

Diss. ETH Nr. 8231

DIE HYDROLYSE VON EISEN(III)
LASER-LICHTSTREUUNG AN POLYNUKLEAREN
EISENKOMPLEXEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

Hans Walter Rich

Dipl. Natw. ETH

geboren am 3. September 1957

von Solothurn und Oberdorf SO

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. W. Schneider, Referent

Prof. Dr. B. Magyar, Korreferent

1987

Zusammenfassung

1. Polynukleare Oxohydroxokomplexe von Eisen in saurem Chloridmedium

Wachstum, Alterung und Abbau von Polynuklearen mit β -FeOOH-Struktur wurden mit Laser-Lichtstreuung verfolgt. Aus den statischen Messungen erhält man die Anzahl Eisen pro Polynukleares (p_w), während die dynamische Messung den hydrodynamischen Radius liefert. Durch Kombination dieser beiden Grössen können gestreckte Rotationsellipsoide und Zylinder berechnet werden, die das Länge:Dicke-Verhältnis (b_1/b_2) der β -FeOOH-Kristallite wiedergeben.

Die Herstellung der Lösungen erfolgte, indem Karbonat zu einer sauren Eisenchloridlösung zugegeben wurde.

Studien bei konstantem pH = 2 und einer totalen Eisenkonzentration von 0.06 M zeigten, dass zuerst ein stark anisotropes Wachstum zu dünnen Nadeln führt, welches schon nach ca. 2.5 h von Querwachstum überlagert wird. Anschliessend ($t > 2.5$ h) verändert sich die Teilchenform fast nicht mehr ($b_1/b_2 \approx$ konstant). Bei einer höheren Eisenkonzentration (0.74 M) findet man grössere Teilchenkonzentrationen und dementsprechend kleinere p_w -Werte. Die Geschwindigkeit der Nukleierung ist während der Synthese demzufolge um so grösser, je höher die Konzentration des Eisens in der Umgebung des Basentropfens ist. Beim Säureabbau (pH = 1) bleibt die Form der Polynuklearen nahezu erhalten.

2. Polynukleare Eisenkomplexe im alkalischen bis neutralen pH-Bereich

Ausgehend von einer stark alkalischen Eisen(III)/Sorbit-Lösung wurde durch pH-Senkung auf 11 das Hexanukleare $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{Sor}_6]^{6-}$ hergestellt. Lichtstremessungen ergaben für diesen Komplex eine Nuklearität von 5 - 8 und einen hydrodynamischen Radius von 8 - 11 Å.

Durch Zugabe von verschiedenen Liganden wurde die Inertheit des Hexamerenkerns $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ untersucht. Dieser wird bei einem pH = 11 von Citrat und Glykolat aufgebrochen, wobei Komplexe kleinerer Nuklearität entstehen. Im physiologischen pH-Bereich erweisen sich Karbonat und Glycerin-2-phosphat als Liganden mit guter Schutzwirkung gegen die Vernetzung zu grossen polynuklearen Verbänden.

Wird der pH einer reinen Hexanuklearenlösung langsam und schrittweise erniedrigt, bilden sich zunächst grössere Teilchen. Anhand von Säureabbauexperimenten (Stopped-Flow) muss es sich hier um Polynukleare handeln, die durch Polymerisation von Hexameren über di- μ -Hydroxobrücken entstanden sind. Bei pH = 6 erfolgt dann eine Gelierung, welche durch Basenzugabe rückgängig gemacht werden kann. Die $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ -Einheiten bleiben dabei intakt.

Durch Versetzen mit Ethanol wurde ein Festkörper gefällt, der bei der Resolubilisierung wiederum Hexanukleare liefert.

Diese einzigartige Reversibilität zeigt, wie das Muster der Koagulationsprozesse in der hydrolytischen Vernetzung von Eisen entscheidend von der Struktur der primären Polynuklearen abhängt.

Abstract

1. Polynuclear Oxohydroxo Complexes of Iron in Acidic Chloride Medium

The growth, ageing and decomposition of polynuclears with β -FeOOH structure have been investigated by laser light scattering. The number of iron atoms per polynuclear (p_w) were derived from intensity measurements. Dynamic measurements were applied to determine the hydrodynamic radius (r). Prolate spheroids and cylinders were used as shape models to calculate the ratio of length to thickness (b_1/b_2) of the β -FeOOH crystallites from p_w and r .

The solutions were prepared by adding carbonate to an acid iron chloride solution.

At a constant pH = 2 and a total iron concentration of 0.06 M there is at first a one dimensional growth to thin needles. After about 2.5 hours the growth in the other two dimensions becomes prevalent. From then on ($t > 2.5$ h) the shape of the particles remains constant

($b_1/b_2 \approx \text{constant}$). At a higher iron concentration (0.74 M) the concentration of particles is larger whereas p_w values are lower. This indicates that during the synthesis, the larger concentration gradient of iron at the base droplet/bulk solution interface induces higher rates of nucleation. The acid decomposition causes hardly any change in the shape of the polynuclears.

2. Polynuclear Iron Complexes in the Alkaline to Neutral pH Range

Lowering the pH of a strong alkaline solution of iron and sorbitol to 11 produced the hexanuclear $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{Sor}_6]^{6-}$. The resulting values of the light scattering measurements are 5 - 8 for the nuclearity of this complex and 8 - 11 Å for the hydrodynamic radius.

The stability of the hexanuclear core $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ was investigated by adding several different ligands. At a pH of 11 the core is cracked by citrate and glycolate producing complexes of lower nuclearity. In the physiological pH range carbonate and glycerol-2-phosphate prevent growth to large polynuclears.

When the pH of a pure hexanuclear solution is lowered slowly and in small steps the particles become larger. Acid decomposition experiments (stopped-flow) lead to the conclusion that these polynuclears emerge from the polymerization of hexamers by forming di- μ -hydroxo bridges. At a pH of 6 gelation occurs which is reversible in respect to addition of base. This indicates that the units $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ persist in the gel. Adding ethanol precipitated a solid which, when dissolved in aqueous solution, yielded the hexanuclear again.

This unique reversibility indicates that the pattern of coagulation processes depends very much on the structure of primary polynuclears in iron hydrolysis.