

Eine leistungsfähige Synthese von Lepidokrokit (γ -FeOOH) durch Homogenfällung

An Efficient Synthesis of Lepidocrocite (γ -FeOOH) by Homogeneous Precipitation

Günther Engel und Uwe Hilsenbek

Fakultät Chemie, Hochschule Aalen – Technik und Wirtschaft, Postfach 1728, D-73428 Aalen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Engel.
Fax: +49(0)7361-576250. E-mail: guenther.engel@htw-aalen.de

Z. Naturforsch. **61b**, 342 – 345 (2006);
eingegangen am 18. Januar 2006

Well crystallized lepidocrocite (γ -FeOOH) with high phase purity can be prepared by precipitation from homogeneous solution. FeCl_2 is oxidized with NaClO_3 while heating the common solution slowly from 20 to 75 °C. Due to the buffer pyridine/HCl the pH-value changes only from 6.3 to 5.3. The product with the specific surface of about 16 m²/g has been characterized by several methods, especially by thermal analysis.

Key words: Lepidocrocite, FeOOH (γ), Iron Oxide Hydroxide, Synthesis, Homogeneous Precipitation

Einleitung

Den Oxiden und Oxidhydroxiden des Eisens kommt in der Natur wie auch im chemisch-technischen Bereich (Pigmente, Katalysatoren, Adsorptionsmittel) eine große Bedeutung zu, s. z. B. die Angaben bei Cornell und Schwertmann [1a] oder Weckler und Lutz [2]. Außer den besonders wichtigen Oxidhydroxiden α -FeOOH (Goethit) und γ -FeOOH (Lepidokrokit) sind noch die Modifikationen β (Akaganéit) sowie δ (Feroxyhit) bekannt [1b]. Goethit ist thermodynamisch stabiler als Lepidokrokit [3], doch sind für die Bildung dieser Phasen sehr oft kinetische Einflüsse maßgebend. Die Synthese des Goethits kann von Lösungen des Fe^{3+} oder Fe^{2+} ausgehen, Lepidokrokit wird aus-

* Wir untersuchen z. Zt., in wie fern die Oxidation in homogener Lösung auch für die Synthese anderer Oxidhydroxide des Eisens in Frage kommt.

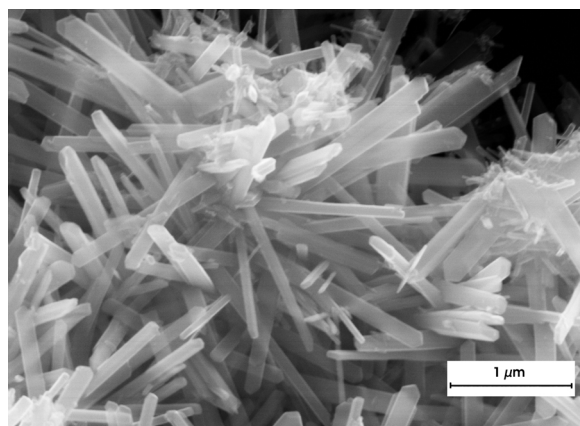


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Lepidokrokit **1**.

schließlich über Fe^{2+} dargestellt. Für die Oxidation von Fe^{2+} wird meist O_2 bzw. Luft benutzt [4a, 5], s. aber auch [6–8] für γ -FeOOH. Hierbei hängen die Art des Produktes sowie dessen Eigenschaften (Kristallinität, Teilchengröße und -form) sehr stark von verschiedenen Bedingungen ab, insbesondere von der Konzentration der Lösung, dem begleitendem Anion, dem pH-Wert, der Geschwindigkeit der Oxidation und der Temperatur [4a, 9, 10]. Diese zahlreichen Parameter führen dazu, dass die Ergebnisse der Synthesen gerade für γ -FeOOH nicht selten schlecht reproduzierbar sind [2, 9]. Eine der gängigen Vorschriften für die Darstellung von γ -FeOOH, die von Glemser [7, 8], liefert jedenfalls nur ein sehr feinteiliges Produkt.

Wir stellen in der vorliegenden Arbeit ein relativ einfaches und zuverlässiges Verfahren für die Synthese von Lepidokrokit (**1**) im Labormaßstab vor, das ein recht grobteiliges, gut kristallines Produkt liefert [11]. Die Darstellung erfolgt durch Oxidation von FeCl_2 mit NaClO_3 , wobei das Puffersystem Pyridin/Pyridiniumchlorid angewandt wird. Das Oxidhydroxid entsteht nach dem Prinzip der Fällung aus gemeinsamer, homogener *Lösung* (Homogenfällung) [12] und nicht durch Oxidation von vorher partiell [4, 5] bzw. vollständig [7, 8] *ausgefälltem* $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Ebenso erübrigen sich Maßnahmen zum Konstanthalten des pH-Wertes wie sie bei [4, 5] vorgenommen werden*.

Eine andere Synthese durch Homogenfällung ist die von Hahn und Hertrich [6], wobei Iodat in Kombination mit Thiosulfat als Oxidationsmittel eingesetzt

wird. Dieses Verfahren liefert jedoch ein Produkt, das ziemlich feinteilig [13] sowie Schwefel- und Iod-haltig ist [7].

Experimenteller Teil

Synthesevorschrift für Lepidokrokit (1)

Bei der Darstellung ist kein strikter Ausschluss von Luft erforderlich. Die Lösung von 11.93 g (60.0 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (das nur wenig oxidiert sein darf) in 500 ml dest. Wasser wird mit 5 ml verd. HCl (2 mol/l) sowie 1 g feinem Eisenpulver versetzt, 5–10 min im geschlossenen Kolben geschüttelt und dann rasch über ein Faltenfilter in einen 1-l-Erlenmeyerkolben eingebracht. Danach setzt man über einen Tropftrichter mit Druckausgleich das Gemisch aus 25 ml (310 mmol) Pyridin, weiteren 5 ml verd. HCl und 20 ml Wasser unter Rühren (langer Magnetstab) zu. Durch diesen Zusatz wird die vorher farblose Lösung deutlich gelb. Anschließend erwärmt man über einem Wasserbad, ausgehend von ca. 20 °C, langsam und einigermaßen gleichmäßig (Leistung der Heizplatte in Intervallen erhöhen), so dass das Bad nach 2 h die Temperatur von 80 °C erreicht, wobei man dauernd rührt und der Ausdehnung der Gasatmosphäre Rechnung trägt (Stöpsel des Tropftrichters nicht völlig dicht gesetzt). Ab Beginn des Aufheizens lässt man im Verlaufe von etwa 50 min die Lösung von 1.30 g NaClO_3 (12.2 mmol, Überschuss von 22 %) in 50 ml Wasser zutropfen. Die Fällung setzt ab einer Innentemperatur von 40 °C stark ein; das vorher zu beobachtende Dunkelwerden bzw. die beginnende Trübung der Lösung kennzeichnen das Stadium der Keimbildung. Falls am Ende der Aufheizzeit noch restliches Fe^{2+} vorliegt (Rotfärbung einer Probe mit *o*-Phenanthrolin), so rührt man weiter bei 80 °C (ca. 30 min). Zum Schluss filtriert man die heiße Suspension über eine G4-Glasfritte und wäscht 6 mal mit heißem Wasser, wobei man die beiden letzten Male den Bodenkörper in der Fritte aufwirbelt. Der hierbei durchlaufende, geringfügige Feinanteil wird verworfen. Man trocknet zuerst mehrere Stunden bei 80 °C, dann bei 130 °C. Die Ausbeute ist mit etwa 5.0 g (94 %) nahezu quantitativ.

Alternativ kann man mit ähnlichem Resultat auch so vorgehen, dass man die Chlorat-Lösung schon vor dem Aufheizen im Laufe von 40 min vollständig zufügt und dann wie beschrieben verfährt. Das Dunkelwerden und die Trübung der Lösung sowie eine (geringe) Abnahme des pH-Wertes zeigen, dass die Reaktion langsam auch bei Raumtemperatur stattfindet.

Die Konzentration an Fe^{2+} kann von 0.1 auf 0.2 mol/l erhöht werden, wobei aber bei der oberen Grenze eine Tendenz zu schlechter kristallinem, gelegentlich stärker Goethit-haltigem Produkt festzustellen ist, in Übereinstimmung mit [10]. Man erreicht jedoch bei der höheren Konzentration durch den Zusatz von Keimen (0.2 g eines wohlkristallisierten Präparates) eine eindeutige Verbesserung.

Instrumentelle Methoden

Röntgenographische Untersuchung: Zählrohrdiffraktometer MZ III, Seifert, $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung. Einige Proben wurden zusätzlich mit dem θ - θ -Reflexionsdiffraktometer der Fa. Stoe mittels $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung gemessen und mit Untergrundkorrektur und Herausrechnen der α_2 -Komponente ausgewertet.

FTIR-Spektren: Spectrum One, Perkin Elmer, Direct Inlet (Reflexion).

RFA (Cl-Bestimmung): Philips PW 1540, Mikro 1130, Cr-Röhre, Aufstockverfahren (Zusatz von NaCl zur wässrigen Suspension, Eindunsten).

Rasterelektronenmikroskop Gemini 1525, Carl Zeiss, EHT 20000 kV, Sekundärelektronenbild (Inlens-Detektor).

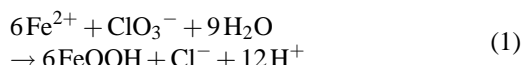
Spezifische Oberfläche nach BET: Areameter, Ströhlein, Adsorption von N_2 .

Magnetische Suszeptibilitätswaage MSB-1, Johnson Matthey (Kompensationsgerät nach D.F. Evans).

Thermische Analyse: TA 3000, Mettler-Toledo, bei DSC strömende Luft mit 10 K/min, Aluminium-Tiegel mit gelochtem Deckel.

Diskussion und Charakterisierung des Produktes

Die Bildung von **1** verläuft nach Gl. (1):



Unter Berücksichtigung des Zusatzes von 20 mmol HCl errechnet man für das Puffersystem py/pyH⁺ (py: Pyridin) mit $\text{pK}_s = 5.24$ [14a] für den Beginn der Reaktion den pH-Wert 6.40 und für das Ende 5.32. Der am Beginn mit 6.3 gemessene Wert ist nur wenig niedriger als der berechnete, ein Indiz dafür, dass Pyridin in der Lösung überwiegend frei vorliegt und nicht im Komplex $[\text{Fe}(\text{py})_4]^{2+}$ gebunden. Somit lässt der Einsatz von festem $[\text{Fe}(\text{py})_4]\text{Cl}_2$, das aus überschüssigem Pyridin hergestellt werden muss [15], keinen wesentlichen Vorteil erkennen.

Tatsächlich ergibt sich mit den Stabilitätskonstanten K_1 bzw. K_2 [14a] für $\text{Fe}(\text{py})^{2+}$ und $\text{Fe}(\text{py})_2^{2+}$ (5.0 bzw. 1.6 l/mol) und den vorliegenden Ausgangskonzentrationen, dass 47 % des Fe^{II} als Monopyridinkomplex, 28 % als Dipyridinkomplex und somit 25 % als Aquakation vorliegen sollten. FeOH^+ bei $\text{pH} < 6.5$ und FeCl^+ sind zu vernachlässigen ($K_1 = 10^{4.5}$ bzw. < 0.5 l/mol [14b, 16]).

1 stellt ein orangebraunes Pulver dar. Die titrimetrische Bestimmung des ausschließlich dreiwertig vorliegenden Eisens bestätigte die Zusammensetzung.

zung unter Berücksichtigung des zusätzlich adsorbierten Wassers, s. unten. Mittels RFA wurden Cl-Gehalte um 0.06 % gefunden. Die spezifische Oberfläche beträgt rund $16 \text{ m}^2/\text{g}$. Im Elektronenmikroskop sieht man (Abb. 1) die üblichen lattenförmigen Kristalle [1c, 4b, 17] von gut ausgebildetem, aus Monodomänen bestehenden **1** (die Längsrichtung entspricht in der Aufstellung $Cmcm/Cmc2_1$ der kristallographischen *a*-Achse). Die Länge der Kristallite liegt in der Größenordnung von $1\text{--}1.5 \text{ }\mu\text{m}$, die Breite beträgt $0.1\text{--}0.2 \text{ }\mu\text{m}$, für die Dicke ergab sich aus der Verbreiterung des Röntgenreflexes 020 nach der Scherrer-Formel ein Wert im Bereich von $0.05 \text{ }\mu\text{m}$. Die „Latten“, auf oder zwischen denen sich auch noch kleinere Partikel befinden, sind zu sphärischen Agglomeraten vereinigt, deren Durchmesser im Bereich von $0.03 \text{ }\mu\text{m}$ liegt. Das Röntgenbeugungsdiagramm sowie die gemittelten Gitterkonstanten $a = 3.070(1)$, $b = 12.526(3)$, $c = 3.872(1) \text{ }\text{\AA}$ stimmen sehr gut mit neueren Literaturangaben überein, s. z. B. [18, 19], ebenso das IR-Spektrum [2, 4a]. Der Gehalt an Goethit liegt schätzungsweise bei $0.1\text{--}0.3 \text{ }\%$. Er kann mit etwa gleicher Empfindlichkeit sowohl in den untergrundarmen Diagrammen des Stoe-Diffraktometers (s. oben) wie auch in den FTIR-Spektren (Bande bei 893 cm^{-1}) gerade noch nachgewiesen werden. Für die magnetische Suszeptibilität fanden wir $6.31 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$, vergl. mit der Zahl $6.16 \cdot 10^{-7}$ [20].

Thermogravimetrisch wurde durch Aufheizen bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ in den vorher bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ getrockneten Proben ein H_2O -Gehalt von etwa $11.5 \text{ }\%$ ermittelt; für die stöchiometrische Zusammensetzung FeOOH gilt $10.14 \text{ }\%$. Die feste Adsorption überschüssigen Wassers an der Oberfläche von synthetischem **1**, die sich auch auf das bei der Zersetzung gebildete $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ausdehnt, ist eine bekannte Tatsache [17, 19, 21, 22]. Bei der DSC-Untersuchung lieferte die endotherme Dehydratation zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ folgende Mittelwerte:

Onset-Temperatur $235 \text{ }^\circ\text{C}$, Peak-Maximum $300 \text{ }^\circ\text{C}$, Halbwertsbreite 28 K , Zersetzungswärme 290 J/g ($25.8 \text{ kJ/mol FeOOH}$). Eines unserer Muster, das durch Oxidation mit *Bromat* [23] erhalten wurde und eine spezifische Oberfläche von $69 \text{ m}^2/\text{g}$ aufwies, zeigte dagegen die entsprechenden Werte $222 \text{ }^\circ\text{C}$, $282 \text{ }^\circ\text{C}$, 34 K , 220 J/g , vergl. auch mit [2] sowie [22]. Im Falle von Produkten mit größerer Oberfläche und geringerer Kristallinität beobachtet man allgemein bei dieser Dehydratation niedrigere Reaktionstemperaturen, eine stärkere Peakverbreiterung und eine niedrigere Zersetzungsenthalpie.

Die exotherme Umwandlung des entstandenen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zur α -Modifikation beginnt bei $390\text{--}410 \text{ }^\circ\text{C}$, das Maximum liegt bei $460\text{--}490 \text{ }^\circ\text{C}$, die Umwandlungswärme beträgt etwa -130 J/g FeOOH als Ausgangsprodukt bzw. $-23.1 \text{ kJ/mol Fe}_2\text{O}_3$. Nach der *isothermen* Zersetzung (15 h) einer Probe von **1** (spezifische Oberfläche $17 \text{ m}^2/\text{g}$) bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ lag ein oberflächenreiches $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit $37 \text{ m}^2/\text{g}$ vor, nach weiterer isothermer Behandlung bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ bereits gesintertes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Dieser Verlauf entspricht dem von Giovanoli und Brüttsch beobachteten [5, 17], trotz ihrer durchaus andersartigen Bedingungen (Vakuum, dadurch schon bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhebliche Zersetzung).

Dank

Frau C. Constantinescu und Frau G. Beirle, Hochschule für Technik und Wirtschaft Aalen, danken wir sehr für die sorgfältige Durchführung der zahlreichen Versuche zur Optimierung der Synthesebedingungen, ebenso Herrn Prof. Dr. B. Hader für die REM-Aufnahmen sowie Herrn Dr. E. Stoyanov für die FTIR-Spektren. Frau Dipl. Min. C. Pöpsel (DaimlerChrysler AG, Forschungszentrum Ulm) sind wir für die ausführliche Untersuchung einer Anzahl von Proben mit dem Stoe-Diffraktometer sehr verbunden. Danken möchten wir auch Herrn Prof. Dr. H. P. Beck (Universität des Saarlandes) sowie Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz (Universität Siegen) für nützliche Hinweise.

- [1] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (2003). a) S. 1–2 u. S. 509–524; b) S. 2–7; c) S. 76, Abb. 4.14 a.
- [2] B. Weckler, H. D. Lutz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **35**, 531 (1998).
- [3] J. Majzlan, K.-D. Grevel, A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **58**, 855 (2003).
- [4] U. Schwertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (2000). a) S. 93–97; b) S. 49, Abb. 3.11.

- [5] R. Giovanoli, R. Brüttsch, *Chimia* **28**, 188 (1974).
- [6] F. L. Hahn, M. Hertrich, *Ber. Dtschen Chem. Ges.* **26**, 1729 (1923).
- [7] O. Glemser, *Ber. Dtschen. Chem. Ges.* **71**, 158 (1938).
- [8] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. III, S. 1648, Enke, Stuttgart (1982).
- [9] U. Schwertmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **298**, 337 (1959).

- [10] Sh. Hamada, K. Kuma, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 3695 (1976).
- [11] U. Hilsenbek, Diplomarbeit, Fakultät Chemie, Hochschule Aalen (1994).
- [12] P. S. F. Cartwright, E. J. Newman, D. W. Wilson, Analyst **92**, 663 (1967).
- [13] R. Frick, W. Zerweck, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **43**, 52 (1937).
- [14] A. E. Martell, R. M. Smith (Herausg.), Critical Stability Constants, Plenum Press, New York, London a) Bd. 5, S. 219 (1982); b) Bd. 4, S. 5 (1976).
- [15] O. Bauditsch, W. H. Hartung, Inorg. Synth. **1**, 184 (1939).
- [16] H. N. Po, N. Sutin, Inorg. Chem. **7**, 621 (1968).
- [17] R. Giovanoli, R. Brütsch, Thermochim. Acta **13**, 15 (1975).
- [18] PDF (The Powder Diffraction File), Diagramm Nr. 44-1415, International Centre for Diffraction Data, Newton Square PA (1998).
- [19] J. Majzlan, B. E. Lang, R. Stevens, A. Navrotsky, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates, Am. Mineral. **58**, 846 (2003).
- [20] A. U. Gehring, A. M. Hofmeister, Clays Clay Minerals **42**, 409 (1994).
- [21] P. Keller, N. Jb. Miner. Mh. 115 (1976).
- [22] J. Šubrt, F. Hanousek, V. Zapletal, J. Lipka, M. Hucl, J. Thermal Anal. **20**, 61 (1981).
- [23] Bromat wirkt wesentlich schneller oxidierend als Chlorat. Beim Aufheizen des Ansatzes war die Oxidation schon bei 50 °C beendet, bei Raumtemperatur nach 15 h. Die Produkte wiesen eine spezifische Oberfläche von 69 bzw. 160 m²/g auf, waren erheblich weniger kristallin (im zweiten Falle waren die Röntgenreflexe kaum erkennbar) und zeigten eine entsprechend niedrigere Zersetzungstemperatur und -wärme bei der Dehydratation sowie einen höheren Gehalt an adsorbiertem Wasser (Gesamt-H₂O für die zweite Probe: 14.7 %), dessen Abgabe einen zunehmend deutlichen endothermen DSC-Effekt bei 100 °C bewirkt.