

402. Oskar Baudisch: Über das Altern und die Licht-Beständigkeit von Eisenoxyd(II)-hydraten in An- und Abwesenheit von Alkalinitraten.

(Eingegangen am 19. September 1935.)

Wir haben schon vor längerer Zeit mitgeteilt, daß frisch gefälltes Ferrohydrat in Gegenwart von Sauerstoff oder Luft charakteristische Oxydations- und Reduktions-Eigenschaften besitzt, die beim Altern verlorengehen¹⁾. Im engen Zusammenhang damit stehen unsere Befunde, daß zum Unterschied von Nitriten Alkalinitrat von frisch gefälltem Ferrohydrat nicht reduziert wird, wenn das Reaktionsgemisch vollkommen sauerstoff-frei ist¹⁾. Dabei haben wir betont, daß wir ein System nur dann als sauerstoff-frei bezeichnen, wenn in demselben eine schwach alkalische Brenzcatechin-Ferrosalz-Lösung ungefärbt bzw. das ausgefällte weiße Komplexsalz unverändert weiß bleibt. Spuren Sauerstoff werden bekanntlich durch Rosafärbung oder Rötung des Salzes angezeigt¹⁾. Die von anderen Forschern erhaltenen gegensätzlichen Resultate bezüglich der Unbeständigkeit der Nitrate in Gegenwart von Ferroverbindungen sind einzig und allein der ungenügenden Apparatur zuzuschreiben, wie wir uns selbst durch Wiederholung dieser Versuche überzeugt haben. Ihre Reaktions-Systeme waren in keinem Falle frei von Sauerstoff.

Die für das Arbeiten in sauerstoff-freier Atmosphäre zuerst von Baudisch und Welo beschriebene Apparatur²⁾ hat sich in jeder Beziehung ausgezeichnet bewährt, besonders wenn man größere Mengen Ferrohydrat herstellen will. Es ist vor allem wichtig, daß man die angewandten Lösungen durch stundenlanges Kochen von gelöstem Sauerstoff befreit, der besonders schwer in letzten Spuren zu entfernen ist. In der erwähnten Arbeit sind Apparatur und Arbeitsweise genau beschrieben. Wir haben damals auch besonders betont, daß man weißes, in Gegenwart von Nitraten gefälltes Ferrohydrat in dem sauerstoff-freien System mehrere Stunden bei Zimmer-Temperatur stehenlassen oder sogar kochen kann, ohne auch nur die geringste Reduktion der Hydrate zu bemerken. Ebenso ist die Menge vorhandenen Nitrats ohne Einfluß auf sein Verhalten im anaeroben System. In der gleichen Apparatur haben wir schneeweißes, frisch gefälltes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ unter Abschluß von Sauerstoff altern lassen und hierauf zeigen können, daß das gealterte, noch autoxydable $\text{Fe}(\text{OH})_2$ seine Fähigkeit, Nitrate in Gegenwart von Luft spontan zu reduzieren, vollkommen einbüßt.

Das spontane Reduktionsvermögen von frisch gefälltem Ferrohydrat im luft-haltigen System auf Nitrate und die Unangreifbarkeit von Nitraten durch Ferrosalze in Abwesenheit von Luft blieb zunächst ein Rätsel. Man konnte annehmen, daß aus Wasser gebildeter aktiver Wasserstoff die Nitrate zu Nitriten reduziert, jedoch blieb die Frage der Bildung des Wasserstoffs ungelöst. Es war nicht einzusehen, warum in Gegenwart von Nitraten frisch gefälltes, weißes Ferrohydrat die Nitrate im luft-freien System bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 100° nicht angreift, während bei 200° eine Bildung von Wasserstoff und Magnetit unter Reduktion der Nitrate und Zersetzung des Wassers vor sich geht³⁾. Ebenso wenig verändert sich im äußeren Ansehen eine luft-freie, nitrat-freie oder

¹⁾ s. Literatur in „Chemical Reviews“ 15, No. 1, August 1934.

²⁾ Journ. biol. Chem. 61, 261 [1924], 64, 753 [1925].

³⁾ Goldberg, Dissertat., Dresden 1914.

nitrat-haltige Ferrobicarbonat-Lösung, weder bei Zimmer-Temperatur, noch bei 100° oder bei mehrjährigem Altern im Dunkeln. Die einzige sichtbare Veränderung, welche beim Erhitzen im geschlossenen Rohr oder beim Altern unter Licht-Abschluß vor sich geht, ist eine geringe Ausscheidung von schneeweißem Ferrocarbonat aus der farblosen, klaren Lösung.

Es sei noch erwähnt, daß man die Fällung des Ferrohydrats im luft-freien System in Gegenwart von Nitraten mit gleichem Resultat auch mit Natriumcarbonat, Natriumsilicat oder Piperidin vornehmen kann, worauf wir weiter unten noch zurückkommen werden.

Das Studium des Mechanismus dieser eigenartigen Reduktions-Reaktion ist mit besonderem Schwierigkeiten verbunden. Sowohl röntgenographisch als auch magnetisch ist über die Eigenschaften der zweiwertigen Eisenoxyde und Eisenoxydhydrate noch sehr wenig bekannt, was wohl der Schwierigkeit der Handhabung dieser so schnell alternden und leicht autoxydablen Verbindungen zuzuschreiben ist.

Es interessierte uns vor allem, einen näheren Einblick in den Mechanismus des Alterns von frisch gefällten Ferrohydraten zu erhalten. Wir stellten uns zu diesem Zweck weißes Ferrohydrat aus Ferrochlorid-Lösung mit allmählichem Zusatz der stöchiometrischen Menge Alkali her, befreiten es durch weiteres Waschen mit luft-freiem Wasser von anhaftender Lauge und ließen es in zugeschmolzenen Ampullen eine halbe bis mehrere Stunden unter Wasser stehen. Der weiß gefärbte Niederschlag wurde hierauf in sauerstoff-haltigem Wasser suspendiert und auf der Schüttelmaschine unter kräftigem Hindurchleiten von Sauerstoffgas zu rotem Eisenoxyd(III)-hydrat oxydiert. Die chemische Analyse ergab, daß das von 2-wertigem Eisen freie Hydrat 12% Wasser enthält. Es zeichnete sich zu unserer Überraschung durch Ferromagnetismus aus, weshalb wir anfangs glaubten, ein magnetisches Eisenoxydhydrat in Händen zu haben. Erst die röntgenographische Analyse brachte Aufklärung. Anstatt der erwarteten Linien der bisher bekannten Hydrate erhielten wir ein reines Raumbitter-Spektrum des α -Oxydes (α -Fe₂O₃): $2 \sin \Theta / \lambda$ für die stärksten Linien: 0.372, 0.405, 0.597, 0.682, 0.697⁴).

Infolge der magnetischen Eigenschaften des oxydierten Produktes ist anzunehmen, daß es neben α - auch noch γ -Oxyd enthält, wenn auch die Linien des letzteren nicht gefunden wurden. Bisher haben wir Ferromagnetismus bei Eisenoxyden nur beim kubischen γ -Fe₂O₃ gefunden.

Das überaus rasche Altern frisch gefällten Ferrohydrats Fe(OH)₂ zum Oxyd FeO war bisher unbekannt. Durch die röntgenographische Analyse gelang es uns bisher nur, das Endprodukt des Alterungs- und Oxydations-Vorganges festzustellen, nämlich α -Fe₂O₃. Daß ein Monohydrat von der Zusammensetzung FeO, H₂O existiert, ist mit Hilfe von Dehydrierungs-Isobaren zuerst von Hüttig und Möldner⁵) gezeigt worden. Sie haben zwar das Röntgen-Spektrum von FeO, H₂O nicht genauer untersucht und sich mit der Tatsache zufrieden gegeben, daß die Spektren von FeO, Fe₃O₄, α - oder γ -Fe₂O₃, H₂O und α - oder γ -Fe₂O₃ von FeO, H₂O verschieden sind. Sie haben ferner die für uns wichtige Beobachtung gemacht, daß bei der Dehydrierung von Eisenoxyd(II)-hydrat geringe Mengen Wasserstoff gebildet werden: FeO, H₂O \rightarrow FeO + H₂O, 3 FeO, H₂O \rightarrow Fe₃O₄ + 2 H₂O + H₂.

⁴) Naturwiss. 21, 659 [1933].

⁵) Ztschr. anorgan. Chem. 196, 177 [1931].

Durch die vorliegenden und durch unsere früheren Versuche ist gezeigt worden, daß Ferrohydrat, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bzw. FeO , H_2O , einer spontanen Alterung unterworfen ist, d. h., daß das anfangs chemisch gebundene Wasser rasch abgespalten wird und ein Eisen(II)-oxyd entsteht, dessen chemische Eigenschaften von dem ursprünglichen Eisenoxyd(II)-hydrat vollkommen verschieden sind.

Mit dieser Tatsache harmonieren auch unsere früheren Befunde, die durch einige Beispiele beleuchtet werden sollen: In einem alkalischen Milieu erfolgt die Wasser-Abspaltung momentan, weil selbst frisch gefälltes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ spontan zu Magnetit, Fe_3O_4 , oxydiert wird, der, wie wir durch Röntgen-Analyse zuerst festgestellt haben, nur in der Oxydform, d. h. ohne chemisch gebundenes Wasser, existiert. In schwach saurem oder neutralem Medium gelingt es hingegen, wenn die Oxydation unter bestimmten Fällungs-Bedingungen rasch erfolgt, reines α - oder γ - Fe_2O_3 , H_2O (oder Gemische) zu erhalten, wodurch wiederum die Existenz von FeO , H_2O wenigstens indirekt bewiesen wird.

Von besonderem biologischen Interesse im Zusammenhang mit unseren experimentellen Befunden ist das Verhalten von frisch gefälltem Ferrohydrat in Anwesenheit von Nitraten in Gegenwart von Luft. Die Nitrate bilden hier einen ausgezeichneten Indicator für die intermediäre Bildung von aktivem Wasserstoff. Beim Fällern des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in der Kälte erfolgt ihre Reduktion zu Nitriten fast momentan. Es ist kaum daran zu zweifeln, daß das aus Ferrohydrat abgespaltene, primär chemisch gebundene Wasser unter den gegebenen Bedingungen unter Bildung aktiven Wasserstoffs zerfällt: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}(\text{H}_2\text{O}_2)$.

Wir konnten entsprechend der Bildung von H_2O_2 neben der Reduktion der Nitrate die Oxydation von oxydablen organischen Verbindungen, wie zum Beispiel Milchsäure, Uracil oder Thymin, nachweisen, die sich gleichzeitig in dem Fällungs-System befanden. Mit gealtertem Ferrohydrat unterbleibt nicht nur die Reduktion der Nitrate, sondern auch die Oxydation der organischen Verbindungen.

Um den Einfluß von Licht auf gealterte Eisen(II)-salz-Lösungen, auf Eisenoxyd(II)-hydrate und feste Carbonate kennenzulernen, wurde eine große Anzahl von Parallelversuchen angestellt. Als Ausgangsmaterial diente eine Ferrobicarbonat-Lösung, die auf folgendem Wege hergestellt wurde: Um von vornherein eine Beeinflussung der Licht-Reaktion durch Verunreinigung auszuschließen, wurde das Carbonyl-Eisen von der I.-G. Farbenindustrie verwendet, das weniger als 0.01% C enthält und in jeder Beziehung als das reinste Eisen angesehen werden kann. Es wurde in sauerstofffreiem Wasser unter Hindurchleiten von Kohlensäure gelöst und die klare, etwa 0.6 g Eisen im Liter enthaltende Lösung für die Versuche verwendet.

Für die Füllung der aus Jenaglas hergestellten Ampullen mit der frisch hergestellten, klaren Ferrobicarbonat-Lösung als solche und unter Zugabe der nötigen Reagenzien unter vollkommenem Ausschluß von Sauerstoff wurde eine neue Methode ausgearbeitet, die an anderer Stelle genauer beschrieben werden soll. Die gefüllten Ampullen wurden in einem Sauerstoff-Gebälse so rasch wie möglich zugeschmolzen. Wir haben mehrere hundert Ampullen in dieser Weise zunächst mit der reinen Ferrobicarbonat-Lösung + CO_2 gefüllt und nach dem Zuschmelzen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Es zeigt sich nun einwandfrei, daß nur jene Ampullen, welche trotz aller Vorsicht

noch Spuren Sauerstoff enthalten, sowohl im Dunkeln als auch im Licht im Laufe von Tagen mehr oder weniger getrübt werden. Die sauerstoff-freien Lösungen hingegen bleiben auch bei stärkster Besonnung unverändert klar und farblos. Es muß hier erwähnt werden, daß alle Ampullen vor der Füllung stark erhitzt wurden, um okkludierte Gase zu entfernen. Obwohl in den Ampullen ein schwacher Kohlensäure-Druck herrscht, gelingt es durch Einlegen in kochendes Wasser, auch den Einfluß höherer Temperaturen auf die eingeschlossene Lösung zu studieren. Dabei scheidet sich ein Teil des gelösten Ferrobicarbonats in Form von schneeweißem Ferrocarbonat aus.

Werden die eben beschriebenen Versuche wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß die Ampullen in wechselnder Konzentration Alkalinitrate enthalten, bevor die Ferrobicarbonat-Lösung hinzugefügt wird, dann ist äußerlich kein Unterschied zu merken. Auch die auf 90—100° erwärmten Ampullen lassen, außer Abscheidung schneeweißen Ferrohydrats, keine Änderung ersehen. Es wurden ferner Versuche ausgeführt, bei welchen in den Ampullen in An- oder Abwesenheit von Nitraten weißes Ferrohydrat entweder mit Natriumcarbonat, Natriumsilicat oder mit Piperidin frisch gefällt wurde. Wir erhielten auf diese Weise eine größere Anzahl von Ampullen, die schneeweiße, flockige Fällungen von Ferrohydrat enthielten, die sich für die Licht-Versuche besonders gut eigneten. Die Resultate der Licht- und Dunkel-Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Je 50. Proben in zugeschmolzenen Ampullen. Inhalt vollkommen O ₂ -frei (Mai 1934)	Äußeres Aussehen des Ampullen-Inhaltes nach 15 Mon. langem Aufbewahren im Dunkeln	Äußeres Aussehen nach 3-wöchiger Sonnen-Belichtung (August 1935)
Klare, farblose Ferrobicarbonat-Lösung F	unverändert = F	unverändert = F
F + geringe Mengen Kaliumnitrat, klare und farblose Lösung. F ₁	unverändert = F ₁	ockergelbe Trübung und feste Ausscheidung, Bildung von Fe ₂ O ₃ , H ₂ O
F + Na ₂ CO ₃ + KNO ₃ , farblose Lösung und weiße Fällung. F ₂	unverändert = F ₂	gelbbraune Färbung des Niederschlages. Bildung von Fe ₂ O ₃ , H ₂ O
F + Na-Silicat, farbl. Lösung + schneeweiße Fällung. F ₃	unverändert = F ₃	unverändert = F ₃
F + Na-Silicat + KNO ₃ , farblose Lösung + schneeweiße Fällung. F ₄	unverändert = F ₄	dunkelblaugrauer Niederschlag, teilweise Oxydation der Ferro-Ionen unter Bildung von Fe ₃ O ₄

Es ergibt sich als Resultat einer großen Anzahl von Versuchen, daß auch nach monatelangem Lagern im Dunkeln Nitrate von Ferrosalzen (Hydraten und Carbonaten) nicht reduziert werden, wenn jede Spur Sauerstoff ausgeschlossen wird. Durch die erwähnten Licht-Versuche läßt sich, wie zu ersehen ist, sehr einfach und sehr anschaulich die Tatsache demonstrieren, daß der durch Licht-Energie aus den Nitraten abgespaltene atomare Sauerstoff kräftig oxydierend wirkt und die in der Tabelle angegebenen Farben-Veränderungen vor sich gehen. Das aus Nitrat im Licht gebildete Nitrit reagiert natürlich momentan mit den überschüssigen Ferro-Ionen, und je nach dem p_H des Mediums erfolgt weitere und vollständige Reduktion der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen.