

**288. Robert Fricke, Franz Blaschke und Camillo Schmitt: Untersuchungen über die Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften polymorpher Verbindungen von der Krystallart, II. EisenIII-hydroxyde<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 11. Juli 1938.)

Vor einiger Zeit berichteten wir kurz über Versuche zur Feststellung chemischer Unterschiede zwischen verschiedenen krystallisierten Modifikationen des Aluminiumhydroxydes<sup>2)</sup>. Da es sich hier nur um eine Prüfung von Oberflächenreaktionen handeln konnte, die Oberflächen der betreffenden Präparate aber in einem zunächst unbekannten Grade verschieden waren, so bestimmten wir für die einzelnen Präparate das Verhältnis der Adsorptionsgrößen zweier Adsorbenda im Adsorptionsgleichgewicht unter vergleichbaren Bedingungen.

Untersucht wurden die drei Krystallarten Böhmit ( $\text{AlOOH}$ ), Bayerit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) und Hydrargillit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )<sup>3)</sup> bezüglich ihrer Adsorptionskraft gegenüber KOH einerseits und gegenüber Phosphorsäure andererseits, und zwar in einer Versuchsreihe nach Schütteln mit jeweils den gleichen Mengen bestimmt konzentrierter Lösungen von KOH bzw. Phosphorsäure und in einer anderen Versuchsreihe nach Schütteln mit einer bestimmten Menge jeweils der gleichen Lösung von sekundärem Kaliumphosphat. In letzterem Falle handelte es sich also um „hydrolytische Adsorption“.

Die Versuche ergaben einen starken Anstieg des Verhältnisses des adsorbierten KOH zu der adsorbierten Phosphorsäure in der oben angegebenen Reihenfolge, die gleichzeitig die Reihenfolge steigender Stabilität unter Normalbedingungen ist<sup>4)</sup>. In dieser Richtung nimmt also der saure Charakter der Hydroxyde zu, der alkalische ab, was mit früheren Versuchen von G. F. Hüttig u. A. Peter<sup>5)</sup> betr. Adsorption von sauren und basischen Farbstoffen in Übereinstimmung steht.

Im Verlauf weiterer Untersuchungen beschäftigten wir uns dann ganz entsprechend mit der chemischen Adsorptionsspezifität von  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$  und verschieden aktiven, aus  $\alpha\text{-FeOOH}$  gewonnenen  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparaten (zu letzteren vergl. die anschließende XXX. Mitteil. über aktive Stoffe).

**1) Herstellung und Eigenschaften der Präparate.**

Für alle Manipulationen wurden nur Gefäße aus Jenaer Geräteglas verwandt.

1) Dieses  $\alpha\text{-FeOOH}$  (Goethit) gewannen wir aus einem nach R. Fricke u. P. Ackermann<sup>6)</sup> hergestellten amorphen EisenIII-oxydhydrat mit der ebenfalls in unserem Laboratorium ausgearbeiteten Methode A von O. Glemser<sup>7)</sup> (Einleiten von  $100^\circ$  warmem Wasserdampf in eine vorher

<sup>1)</sup> LI. Mitteil. von R. Fricke u. Mitarb. über Hydroxyde und Oxydhydrate; L. Mitteil.: O. Glemser, Ztschr. Elektrochem. **44**, 341 [1938].

<sup>2)</sup> R. Fricke u. E. v. Rennenkampff, Naturwiss. **24**, 762 [1936].

<sup>3)</sup> R. Fricke u. G. F. Hüttig, „Hydroxyde und Oxydhydrate“, Akad. Verlags-Ges. Leipzig, 1937, S. 59 ff.

<sup>4)</sup> R. Fricke, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **175**, 249 [1928]; L. Havestadt u. R. Fricke, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **188**, 379 [1930]; R. Fricke u. H. Severin, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **205**, 287 [1932]; R. Fricke u. G. F. Hüttig, l. c.

<sup>5)</sup> Kolloid-Ztschr. **54**, 140 [1931].

<sup>6)</sup> Ztschr. Elektrochem. **40**, 630 [1934].

<sup>7)</sup> B. **70**, 2117 [1937].

bei Zimmertemperatur 3—4 Stdn. gealterte Aufschwemmung des amorphen Hydroxydes in 2-n. KOH). Das Präparat wurde durch Dekantieren und Zentrifugieren bis zur Cl'-freiheit gereinigt, anschließend 3½ Tage bei 60° getrocknet, dann zerrieben und durch ein Messingsieb von 0.15 mm Maschenweite gegeben. Bezeichnung des Präparates G 60.

Das rein gelbe Präparat wurde röntgenographisch identifiziert. Die Interferenzlinien waren merklich verbreitert.  $\text{NO}_3'$ , Cl' und  $\text{SO}_4''$  ließen sich im Präparat nicht nachweisen ( $\text{NO}_3$ -Nachweis mit  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  nach Entfärbung mit Phosphorsäure). Glühverlust (1100°): 13.39% (theoret. 10.14%).

Nach Auflösen in Schwefelsäure und Entfärbung mit Phosphorsäure unter Luftausschluß (Contat-Göckel-Ventil, aufgesetzt mit phosphorsäure-„gefettetem“ Schliff) verbrauchte die Substanz Permanganat entsprechend einem Gehalt von 0.17%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Doch ergab die gleiche Lösung mit Ferricyankalium keine Bläue, so daß der Permanganatverbrauch sicher auf der Anwesenheit einer Spur organischer Substanz beruhte. Zu all diesen Titrationen wurde ein evtl. „Nullverbrauch“ an Permanganat durch Titrationen festgestellt, welche in allen Teilen ganz entsprechend, nur ohne das betr. Eisenpräparat durchgeführt wurden.

2) Ein weiteres Präparat von  $\alpha$ -FeOOH wurde nach der Methode B von O. Glemser hergestellt<sup>7)</sup> (Aufoxydation von  $\text{FeSO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in gelinder Wärme und Behandeln des ausgewaschenen Niederschlages mit auf 170° überhitztem Wasserdampf). Das Präparat wurde durch mehrmaliges gründliches Aufkochen mit einer Lösung von 150—200 g Ammonnitrat + 30—50 ccm konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung pro 1 l Wasser und jedesmal anschließendes gründliches Auswaschen mit heißer ammoniakalischer Ammonnitratlösung vom  $\text{SO}_4''$  befreit. Nach der Entfernung des  $\text{SO}_4''$  wurden die Nitrat-Ionen mit heißem, etwas  $\text{NH}_3$ -haltigem Wasser entfernt. Trocknung bei 60°.

In einer Auflösung des Präparates in Salzsäure waren  $\text{SO}_4''$  mit  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{NO}_3'$  (wie oben) nicht mehr nachweisbar.

Das Röntgendiagramm war das des  $\alpha$ -FeOOH. Die Interferenzen waren etwas stärker verbreitert als bei G 60. Glühverlust 17.15%. Der Permanganatverbrauch entsprach einem (fiktiven; vergl. oben) Gehalt von 0.29%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Präparatbezeichnung: G 60 II.

3)  $\gamma$ -FeOOH (Rubinglimmer). Dieses Präparat wurde nach der Urotropinmethode von O. Glemser hergestellt<sup>8)</sup>, zu deren Beschreibung hier nachgetragen sei, daß die Erwärmung der Reaktionslösung auf 60° auf dem Wasserbade vorgenommen wird. Nach Reinigung bis zur Cl'-freiheit (bei Vornahme von Proben mit kleineren Mengen) durch vielmaliges Abschleudern mit aqua dest. in der Trommelzentrifuge (Trommel aus VIIA-Stahl) wurde durch eine Glasfilternutsche (2G3) abgesaugt, 4½ Tage bei 60° getrocknet und abgesiebt wie oben.

Präparatbezeichnung: R 60. Es lieferte die Röntgeninterferenzen des  $\gamma$ -FeOOH mit den üblichen Verbreiterungen<sup>9)</sup>. Cl' war nach Auflösen größerer Mengen (~2 g) in dem Präparat gerade eben noch nachweisbar. Eine Kohlenstoffbestimmung durch nasse Verbrennung nach Särnström-Corleis ergab einen C-Gehalt von 0.07%. Glühverlust: 14.49%. Permanganatverbrauch (vergl. oben) entsprechend einem fiktiven Gehalt von 0.457%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Reaktion mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (vergl. oben) negativ.

<sup>8)</sup> B. 71, 158 [1938].

<sup>9)</sup> vergl. hierzu R. Fricke u. W. Zerrweck, Ztschr. Elektrochem. 43, 52 [1937].

4) Ein weiteres Präparat von  $\gamma$ -FeOOH wurde nach der gleichen Methode gewonnen. Glühverlust: 15.70%. Permanganatverbrauch entsprechend einem fiktiven Gehalt von 0.46%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Präparatbezeichnung: R 60 II.

## II) Ausführung der Adsorptionsversuche.

Die Adsorptionsversuche wurden mit verschiedenen konzentrierten Lösungen von tertiärem Kaliumphosphat (E. Merck, puriss.) durchgeführt.

Die Stammlösung für die Versuche mit Präparat 1) und 3) enthielt pro 10 ccm 0.3538 g K und 0.27185 g  $\text{PO}_4$ , was einem 5.23-proz. Überschuß an KOH über die Zusammensetzung des  $\text{K}_3\text{PO}_4$  hinaus entspricht.

Die sorgfältige Einstellung der Lösung geschah, was  $\text{PO}_4$  anbelangt, nach der Methode von L. Schmitz (Wägung als  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), die Kaliumbestimmung geschah mit Biilmanns Reagens<sup>10)</sup>.

Für die Adsorptionsversuche mit den Präparaten 1) und 3) wurden 4 verschieden konzentrierte Lösungen verwandt, die durch Verdünnen von 15, 20, 25 bzw. 30 ccm der soeben beschriebenen Ausgangslösung auf 100 ccm erhalten waren.

Es enthielten damit, in je 2 ccm, Lösung I: 0.010614 g K und 0.0081555 g  $\text{PO}_4$ , Lösung II: 0.014152 g K und 0.010874 g  $\text{PO}_4$ , Lösung III: 0.017688 g K und 0.013593 g  $\text{PO}_4$ , Lösung IV: 0.021223 g K und 0.016311 g  $\text{PO}_4$ .

Die Adsorptionsversuche mit den Präparaten 2) und 4) wurden nur mit einer Lösung (Lösung IIa) durchgeführt. Diese war ganz analog eingestellt wie die Ausgangslösung zu den anderen Versuchen und enthielt pro 2 ccm 0.014381 g K und 0.011698 g  $\text{PO}_4$ . Sie hatte damit praktisch die  $\text{K}_3\text{PO}_4$  entsprechende Zusammensetzung und lag der Lösung II nahe.

Die verwendeten Konzentrationen waren vorher als günstig ausprobiert worden. Bei weiterer Herabsetzung der Konzentration verblieb in der Lösung zu wenig Phosphorsäure, vor allem bei R 60 (und G 240 sowie G II 240, vergl. die nachfolgende Mitteil.) als Adsorbens, und bei weiterer Steigerung der Konzentration wurde die durch Adsorption aus der Lösung herausgenommene prozentuale Menge KOH für die höher erhitzten Oxyde (vergl. die nachfolgende Arbeit) zu klein.

Stets wurden je 5 g Substanz mit je 20 ccm der betr. Lösung in einem Röhrchen aus Jenaer Geräteglas 24 Stdn. lang geschüttelt. Die Röhrchen waren mit ungefetteten Schliffhauben verschlossen. Nach dem Schütteln wurden die Bodenkörper durch Zentrifugieren von den Lösungen getrennt. In den Lösungen wurden dann K und  $\text{PO}_4$  bestimmt. Die Arbeitstemperaturen betrugen 18–20°.

## III) Die Analysen.

Die Bestimmungen von K und  $\text{PO}_4$  wurden nach Methoden vorgenommen, deren Originalbeschreibungen in den Chemikern weniger zugänglichen Zeitschriften veröffentlicht worden sind. Sie seien deshalb etwas genauer geschildert.

Die Kaliumbestimmungen<sup>10)</sup>: Bereit gehalten wurde eine filtrierte Lösung von 50 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 100 ccm Wasser + 25 ccm Eisessig einerseits und von 240 g  $\text{NaNO}_2$  + 360 ccm Wasser andererseits. Die Lösungen

<sup>10)</sup> F. Alten, H. Weiland u. B. Kurmies, Ztschr. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde [A] **32**, 171 [1932]; Ch. Cimerman u. C. J. Rzymowska, Mikrochemie **20**, 129 [1936].

wurden getrennt aufbewahrt. Vor dem Gebrauch wurde 1 Teil der ersten mit 3 Teilen der zweiten Lösung gemischt und durch die Mischung so lange Luft hindurchgesaugt, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen (8—10 Std.). Nach 12-stdg. Stehenlassen im Eisschrank wurde die Lösung durch ein Blaubandfilter filtriert. Diese Lösung wurde als Fällungsreagens benutzt. Bei Aufbewahrung im Eisschrank war sie etwa 1 Woche haltbar.

Zur Analyse wurden 2 ccm der zu untersuchenden Lösung in einem vorher auf der Mikrowaage tarierten kleinen Platintiegel mit 1 ccm 10-proz. Essigsäure angesäuert und danach mit 5 ccm des oben genannten Reagenzes versetzt (nach jeder Zugabe Umrühren mit einem dünnen Glasstäbchen). Anschließend blieb die Lösung zur Erreichung einer vollständigen Fällung 12 Std. im Eisschrank. Danach wurde die Mutterlauge mittels eines tarierten Platinsaugstäbchens (mit Platin-Neubauer-Filter) abgesaugt. Darauf wurde nacheinander mit je 3 ccm der unten genannten Waschflüssigkeiten versetzt, jedesmal mit dem Saugstäbchen kräftig umgerührt und abgesaugt. Die Waschmittel waren in der Reihenfolge ihrer Anwendung folgende: 1) 10-proz. Essigsäure, 2) 75-proz. Äthylalkohol mit einem Gehalt von 2% Eisessig, 3) 96-proz. Äthylalkohol, 4) peroxydfreier, trockner Äthyläther.

Anschließend wurde der Tiegel mit Niederschlag und Saugstäbchen 1 Stde. im Trockenschrank zwischen 105 und 110° getrocknet und nach Abkühlung im Exsiccator auf der Mikrowaage gewogen. Die Niederschläge waren nicht hygroskopisch.

Von der geschilderten Versuchsmethodik wurde bei den beiden konzentriertesten der oben angegebenen Versuchslösungen (Lsg. III u. IV) nur insofern abgewichen, als dort wegen des höheren Kaliumgehaltes der Lösungen nur 1 ccm Lösung bei gleichem Essigsäurezusatz usw. zur Verwendung gelangte. Im Verhältnis zum Alkali zu geringe Essigsäurezugabe brachte nämlich die Gefahr mit sich, daß etwas von dem Kaliumniederschlag kolloidal durchs Filter ging.

Die vorkommenden Gewichtsmengen der Niederschläge lagen zwischen etwa 30 und 90 mg.

Der mit Hilfe von KCl-Lösungen bekannten Gehaltes festgestellte Umrechnungsfaktor des mit der geschilderten Methode gewonnenen Niederschlages auf K betrug 0.1473. Für eine gute Konstanz dieses Faktors ist aber genaue Einhaltung aller Einzelheiten des Arbeitsganges erforderlich. Wir arbeiteten mit einer maximalen Schwankungsbreite von  $0.4\% \pm$  und einer normalen von  $0.2\% \pm$ .

Die Bestimmung der Phosphorsäure in den Adsorptionsgleichgewichtslösungen wurde nach einer von M. v. Wrangell<sup>11)</sup> ausgearbeiteten colorimetrischen Mikromethode durchgeführt. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß eine an Schwefelsäure 0.1—0.5-n., aber an Mo sehr verdünnte Ammonmolybdatlösung durch eine sehr verdünnte SnCl<sub>2</sub>-Lösung nur bei Anwesenheit von Phosphorsäure zu Molybdänblau reduziert wird, und zwar um so stärker, je mehr Phosphorsäure zugegen ist. Der Anwendungsbereich der Methode liegt zwischen 0.1 und 0.01 mg PO<sub>4</sub> in 50 ccm. Die zu untersuchenden Lösungen waren also je nachdem entsprechend zu verdünnen. Da die Proportionalität zwischen PO<sub>4</sub>-Gehalt und Blaufärbung keine vollkommene ist, wurde für die Endbestimmungen der betr. PO<sub>4</sub>-Konzentrationen

<sup>11)</sup> Landwirtsch. Jahrb. 63, 669 [1926].

stets eine Vergleichslösung verwandt, deren Gehalt nahe an derjenigen der zu untersuchenden Lösung lag.

Als Colorimeter diente das Leitz-Colorimeter nach Duboscq. Die Genauigkeit der Einstellung war bei den konzentrierteren Lösungen etwas schlechter als bei den verdünnteren. Doch gelang es in allen Fällen, unter einer Fehlergrenze von  $1\% \pm$  zu bleiben.

Als Molybdatlösung diente eine Mischung von gleichen Volumteilen reiner konz. Schwefelsäure und einer 10-proz. Lösung von  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Die Mischung wurde in einer braunen Flasche aufbewahrt.

Die  $\text{SnCl}_2$ -Lösung wurde jedesmal frisch hergestellt, und zwar durch Auflösen von 0.5 g Zinnfolie in 10 ccm konz. Salzsäure in der Wärme, Auffüllen der Lösung mit aqua dest. auf 40 ccm und Abgießen vom Ungelösten.

Für die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung wurden von der zu untersuchenden Adsorptionslösung 2 ccm auf 250 ccm verdünnt. Von dieser verdünnten Lösung wurden 2 ccm in ein 50 ccm-Meßkölbchen gegeben und auf  $\sim 45$  ccm verdünnt. Aus geeichten Mikrobüretten wurden nun 0.8 ccm Molybdatlösung und nach gutem Durchschütteln 0.5 ccm  $\text{SnCl}_2$ -Lösung zugesetzt. Dann wurde mit aqua dest. auf 50 ccm aufgefüllt und nach 10 Min. mit der Colorimetrierung begonnen.

Gleichzeitig mit der zu untersuchenden Lösung wurden unter genau denselben Bedingungen 6–12 Vergleichslösungen bekannten Gehaltes hergestellt. Diese enthielten an  $\text{PO}_4$  einfache ganze Vielfache von 0.010874 mg pro 50 ccm. Als definitive Vergleichslösungen wurden von diesen diejenigen benutzt, welche der Konzentration der zu untersuchenden Lösung am nächsten kamen.

Für jede Messung wurde 4-mal bei verschiedener Schichthöhe auf gleiche Farbintensität im Colorimeter eingestellt und das Mittel der Ergebnisse gezogen.

Sowohl K als auch  $\text{PO}_4$  wurden in jeder Adsorption dreimal bestimmt.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß das Adsorptionsgleichgewicht auch schon nach kürzeren Schüttelzeiten als nach den normalerweise verwandten 24 Stdn. erreicht war (vergl. unten).

#### IV) Versuchsergebnisse und Kontrollen.

Die Versuchsergebnisse mit  $\alpha$ -FeOOH (G 60) und  $\gamma$ -FeOOH (R 60) sind in Tafel 1 wiedergegeben.

Man ersieht aus der Tafel, daß R 60 sehr viel stärker adsorbiert als G 60, was darauf hindeutet, daß ersteres erheblich feinteiliger ist als letzteres. Dies steht in Übereinstimmung mit früheren röntgenographischen Befunden an synthetischem  $\alpha$ - und  $\gamma$ -FeOOH<sup>9)</sup>.

Man erkennt weiter aus der Tafel, daß zwar im allgemeinen, wie zu erwarten, mit steigender Konzentration der Adsorptionslösung die adsorbierten Mengen zunehmen, daß dies aber beim Übergang von Lösung III zu Lösung IV für G 60 nicht der Fall ist. Hier nimmt die Adsorption mit steigender Konzentration ab.

Dieses Phänomen, welches in der nachfolgenden Arbeit noch viel stärker ausgesprochen vorzufinden ist, wird dort besprochen werden, wobei es auch verständlich werden wird, daß der Effekt bei dem grobteiligeren Goethit stärker in Erscheinung tritt als bei dem feinteiligeren Rubinglimmer.

Tafel 1.

Präparat G 60				
Ausgangslösung	Adsorbierte Menge K in $g \times 10^3$ pro 2 ccm Lsg.	Adsorbierte Menge $PO_4$ in $g \times 10^3$ pro 2 ccm Lsg.	Molares Verhältnis der adsorbierten Mengen ( $K/PO_4$ )	pH der Lösung im Adsorptions- gleichgewicht
Lösung I .....	3.614	4.321	2.03	12.04
Lösung II .....	4.230	4.993	2.06	—
Lösung III .....	4.442	5.014	2.15	12.21
Lösung IV .....	4.383	4.633	2.30	12.24
Präparat R 60				
Lösung I .....	5.641	6.725	2.04	—
Lösung II .....	6.917	8.154	2.06	—
Lösung III .....	7.789	8.695	2.18	10.00
Lösung IV .....	8.283	8.736	2.30	11.43

Das uns hier hauptsächlich interessierende, aus Tafel 1 abzulesende Ergebnis ist die praktisch vollkommene Gleichheit der Adsorptionsquotienten  $K/PO_4$  für die beiden allotropen Krystallarten. Um diese Quotienten besser beurteilen zu können, wurden von einer Reihe von Gleichgewichtslösungen noch die  $pH$ -Werte gemessen. Die Ergebnisse finden sich in Tafel 1. Man erkennt, daß die gegenüber dem Goethit erhöhten Adsorptionswerte bei gleichen Adsorptionsquotienten für die Adsorptionslösungen über Rubinglimmer eine etwas höhere Wasserstoffionenkonzentration bedeuten. Dieser Befund deutet darauf hin, daß das  $\gamma$ -FeOOH einen etwas stärker sauren Charakter hat als das  $\alpha$ -FeOOH. Doch kann der Unterschied nur klein sein.

Der von A. Krause<sup>12)</sup> mit dem Gelingen der Silberferrit-Synthese beim  $\gamma$ -FeOOH und dem Nichtgelingen beim gut durchkrystallisierten  $\alpha$ -FeOOH begründete Name „eisenige Säure“ für das  $\gamma$ -FeOOH erscheint nach unseren Befunden reichlich weitgehend, da letztere eine gegenüber dem unterschiedlichen Verhalten der verschiedenen krystallisierten  $\alpha$ -Aluminiumhydroxyde<sup>2)</sup> erstaunliche Ähnlichkeit des amphoteren Charakters von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -FeOOH erweisen. Dieser Ähnlichkeit entspricht allerdings auch eine recht große Verwandtschaft der beiden Krystallgitter<sup>13)</sup>.

Die Befunde A. Krauses sind wahrscheinlich größtenteils dadurch zu erklären, daß der von ihm verwandte synthetische Rubinglimmer deshalb besser mit Silberoxyd (Silbernitrat + Alkali) durchreagiert, weil er ganz erheblich feinteiliger ist als diejenigen  $\alpha$ -FeOOH-Sorten, welche bei Krause keinen Silberferrit geben. Dies steht mit unseren Befunden betr. die verschiedene Feinteiligkeit üblicher Sorten von synthetischem  $\alpha$ - und  $\gamma$ -FeOOH (vergl. oben) durchaus im Einklang. Auf die Möglichkeit der Beeinflussung der Befunde von A. Krause durch Korngrößeneffekte hat der eine von uns bereits früher hingewiesen<sup>14)</sup>.

<sup>12)</sup> A. Krause u. J. Tulecki, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **195**, 228 [1931]; A. Krause u. K. Pilawski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **197**, 301 [1931]; A. Krause, u. W. Buczkowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **200**, 146 [1931].

<sup>13)</sup> vergl. Fricke-Hüttig, „Hydroxyde und Oxyhydrate“, Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 1937, Tab. 1, S. 504.

<sup>14)</sup> R. Fricke, Kolloid-Ztschr. **73**, 300 [1935].

Um nachzuprüfen, ob sich das Adsorptionsgleichgewicht nach 24-stdg. Schütteln bereits eingestellt hatte, wurde u. a. der Versuch mit G 60 und Lösung I bei nur 12-stdg. Schütteln, aber unter sonst gleichbleibenden Bedingungen dreifach wiederholt. Es ergab sich in den Maßzahlen von Tafel 1: K 3.614;  $\text{PO}_4$  4.322;  $\text{K}/\text{PO}_4$  2.031. Das Resultat ist mit dem von Tafel 1 identisch.

Der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Präparate lag nach dem Schütteln mit der Adsorptionslösung unter 0.2% und unterschied sich nicht merklich von dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt vor dem Schütteln. Weiteres hierzu vergl. in der nachfolgenden Mitteilung.

Es wurden nun weiterhin noch die Präparate G 60 II und R 60 II in ganz entsprechender Weise mit Lösung IIa (vergl. oben) ins Adsorptionsgleichgewicht gebracht. Die Resultate finden sich in Tafel 2.

Tafel 2.

Lösung IIa			
Präparat	Adsorb. K in $\text{g} \times 10^3$ pro 2 ccm Lösung	Adsorb. $\text{PO}_4$ in $\text{g} \times 10^3$ pro 2 ccm Lösung	Molares Verhältnis (K/ $\text{PO}_4$ )
G 60 II	5.082	6.004	2.056
R 60 II	6.197	7.388	2.09

Man erkennt aus Tafel 2 im Vergleich zu Tafel 1, Lösung II, daß das Präparat G 60 II stärker adsorbiert als G 60. Dies ist nach früheren röntgenographischen Befunden entsprechend der durch andere Herstellungsart bedingten größeren Feinteiligkeit von G 60 II zu erwarten<sup>7)</sup>. Trotzdem aber ist das molare Verhältnis der adsorbierten Ionen für beide Präparate praktisch gleich.

R 60 II adsorbiert etwas schwächer als R 60, was vermutlich daran liegt, daß R 60 II bei der Darstellung stärker erhitzt wurde als R 60. Der Quotient der adsorbierten Ionenarten liegt für R 60 II aber auch wieder dicht bei den betr. Quotienten für G 60 II und G 60 (Lösung II).

#### Zusammenfassung.

Aus gleich konzentrierten Lösungen von tertiärem Kaliumphosphat adsorbieren gleiche Mengen verschieden feinteiliger Präparate von  $\alpha$ -FeOOH und  $\gamma$ -FeOOH Kaliumhydroxyd und Phosphorsäure so, daß der Quotient der adsorbierten Mengen der beiden Ionenarten für beide Krystallarten praktisch derselbe ist.

Aus diesem Befund wird auf weitgehende Ähnlichkeit des Verhältnisses der basischen zu den sauren Eigenschaften bei beiden Krystallarten geschlossen. Nur ein sehr wenig stärker saurer Charakter des  $\gamma$ -FeOOH gegenüber dem  $\alpha$ -FeOOH ist nach dem Gefundenen und nach den Resultaten von pH-Messungen wahrscheinlich.

Die beiden krystallisierten Modifikationen des Eisen-III-hydroxydes unterscheiden sich danach in ihrem amphoteren Verhalten viel weniger stark voneinander als die früher von uns untersuchten Krystallarten des  $\alpha$ -Aluminiumhydroxydes<sup>2)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung apparativer Hilfsmittel.

Stuttgart, den 19. Juni 1938.