus sowie von der Dauer der Alterung abhängig ist.

Dazu wird, was die Einzelheiten der Darstellung der Präparate betrifft, auf eine frühere Veröffentlichung<sup>1</sup> hingewiesen. Wir möchten hinzufügen, daß die mit Natronlauge aus Nitratlösungen gemeinsam gefällten Hydroxide nicht gekocht, sondern in der Mutterlauge bei 100 °C aufbewahrt wurden. Nach einiger Zeit wurden die Alterungsprodukte so lange gewaschen, bis eine negative Reaktion auf begleitende Ionen erhalten wurde, und dann luftgetrocknet. Die Identifizierung der kristallinen Phasen wurde röntgenographisch und durch IR-Spektroskopie durchgeführt. Die Wahl des pH-Bereiches 9,0—11,0 (Tab. 1) ist durch eine früher durch uns gemachte Feststellung — daß bei niedrigeren pH-Werten der Bildungsprozeß der kristallinen Phasen durch Anwesenheit von Aluminiumionen deutlich gehemmt wird — bedingt. Dagegen ist der pH-Wert von 12,0 eine Grenze, bei welcher mit dem Übergang von Aluminiumion in Aluminat gerechnet werden muß, wodurch größere Mengen von Al-Ionen für das Erreichen des gewünschten Zieles notwendig wären. Als Maß des Verschwindens der Goethitphase aus den Alterungsprodukten wurden die Intensitätsverhältnisse der zwei repräsentativsten Interferenzen, nämlich der Ebenen (011) und (111) des Goethits (entsprechend  $d = 4,17 \text{ \AA}$  und  $d = 2,44 \text{ \AA}$ ) und der Reflexe des Hydrohämatits (mit Hämatitstruktur) (012) und (110) (entsprechend  $d = 3,67 \text{ \AA}$  und  $d = 2,51 \text{ \AA}$ ) gewählt.

Die Analyse der in der Tab. 1 dargestellten Ergebnisse führt zu folgenden Schlüssen: Die vollkommene Eliminierung der Goethitphase aus den Alterungsprodukten von gemeinsam gefällten Fe(III)Al-Hydroxiden findet für die Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}(\text{OH})_3$  bei pH 9,0 statt, für pH 10,0 bei der Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,02}\text{Fe}_{0,98}(\text{OH})_3$ . Dasselbe Resultat kann bei pH 11,0 für  $\text{Al}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}(\text{OH})_3$  erhalten werden.

Die Hemmung der Tendenz zur Goethitbildung während der Alterung bei ansteigenden pH-Werten erfordert also die Anwesenheit von steigenden Aluminiumionen-konzentrationen in den Alterungsprodukten des Eisen(III)-hydroxids. Es werden jedoch nur sehr kleine Mengen von  $\text{Al}^{3+}$  benötigt im Vergleich mit den Mengen anderer Ionen, die notwendig sind, um Einfluß auf den Alterungsvorgang des amorphen Gels von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zu haben. Nicht ohne Bedeutung scheint die Tatsache zu sein, daß bei denselben Wasserstoffionkonzentrationen und denselben Mengen von Al-Ionen optimale Alterungszeiten festgestellt werden können, bei welchen die Goethitphase maximal gebildet wird. Man kann allgemein annehmen — ohne auf die einzelnen  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentrationen und auf die pH-Werte des Milieus, die in Tab. 1 angeführt werden, näher einzugehen — daß am meisten Goethit nach 4—6 Stunden gebildet wird.



Eine Wiedergabe aller von uns erhaltenen Zahlenwerte unter Berücksichtigung der  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentration, der pH-Werte und der Dauer der Reaktion ist aus Platzmangel nicht möglich. So wie Tab. 1 nur einen kleinen Ausschnitt des erhaltenen Untersuchungsmaterials darstellt, hat die Abb. 1 lediglich zum Ziel, für eine gewählte Zeit (6 Stunden

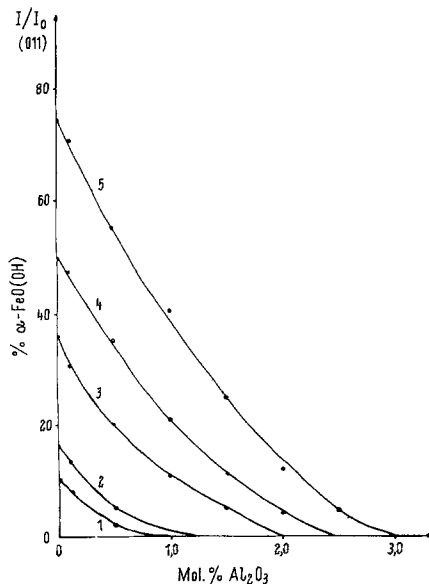


Abb. 1. Der Goethitgehalt in den Alterungsprodukten von amorphem  $\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$  in Abhängigkeit von der  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentration, bei verschiedenem pH bei der Alterung auf Grund der Intensität der Linie (011),  $d = 4,17 \text{ \AA}$ ; Alterungszeit: 6 Stdn., Temp.  $100^\circ\text{C}$ . 1 pH 9,0; 2 pH 9,5; pH 10,0; 4 pH 10,5; 5 pH 11,0

den — optimal für die Goethitphasebildung) den Einfluß von pH und  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentration auf die Menge der gebildeten Goethitphase zu illustrieren. Die Menge ist proportional zur Intensität der Hauptlinie (011) dieser Phase auf den Beugungsdiagrammen. Dank einer größeren Anhäufung in dieser Abbildung von einzelnen pH-Werten des Alterungsmilieus sowie von Konzentrationswerten von  $\text{Al}^{3+}$ -Spuren in dem untersuchten Bereich von 0,00—0,03 Mol hat die festgestellte Richtung der Veränderungen im Alterungsprozeß eine größere statistische Signifikanz.

Zieht man z. B. die Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}(\text{OH})_3$  in Betracht, so findet man, daß im Verhältnis zu reinem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bei pH 11,0 2mal weniger Goethit gebildet wird, bei pH 10,5 dagegen 2,5mal, bei pH 10,0 3mal und bei pH 9,5 7,5mal weniger. Für die oben angeführte

Zusammensetzung wurden auf Abb. 2 drei Ausschnitte aus den Diffraktogrammen in dem Winkelbereich, der für die Identifizierung des Hydrohämatis und Goethits am meisten charakteristisch ist, dargestellt. Wie aus der Abb. 2 ersichtlich ist, haben beide kristallinen Phasen sowohl bei pH 10,0 als auch bei pH 11,0 sehr gut ausgebildete Netzebenen der Kristallite, was sich in scharfen, schmalen Linien wider-

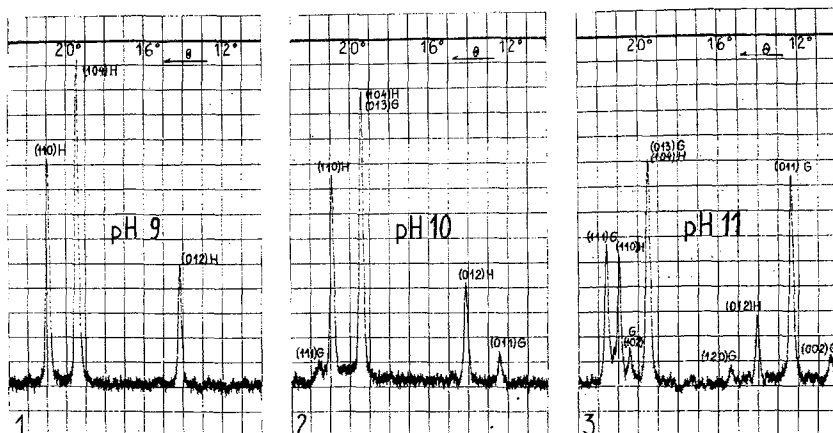


Abb. 2. Diffraktogramme der Alterungsprodukte von  $\text{Al}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}(\text{OH})_3$  bei verschiedenen pH-Werten. *H* Hämatitphase, *G* Goethitphase

spiegelt. Dennoch weisen die Linienprofile und die Linienbreite der Goethitphase auf eine weniger ideale Ausbildung ihrer Kristalle hin. Natürlich bildet sich bei pH 9,0 für die Zusammensetzung  $\text{Al}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}(\text{OH})_3$  im Alterungsprozeß nur eine kristalline Phase, nämlich Hydrohämatis.

Die in der Tab. 1 und Abb. 1 dargestellten Ergebnisse, zusammen mit bereits früher veröffentlichten Resultaten von Untersuchungen über die amorphen und kristallinen Aluminium- und Eisen-Hydroxide, geben Anlaß zu Erwägungen über die Methoden, die für die Identifizierung auf diesem Gebiet angewandt werden. Man kann feststellen, daß bei dem großen Fortschritt in der Entwicklung der instrumentalen Technik für spektroskopische Methoden, die mit dem Diffraktionsprinzip arbeitenden Methoden heute ihre führende Rolle zu verlieren beginnen. Ein großer Teil der neuesten Kenntnisse über den Bau von festen Stoffen wurde unter anderem durch die Untersuchungen von verschiedenen Absorptionsspektren erworben. Am Beispiel unserer Untersuchungen zeigt sich, daß die röntgenographische Methode nicht imstande ist, Hämatit von Hydrohämatis zu unterscheiden, oder einen kleineren Gehalt von Goethit als  $\approx 3\%$  nachzuweisen. Diese Aufgabe ist dagegen leicht mit Hilfe der IR-Spektroskopie zu lösen. Wir möchten hierzu auf einen Blickpunkt aufmerksam machen.

Obwohl sowohl amorphe als auch kristalline Phasen von Al-Hydroxiden und Al-Oxiden eine Reihe von Analoga in Eisenhydroxiden und Eisenoxiden haben, so existieren doch chemische Verbindungen, die diese Analoga nicht besitzen. Neben den Unterschieden in Trihydroxiden gibt es auch unter den Aluminiumoxidhydraten kein Analogon von Hydrohämätit. Man muß feststellen, daß die Identifizierung von kristallinen Al-Hydroxiden und Al-Oxiden durch IR-Spektroskopie in letzter Zeit gut durch theoretische und experimentelle Untersuchungen unterbaut ist<sup>3-6</sup>. Die Interpretation der IR-Spektren von Eisenhydroxiden und Eisenoxiden dagegen ist Gegenstand unterschiedlicher Ansichten<sup>7, 8</sup>. Das Fehlen von Analoga in beiden Gruppen von Aluminium- und Eisenverbindungen erschwert die Ausnutzung der Abhängigkeit zwischen dem Charakter des Spektrums und der Struktur der Verbindung; hier liegt ein wesentliches Problem vor. Man muß über Standard-Substanzen verfügen, um die IR-Spektren von Hämätit und Hydrohämätit als Modell betrachten zu können. Obwohl die Darstellung von reinem Hämätit keine Schwierigkeiten bereitet, ist doch die Herstellung von reinem Hydrohämätit recht kompliziert. Hydrohämätit wird, wie allgemein bekannt ist, durch hydrothermale Vorgänge dargestellt, doch, wie bereits nachgewiesen wurde<sup>1</sup>, ist diese Phase selbst bei für ihre Entstehung optimalen Bedingungen immer von wenigstens kleinen Mengen von Goethit begleitet, wenn als Ausgangssubstanz reines, amorphes Eisen(III)-hydroxid angewandt wurde.

Auf Grund von Versuchen mit Spuren von vielen Elementen und einer Analyse von Hunderten von IR-Spektren kamen wir zu dem Schluß, daß die sicherste Methode für die Darstellung von goethit-freiem Hydrohämätit die Beimengung von kleinen Mengen von Al-Ionen zu der ursprünglichen Lösung von Fe(III)-Ionen ist. Das bei Anwesenheit von Al<sup>3+</sup>-Spuren erhaltene Präparat von Hydrohämätit, obwohl chemisch nicht rein, ist infolge des Einbaus von Al-Ionen in den angewandten Konzentrationen in das Gitter von Hydrohämätit<sup>2</sup> nach unserer Bezeichnung als „strukturell rein“ aufzufassen.

Die Abb. 3 und 4 zeigen zwei Zusammenstellungen von IR-Spektren von Präparaten, die bei 100 °C und mit verschiedenem Al-Gehalt bei pH 9,0 und pH 11,0, also bei den extremen Wasserstoffionen-konzentrationen des von uns untersuchten Bereichs, erhalten wurden. Die stufenweise Verminderung der Goethitphase durch Zugabe kleinerer Mengen von Al-Ionen ist in beiden Fällen durch Absinken der Deformationsbanden dieser Phase bei 900 cm<sup>-1</sup> und 800 cm<sup>-1</sup> deutlich sichtbar.

Die Eruiierung des Ursprungs der Einsenkung auf dem linken Ast der Deformationsbande des Goethits bei 900 cm<sup>-1</sup> ist so lange erschwert, als die Goethitphase anwesend ist. Die Einsenkung fällt in den Bereich von 960 cm<sup>-1</sup> und ist in Abb. 3 mit Pfeilen angezeigt. Ein paradoxes Phänomen ist, daß das Absinken der Menge der Goethitphase die Interpretation dieser Einsenkung weiter kompliziert. Erst die gänzliche Abwesenheit von Goethit ermöglicht die Feststellung,

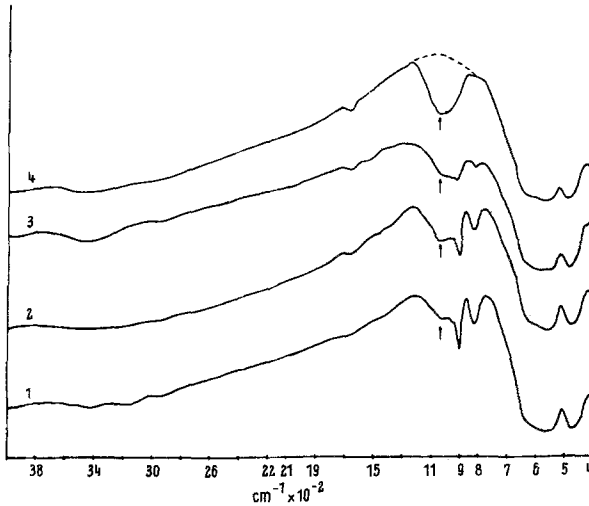


Abb. 3. IR-Spektren von Alterungsprodukten bei pH 9,0: 1  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; 2  $\text{Al}_{0,001}\text{Fe}_{0,999}(\text{OH})_3$ ; 3  $\text{Al}_{0,005}\text{Fe}_{0,995}(\text{OH})_3$ ; 4  $\text{Al}_{0,010}\text{Fe}_{0,990}(\text{OH})_3$  (KBr Preßlinge, UR-20 Zeiss-Gerät)

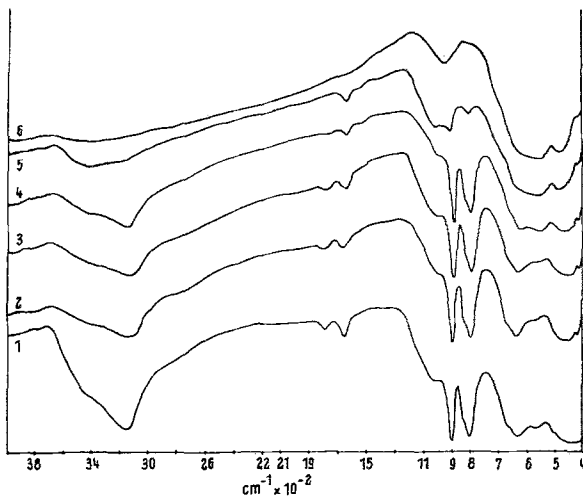


Abb. 4. IR-Spektren von Alterungsprodukten bei pH 11,0: 1  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; 2  $\text{Al}_{0,001}\text{Fe}_{0,999}(\text{OH})_3$ ; 3  $\text{Al}_{0,005}\text{Fe}_{0,995}(\text{OH})_3$ ; 4  $\text{Al}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}(\text{OH})_3$ ; 5  $\text{Al}_{0,02}\text{Fe}_{0,98}(\text{OH})_3$ ; 6  $\text{Al}_{0,03}\text{Fe}_{0,97}(\text{OH})_3$

daß sie den linken Ast der Bande des Hydrohämatis darstellt, deren rechter Ast erst nach Verschwinden der Deformationsbande des Goethits

sich ausbilden kann, welcher vorher durch die Deformationsbande des Goethits überdeckt war. Die Kurve 4 auf Abb. 3 und die Kurve 6 auf Abb. 4 weisen bereits eine vollkommen ausgebildete, durch Hydrohämätit bedingte Bande auf. Man kann also daraus schließen, daß ein Präparat, das analytisch Eisen(III)-oxid und Wasser enthält, das

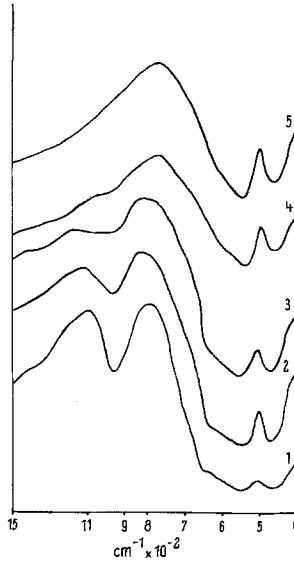


Abb. 5. Ausschnitte aus IR-Spektren des Hydrohämätits, welcher bei pH 9,0 und 100 °C aus  $\text{Al}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}(\text{OH})_3$  erhalten wurde (1); 400 °C (2); 600 °C (3); 1000 °C (4); 1200 °C (5)

röntgenographisch eine Hämatitphase ist und zusätzlich im IR-Spektrum eine Bande bei 960  $\text{cm}^{-1}$  besitzt, als Hydrohämätit aufzufassen ist. Es enthält also Wassermoleküle, die im Gitter des Hämatits festgehalten sind. In diesem Bereich des Spektrums verläuft die Kurve des reinen Hämatits so, wie auf Kurve 4 der Abb. 3 durch eine unterbrochene Linie dargestellt.

Der Hydrohämätit kann von Kristallwasser begleitet sein. In diesem Fall tritt eine zusätzliche Deformationsbande bei 1640  $\text{cm}^{-1}$  auf (z. B. auf der Kurve 4 von Abb. 3).

Ferner stellten wir fest, daß das Spektrum von Hydrohämätit nicht nur die Bande bei 960  $\text{cm}^{-1}$  (in der Regel breit) besitzt, sondern dazu noch eine Bande bei 660–680  $\text{cm}^{-1}$ , welche im Hämatitspektrum



fehlt. Auf Kurve 1 der Abb. 4 ist diese Bande in Form einer Schulter neben der tiefer gelegenen Bande der Goethitphase (bei  $640\text{ cm}^{-1}$ ) deutlich sichtbar.

Zusätzlich ist zu bemerken, daß Hydrohämatische bis zu 0,8 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  pro Molekül  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aufweisen können<sup>9</sup>. Die durch uns erhaltenen Präparate mit Al-Spuren enthalten immer sehr wenig Wasser. So z. B. entfällt im Präparat, welchem die Kurve 4, Abb. 3 entspricht, nur 0,14 Mol auf Wasser, das bei Temperaturen  $< 400\text{ }^\circ\text{C}$  entfernt werden kann und 0,080 Mol auf Wasser, das bei diesem Vorgehen im Gitter festgehalten wird und nicht entfernt werden kann. Das Präparat 6 auf Abb. 4 enthält 0,077 Mol solchen Wassers.

Das Entfernen von Wasser, das im Gitter des Hydrohämatis festgehalten wird, kann bei höheren Temperaturen durch Gewichtsanalyse festgestellt werden. Doch kann man diesen Prozeß nicht auf der DTA-Kurve beobachten oder röntgenographisch nachweisen. Dagegen kann dieser Vorgang sehr gut durch das Absinken der erwähnten Banden bei  $960\text{ cm}^{-1}$  und  $660\text{--}680\text{ cm}^{-1}$  der IR-Spektren verfolgt werden. Auf Abb. 5 werden Abschnitte der IR-Spektren des Präparates  $\text{Al}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}(\text{OH})_3$ , das nach 6stündigem Aufbewahren bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  bei pH 9,0 entstand und das weiter während 10 Stunden bei steigender Temperatur erhitzt wurde, dargestellt. Ein völliger Schwund dieser Absorptionsbanden kann erst bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden, d. h. an der Grenze der thermischen Stabilität des Hämatis, wenn bereits eine Neigung zum Übergang in Magnetit auftritt. Spuren dieser Absorptionsbanden können noch auf dem Spektrum eines bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzten Präparates beobachtet werden (Kurve 4, Abb. 5).

Die oben dargestellten Ergebnisse stellen lediglich die, unseres Erachtens, günstigste Methode für den Erhalt von „strukturell reinem“ Hydrohämatis dar und weisen experimentell den originalen Verlauf des IR-Spektrums nach. Der Ursprung des beobachteten Verlaufs bleibt durch eine Reihe weiterer Untersuchungen zu unterbauen. Dieses Problem ist Gegenstand unseres weiteren Interesses.

### Literatur

- <sup>1</sup> E. Wolska, Mh. Chem. **106**, 905 (1975).
- <sup>2</sup> E. Wolska, Mh. Chem. **107**, 349 (1976).
- <sup>3</sup> M. C. Stegmann, D. Vivien und C. Mazières, Spectrochim. Acta **29 A**, 1653 (1973).
- <sup>4</sup> D. Vivien, M. C. Stegmann und C. Mazières, J. Chim. Phys. **70**, 1502 (1973).
- <sup>5</sup> M. C. Stegmann, D. Vivien und C. Mazières, J. Chim. Phys. **71**, 761 (1974).
- <sup>6</sup> P. Tarte, Spectrochim. Acta **23 A**, 2127 (1967).

- <sup>7</sup> *A. Власов, Г. Лосева, Г. Сакаш, und Л. Солнцева* *Ж. Прикл. Спектр.* **12**, 1130 (1970); *Chem. Abstr.* **73**, 82224 (1970).
- <sup>8</sup> *М. Шокарев, Е. Маргулис, Ф. Вершинина, Л. Бейсекеева, und Л. Савченко* : *Ж. Неорг. Хим.* **17**, 2474 (1972); *Chem. Abstr.* **78**, 50147 (1973).
- <sup>9</sup> *N. S. Kurnakow und E. J. Rode*, *Z. anorg. allg. Chem.* **169**, 57 (1928).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. Emilia Wolska*  
*Institut für Chemie*  
*Adam-Mickiewicz-Universität*  
*ul. Grunwaldzka 6*  
*PL-60780 Poznań*  
*Polen*