

Ponašanje ferum(III)-hidroksid sola in statu nascendi*

B. Težak i R. Wolf

Fizičko-kemijski institut Prirodoslovnog fakulteta, Zagreb

Primitljeno 17. aprila 1953.

Svojstva ferum(III)-hidroksida *in statu nascendi* proučavali smo na solovima dobivenim miješanjem ferum(III)-klorida i natrium-hidroksida. Taložna krivulja pokazuje dva maksimuma: izoelektrični, te koagulacioni maksimum protuiona. Izoelektrični maksimum prati skok u pH-krivulji i skok u krivulji elektroforetske gibljivosti uz promjenu predznaka naboja.

Koagulacija ferum(III)-hidroksida neutralnim elektrolitom pokazuje zakonitost Schulze-Hardyjeva pravila uz neke izuzetke, a 4% saharoza stabilizira također uz neke izuzetke.

Otopina ferum(III)-klorida i otopina ferum(III)-nitrata u određenim koncentracijama stajanjem podliježu hidrolizi, pri čemu nastaje pozitivni sol.

Otopina ferum(III)-nitrata određenih koncentracija i kiselosti pokazuje bilo stajanjem, bilo grijanjem 1 sat kod 90°C vrlo malo povećanje koagulacione vrijednosti za negativni argentum-bromid sol *in statu nascendi*.

Koncentraciono područje koagulacije i skok u elektroforetskoj krivulji uz promjenu predznaka naboja argentum-bromid sola ukazuju na tervalentni karakter ferum(III)-iona, odnosno eventualno nastalog kompleksa.

Svojstva ferum(III)-hidroksid sola *in statu nascendi* proučavali smo na sistemima, koji su dobiveni miješanjem vodenih otopina natrium hidroksida i ferum(III)-klorida, slično kao što su u ovom institutu istraživani solovi argentum halogenida *in statu nascendi*.

Tindalometrijska mjerenja smo vršili u zelenom spektralnom području, a usto smo primijenili metodu elektroforetskog određivanja gibljivosti i predznaka naboja koloidnih čestica. Čestice smo ultramikroskopski promatrali u izmjeničnom električnom polju određene jakosti i frekvencije, prevaljeni put čestica smo očitavali na izbaždarenoj okularnoj mrežici i na taj način izraču-

navali gibljivost u $\frac{\mu}{\text{sek. Volt/cm}}$. Aparaturu je izradio u institutu M. Tkalčec,

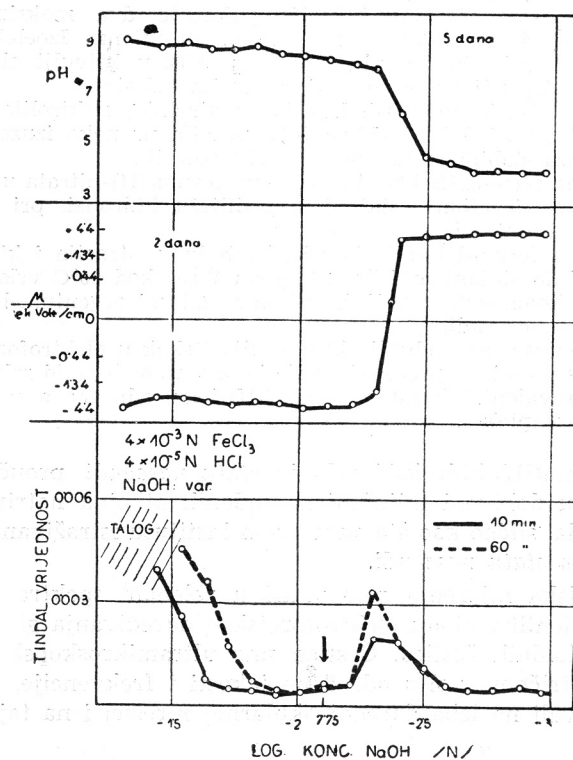
a primijenili smo sistem dvostruke kivete, kako je to opisano u literaturi,¹ da izbjegnemo endosmotskim smetnjama.

Taložnu krivulju sistema: ferum(III)-klorid + natrium-hidroksid proučavali smo na nizu sistema s konstantnim koncentracijama ferum(III)-klorida,

* Priopćeno na Sastanku kemičara FNRJ i I. kongresu za čistu i primijenjenu kemiju NR Hrvatske, Zagreb, u oktobru 1952.

a različitim koncentracijama natrium-hidroksida, i zatim obrnuto, s konstantnim koncentracijama natrium-hidroksida, a različitim koncentracijama ferum(III)-klorida. Tako smo dobili, već prema omjeru koncentracija ferum(III)-klorida i natrium-hidroksida, pozitivne i negativne ferum(III)-hidroksid solove. Powis² je, na primjer, dobio negativan ferum(III)-hidroksid sol ulijevanjem pozitivnog ferum(III)-hidroksid sola, dobivenog miješanjem otopina ferum(III)-klorida i amonijum-karbonata, u razrijeđenu otopinu natrium-hidroksida, a dobio je i direktno negativni sol miješanjem ferum(III)-klorida s natrium-hidroksidom u suvišku.

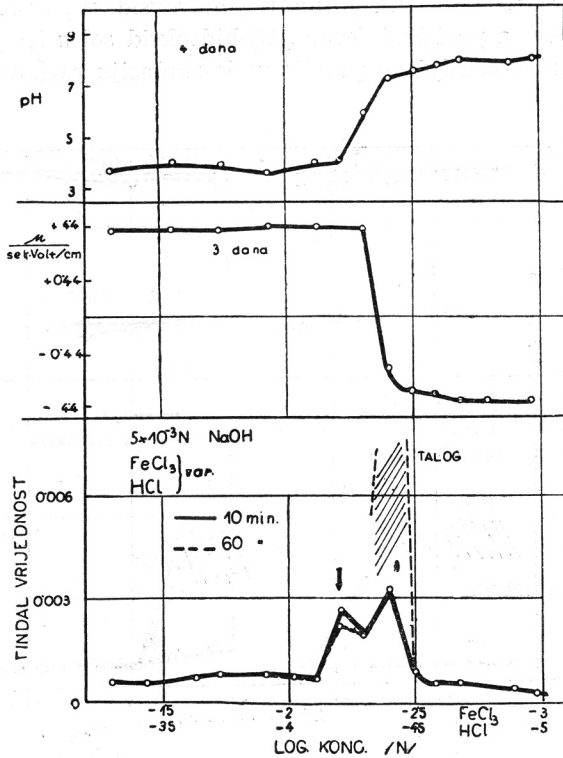
Otopini ferum(III)-klorida dodali smo stotinu puta manju koncentraciju hidrogen-klorida, da izbjegnemo prebrzu hidrolizu same komponente ferum(III)-klorida.



Sl. 1. Taložna krivulja: 4.10⁻³N FeCl₃, 4.10⁻⁵N HCl, NaOH varirano. Strelica pokazuje sistem, koji je poslužio za proučavanje svojstava negativnog ferum (III)-hidroksid sola *in statu nascendi*. Krivulja na dnu slike: mutnoće u zelenom spektralnom području. Krivulja u sredini: elektroforetska gibljivost u $\frac{\mu}{\text{sek. Volt/cm}}$ u logaritamskom mjerilu. Na gornjem dijelu slike: pH-krivulja.

Fig. 1. Precipitation curve: 4.10⁻³N FeCl₃, 4.10⁻⁵N HCl, NaOH varied. The arrow shows the system used for studying the behaviour of the negativ ferric-hydroxyde sol *in statu nascendi*. The curve at the bottom of the diagram: turbidity in the green spectral region. In the middle: electroforetic mobility in $\frac{\mu}{\text{sec. Volt/cm}}$ in logarithmic scale. At the top: pH-curve.

Tindalometrijska krivulja pokazuje dva maksimuma: izoelektrični u blizini ekvivalencije i maksimum kod većih koncentracija varijabilne komponente, koji pripisujemo koagulacionom djelovanju protuiona (sl. 1 i sl. 2).

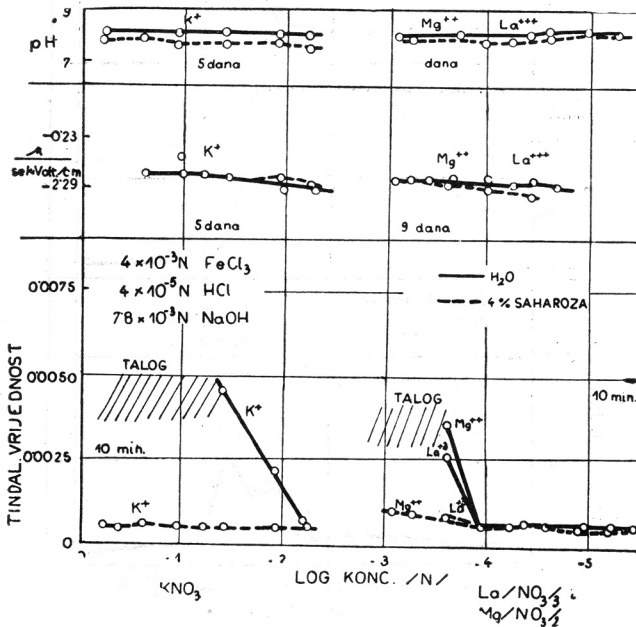


Sl. 2. Taložna krivulja: $5 \cdot 10^{-3}N$ NaOH, $FeCl_3$ var., HCl var. (uvijek sto puta manje od koncentracije $FeCl_3$). Strelica pokazuje sistem, koji je poslužio za proučavanje svojstava pozitivnog ferum(III)-hidroksid sola *in statu nascendi*. Krivulje: Mutnoća u zelenom spektralnom području, elektroforetska gibljivost u $\frac{\mu}{\text{sek. Volt/cm}}$ u logaritamskom mjerilu, pH-vrijednost.

Fig. 2. Precipitation curve: $5 \cdot 10^{-3}N$ NaOH, $FeCl_3$ var., HCl var. (always hundred time smaller than the concentration of $FeCl_3$). The arrow shows the system used for studying the behaviour of the positive feric-hydroxide sol *in statu nascendi*. Curves: turbidity in green spectral region, electrophoretic mobility in $\frac{\mu}{\text{sec. Volt/cm}}$ in logarithmic scale, pH-value.

Izoelektrični maksimum je karakteriziran naglim skokom krivulje elektroforetske gibljivosti i promjenom predznaka naboja, te skokom pH-krivulje. Suvišak natrium-hidroksida odgovara negativnom naboju i visokoj pH-vrijednosti, a suvišak ferum(III)-klorida pozitivnom naboju i niskoj pH-vrijednosti. Kod već gotovog ferum(III)-hidroksid sola (t. j. ne *in statu nascendi*), Hazel i Ayres³ su istražili utjecaj pH-vrijednosti na elektroforetsku gibljivost i predznak naboja koloidne čestice dodavanjem određene količine hidrogen-klorida, odnosno kalium-hidroksida već gotovom solu.

Iz svake od naših dviju serija izabrali smo po jedan stabilni sistem, na slici označen strelicom, koji će poslužiti za dalje proučavanje, i to jedan kao negativni, a drugi kao pozitivni ferum(III)-hidroksid sol. Navedeni solovi su *in statu nascendi* koagulirani neutralnim elektrolitom u prisustvu i bez prisustva 4% saharoze. Negativni ferum(III)-hidroksid sol koaguliran je s K^+ , Mg^{++} i La^{+++} ionom, a pozitivni ferum(III)-hidroksid sol s NO_3^- i SO_4^{--} ionom (sl. 3 i sl. 4). Schulze-Hardyjevo pravilo za koagulaciju raznovalentnim ionima

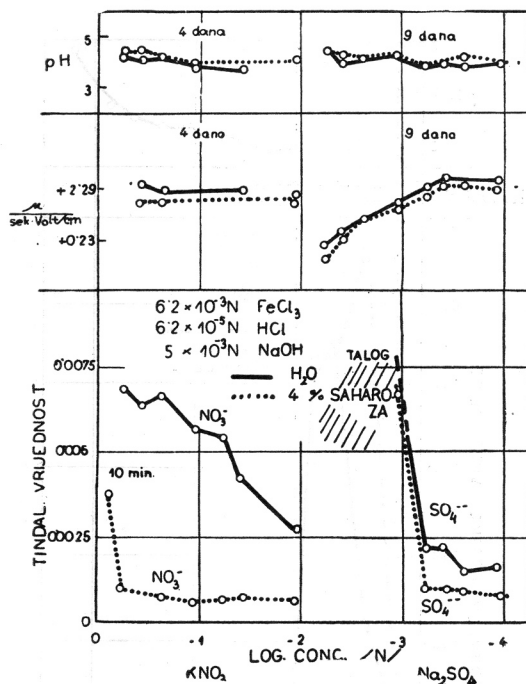


Sl. 3: Koagulacija sistema $4 \cdot 10^{-3} N FeCl_3 + 4 \cdot 10^{-5} N HCl + 7,8 \cdot 10^{-3} N NaOH$ s K^+ , Mg^{++} i La^{+++} ionom. Krivulje: mutnoća u zelenom spektralnom području, elektroforetska gibljivost u $\frac{\mu}{\text{sek. Volt/cm}}$ u logaritamskom mjerilu, pH-vrijednost.

Fig. 3. Coagulation of the system $4 \cdot 10^{-3} N FeCl_3 + 4 \cdot 10^{-5} N HCl + 7,8 \cdot 10^{-3} N NaOH$ with K^+ , Mg^{++} and La^{+++} ion. Curves: turbidity in green spectral region, electrophoretic mobility in $\frac{\mu}{\text{sec. Volt/cm}}$ in logarithmic scale, pH-value.

potvrđuje se izuzevši Mg^{++} i La^{+++} ione, za koje nalazimo da se koagulacione vrijednosti gotovo podudaraju. Prisustvo 4% saharoze stabilizira, izuzevši koagulaciju SO_4^{--} ionom, gdje je taj efekt neznatan. pH-krivulja ne pokazuje

u određenim koncentracijama i promjenu naboja koloidne čestice^{3, 4}. Kod već gotovog ferum(III)-hidroksid sola opazio je primjenu Schulze-Hardyjeva zakona već Freundlich⁵, a stabilizirajući utjecaj saharoze na ferum(III)-hidroksid sol *in statu nascendi* također je zapažen⁶. Sama komponenta ferum(III)-klorida sa stotinu puta manjom koncentracijom hidrogen-klorida podliježe i sama hidrolizi. Nakon stajanja od kojeg dana dolazi do zamućenja u nekim područjima koncentracije i pH-vrijednosti (sl. 5).



Sl. 4. Koagulacija sistema $6,2 \cdot 10^{-3}N$ FeCl₃ + $6,2 \cdot 10^{-5}N$ HCl + $5 \cdot 10^{-3}N$ NaOH s NO₃⁻ i SO₄⁻ ionom. Krivulje: mutnoća u zelenom spektralnom području, elektroforetska gibljivost u $\frac{\mu}{\text{sek. Volt/cm}}$ u logaritamskom mjerilu, pH-vrijednost.

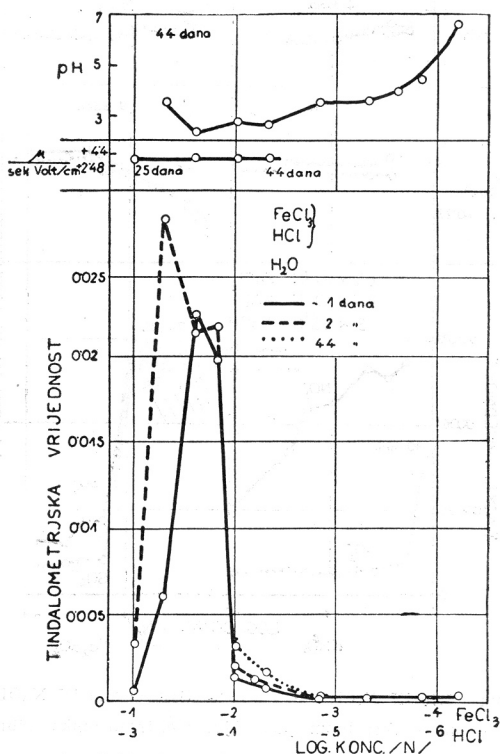
Fig. 4. Coagulation of the system $6,2 \cdot 10^{-3}N$ FeCl₃ + $6,2 \cdot 10^{-5}N$ HCl + $5 \cdot 10^{-3}N$ NaOH with NO₃⁻ and SO₄⁻ ion. Curves: turbidity in green spectral region, electrophoretic mobility in $\frac{\mu}{\text{sec. Volt/cm}}$ in logarithmic scale, pH-value.

Kao indikator za detekciju svojstava ferum(III)-iona kod određenih koncentracija i pH-vrijednosti izabrali smo proces koagulacije negativnog argenticum bromid sola *in statu nascendi*. Da se izbjegne stvaranje argenticum-klorid sola, kao i utjecaj klorid iona na stabilnost argenticum-bromid sola, otopina ferum(III)-klorida zamijenjena je otopinom ferum(III)-nitrata s također stotinu puta manjom koncentracijom hidrogen nitrata, kod koje također do-

lazi do pojave hidrolize (sl. 6). Hidrolizom nastali sol je pozitivan, a kiselost opada s padom koncentracije. Strelice na sl. 6 pokazuju dva sistema, koje smo izabrali za dalje proučavanje:

- a) $1,5 \cdot 10^{-2} \text{N Fe(NO}_3)_3 + 1,37 \cdot 10^{-4} \text{N HNO}_3$
 b) $2,5 \cdot 10^{-3} \text{N Fe(NO}_3)_3 + 2,29 \cdot 10^{-5} \text{N HNO}_3$.

Svaku od navedenih otopina uzeli smo kao ishodnu otopinu za pipetiranje, a neposrednim razređivanjem prije miješanja komponenata postigli smo od-

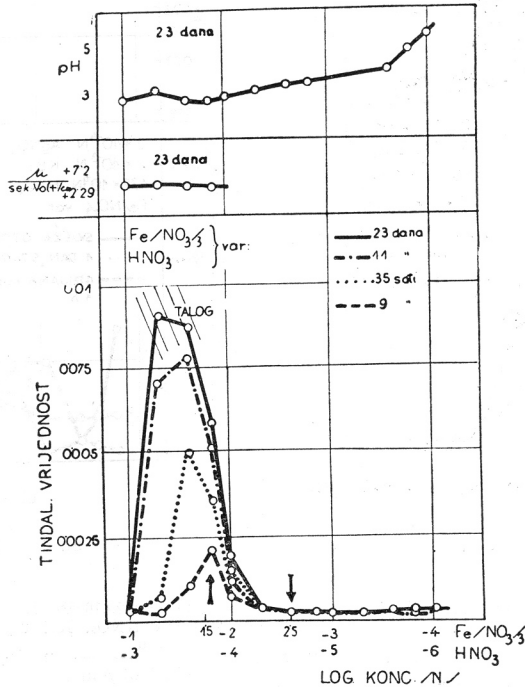


Sl. 5. Hidroliza različitih koncentracija otopine FeCl_3 s dodatkom od stotinu puta manje koncentracije HCl . Krivulje: mutnoća u zelenom spektralnom području, elektroforetska gibljivost u $\frac{\mu}{\text{sek. Volt/cm}}$ u logaritamskom mjerilu, pH-vrijednost.

Fig. 5. Hydrolysis of FeCl_3 with HCl at various concentrations. The concentration of HCl is always a hundred times smaller than that of FeCl_3 . Curves: turbidity in green spectral region, electrophoretic mobility in $\frac{\mu}{\text{sec. Volt/cm}}$ in logarithmic scale, pH-value.

govarajući gradijent koncentracija. Posebnim dodavanjem hidrogen-nitrata održavali smo kod svih sistema pojedine serije istu koncentraciju hidrogen-nitrata kao u ishodnoj otopini a), odnosno b).

Ishodnu otopinu a), odnosno b) upotrebili smo svježu, zatim grijanu 1 sat na 90°C, te negrijanu staru koji dan (sl. 7 i sl. 8). Starenje kao i grijanje ishodne otopine izaziva vrlo slabo pomicanje koagulacione vrijednosti prema većim koncentracijama ferum(III)-nitrata pri koagulaciji argentum-bromid sola, što eventualno indicira smanjenje valencije zbog nastajanja kompleksa,

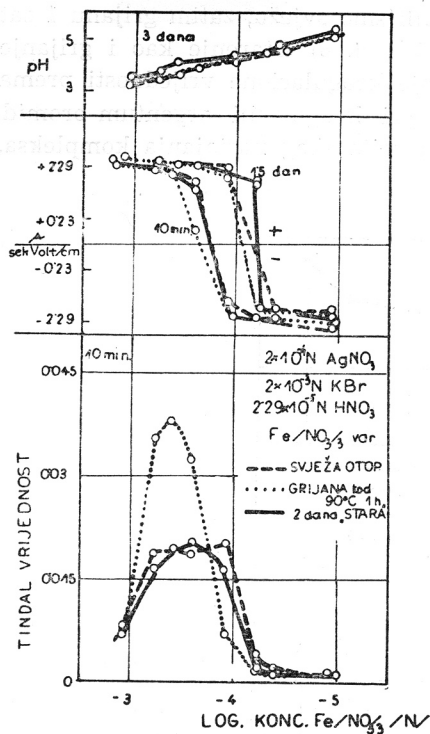


Sl. 6. Hidroliza različitih koncentracija otopine Fe(NO₃)₃ s dodatkom stotinu puta manje koncentracije HNO₃. Krivulje: mutnoća u zelenom spektralnom području, elektroforetska gibljivost u $\frac{\mu}{\text{sek. Volt/cm}}$ u logaritamskom mjerilu, pH-vrijednost.

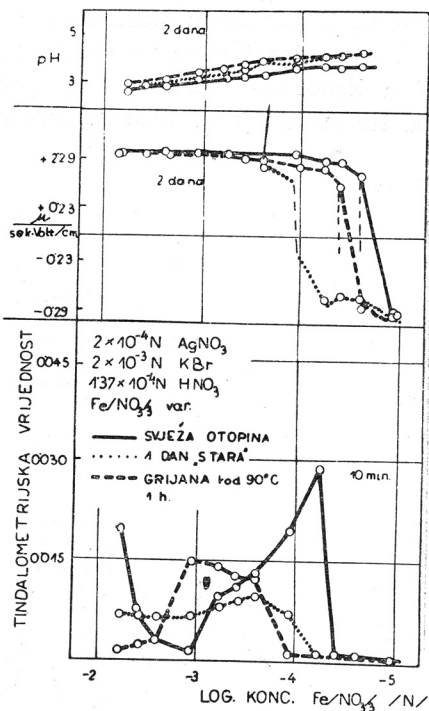
Fig. 6. Hydrolysis of the solution Fe(NO₃)₃ with HNO₃ Concentration of HNO₃ was always hundred times smaller than that of Fe(NO₃)₃. Curves: turbidity in green spectral region, electroforetic mobility in $\frac{\mu}{\text{sec. Volt/cm}}$ in logarithmic scale, pH-value.

koji se formiraju u otopini soli ferum(III)-iona⁷. Elektroforetska krivulja ukazuje na prenašanje, koje je uz koncentraciono područje koagulacije karakteristično za trovalentne ione. Na sl. 7 pokazano je i pomicanje koncentracionog područja prenašanja prema nižim koncentracijama nakon stajanja sistema argentum-bromid sola s odgovarajućim dodatkom ferum(III)-nitrata i hidrogen-nitrata za vrijeme od nekoliko dana.

Mirku Tkalčecu zahvaljujemo na izradbi elektroforetske aparature.



Sl. 7 Fig. 7



Sl. 8 Fig. 8

Sl. 7. Koagulacija sistema $2.10^{-4}\text{N AgNO}_3 + 2.10^{-3}\text{N KBr} + 2.29.10^{-5}\text{N HNO}_3$ otopinom $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Koncentracija ishodne otopine: $2.5.10^{-3}\text{N Fe}(\text{NO}_3)_3 + 2.29.10^{-5}\text{N HNO}_3$. Krivulje: mutnoća u zelenom spektralnom području, elektroforetska gibljivost u $\frac{\mu}{\text{sek. Volt/cm}}$ u logaritamskom mjerilu, pH-vrijednost.

Fig. 7. Coagulation of the system $2.10^{-4}\text{N AgNO}_3 + 2.10^{-3}\text{N KBr} + 2.29.10^{-5}\text{N HNO}_3$ with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution. The concentration of the original solution: $2.5.10^{-3}\text{N Fe}(\text{NO}_3)_3 + 2.29.10^{-5}\text{N HNO}_3$. Curves: turbidity in green spectral region, electrophoretic mobility in $\frac{\mu}{\text{sec. Volt/cm}}$ in logarithmic scale, pH-value.

Sl. 8. Koagulacija sistema $2.10^{-4}\text{N AgNO}_3 + 2.10^{-3}\text{N KBr} + 1.37.10^{-4}\text{N HNO}_3$ otopinom $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Koncentracija ishodne otopine: $1.5.10^{-2}\text{N Fe}(\text{NO}_3)_3 + 1.37.10^{-4}\text{N HNO}_3$. Krivulje: mutnoća u zelenom spektralnom području, elektroforetska gibljivost u $\frac{\mu}{\text{sek. Volt/cm}}$ u logaritamskom mjerilu, pH-vrijednost.

Fig. 8. Coagulation of the system $2.10^{-4}\text{N AgNO}_3 + 2.10^{-3}\text{N KBr} + 1.37.10^{-4}\text{N HNO}_3$ with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution. Concentration of the original solution: $1.5.10^{-2}\text{N Fe}(\text{NO}_3)_3 + 1.37.10^{-4}\text{N HNO}_3$. Curves: turbidity in green spectral region, electrophoretic mobility in $\frac{\mu}{\text{sec. Volt/cm}}$ in logarithmic scale, pH-value.

LITERATURA

- 1) M. E. Smith and M. W. Lisse, *J. Phys. Chem.* **40**, (1936) 399 cit. H. A. Abramson, *Trans. Faraday Soc.* **36** (1940) 5, cit. A. E. Alexander and P. Johnson, *Colloid Science*, Vol. I, Oxford 1949, str. 313.
- 2) F. Powis, *J. Chem. Soc.* **107** (1915) 818.
- 3) F. Hazel and G. H. Ayres, *J. Phys. Chem.* **35** (1931) 2931.
- 4) F. Hazel and G. H. Ayres, *J. Phys. Chem.* **35** (1931) 3148.
- 5) H. Freundlich, *Z. physik. Chem.* **44** (1903) 151 cit. H. B. Weiser, *Inorganic Colloid Chemistry*, Vol. II., New York 1935., str. 70.
- 6) E. H. Daruwalla und G. M. Nabar, *Kolloid-Z.* **127** (1952) 33.
- 7) B. J. Lerner, C. S. Grove, Jr. and R. S. Casey, *J. Chem. Educ.* **29** (1952) 438.

ABSTRACT

The Behavior of Ferric Hydroxide Sol *in Statu Nascendi*

B. Težak and R. Wolf

The precipitation curves of ferric hydroxide sol *in statu nascendi* have been studied on sols obtained by mixing ferric chloride solution with sodium hydroxide solutions. By this method positive as well as negative sols are obtained.

The tyndalometric values of the precipitation curve show two maxima: the isoelectric maximum and a maximum due to the coagulation effect of the counter-ion. The isoelectric maximum is accompanied by a sudden change in the electrophoretic curve and in the pH-curve. (Fig. 1 and Fig. 2)

The coagulation of ferric hydroxide sols by K^+ , Mg^{++} , La^{+++} , NO_3^- , and SO_4^{--} ion obeys Schulze-Hardy's rule with some exceptions, however. (Fig. 3. and 4.)

4% saccharose solution stabilizes the systems, but also with some exceptions.

It has been found that the coagulation with neutral salts is not accompanied by any noticeable changes in the electrophoretic curve.

Ferric chloride and ferric nitrate solutions hydrolyse in certain concentrations giving positive sols (Fig. 5 and 6).

Also, it has been noticed that the coagulation value of ferric nitrate for silver bromide sol *in statu nascendi* slightly increases if ferric nitrate solutions of certain concentrations used are not freshly prepared, or if they have been previously heated at 90°C for one hour. This may indicate a decrease in valency owing to the formation of complexes (silver bromide sol has been used only as an indicator of changes in ferric nitrate solutions) (Fig. 7 and 8).

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE,
UNIVERSITY OF ZAGREB, CROATIA

Received April 17, 1953.