

zur Annahme von Kohlenoxyd-acetalen $C^{II}(O.R)_2$, wie zu der des Natriumoxy-äthoxy-methylens, $C^{II}(ONa).OC_2H_5$ ⁷⁾.

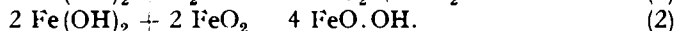
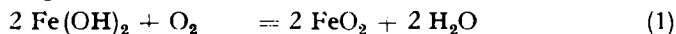
Der notwendige Arbeits-Aufwand wäre, am Ergebnis gemessen zu groß, und ich halte es für beweisend genug, daß es Scheibler in jetzt 14 Mitteilungen (eigentlich 15, da zwei Nr. 14 erschienen ⁸⁾) nicht ein einziges Mal gelungen ist, einen bisher unbekanntem Körper mit zweiwertigem Kohlenstoff wirklich herzustellen. Vielmehr werden unter dem Titel „Zur Kenntnis der Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff“ Darstellungen von Acetalen mit vierwertigem Kohlenstoff und allerlei Reaktionen beschrieben, die man auf dem Papier über Verbindungen mit 2-wertigem Kohlenstoff formulieren kann, ebensogut aber auch ohne diese durch nichts bewiesenen Zwischenprodukte.

Ebenso verzichte ich auf die Anmerkung 4 und 5 der letzten Mitteilung ⁹⁾ einzugehen, in denen Scheibler einerseits einen von mir hergestellten Körper zitiert, als sei er von ihm dargestellt, andererseits Übereinstimmung meiner, seine Arbeiten widerlegenden Veröffentlichungen mit seinen Arbeiten feststellt.

127. Alfons Krause und Z. Ernst: Autoxydation und Induktionswirkungen des Ferrohydroxyds in Gegenwart von γ -FeO.OH. Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde (XXIV. Mittel.) ¹⁾

Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen (Polen).
(Eingegangen am 21. Januar 1936.)

Die Oxydation des Ferrohydroxyds durch Luftsauerstoff ist eine induzierte Reaktion, bei welcher das Ferrohydroxyd teils als Induktor, teils als Acceptor auftritt ²⁾. Dieser als Autoxydation ³⁾ bezeichnete Vorgang beruht darauf, daß z. B. zwei Moleküle den Sauerstoff zunächst im Überschuß aufnehmen, welcher dann zwei weitere $Fe(OH)_2$ -Moleküle oxydiert. Im Prinzip wird diese Auffassung ganz allgemein anerkannt; die nähere Erklärung des Chemismus der Autoxydation hat aber mehrere Theorien ins Leben gerufen. Gemäß der Peroxyd-Theorie ⁴⁾ ließe sich der Vorgang durch folgende Gleichungen wiedergeben:



⁷⁾ F. Adickes u. Mitarbeiter, B. **68**, 1138 [1935], **67**, 1438 [1934], **63**, 3012 [1932].

⁸⁾ 2 Mitteilungen Nr. 8 wurden in der Weiterzählung berichtigt.

⁹⁾ B. **69**, 12 [1936].

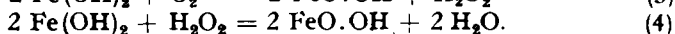
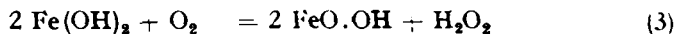
¹⁾ XXIII. Mittel.: B. **68**, 1734 [1935].

²⁾ vergl. z. B. Abeggs Handb. d. anorgan. Chem. Bd. IV, 3. Abt., 2. Tl. B. Lfg. 1, S. 13 ff. [1930].

³⁾ vergl. Abeggs Handb. d. anorgan. Chem. Bd. IV, 1. Abt., 1. H., S. 55 ff. [1927].

⁴⁾ vergl. A. Bach, Compt. rend. Acad. Sciences **124**, 952 [1897]; W. Manchot u. F. Glaser, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **27**, 420 [1901]; C. Engler u. J. Weissberg, Krit. Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation, Braunschweig 1904.

Nach der Dehydrierungs-Theorie von Wieland⁵⁾ könnte man folgendermaßen schreiben:



Nach Baudisch⁶⁾ können derartige Vorgänge auch komplexchemisch im Sinne der Wernerschen Koordinationslehre gedeutet werden. Abgesehen davon, welche Theorie man als die maßgebende gelten läßt, wird auf insgesamt 4 Moleküle $\text{Fe}(\text{OH})_2$ stets ein Molekül Sauerstoff benötigt⁷⁾, was durch Messungen des Sauerstoff-Verbrauchs erwiesen wurde. Dagegen hat man bisher keinen direkten Beweis erbringen können, daß die in den Gleichungen (1) bis (4) formulierten Oxydationsreaktionen, die auf einer hälftigen Aufnahme des Sauerstoffs durch das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ beruhen, richtig sind. Man ist aber zu einer solchen Auffassung berechtigt, da das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in Gegenwart anderer Acceptoren die Oxydation derselben in der bereits besprochenen Weise induziert, was sich an den betr. Aktivierungszahlen zu erkennen gibt, welche größer sind als einer normalen O_2 -Aufnahme durch das Ferrohydroxyd entsprechen würde⁸⁾.

Gelegentlich der Ferro-ferrit-Synthese aus $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und der krystallinen eisenigen Säure (γ -FeO.OH) im siedenden ammoniakalischen Reaktionsgemisch wurde von Krause und Tulecki⁹⁾ die Beobachtung gemacht, daß dabei zwei Reaktionen stattfinden, nämlich eine teilweise Oxydation des überschüssigen $\text{Fe}(\text{OH})_2$, während der übrige Teil des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ durch das γ -FeO.OH chemisch gebunden wird und in schwarzes Ferro-ferrit übergeht. Um unter den angegebenen Versuchsbedingungen ein Ferro-ferrit der Zusammensetzung $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2)_2]_n$ zu erhalten, mußte ein Reaktionsgemisch von 2 Mol FeO auf 1 Mol Fe_2O_3 angewandt werden, so daß also während der Ferro-ferrit-Reaktion ein Drittel¹⁰⁾ des ursprünglich im Reaktionsgemisch befindlichen Ferrohydroxyds der Oxydation anheimfiel. Dabei wurde auf Grund der Reaktionsgleichungen angenommen, daß der Luft-sauerstoff in Bezug auf die oxydierte $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Menge im Überschuß aufgenommen wird. Um diese Annahme zu prüfen, wurden in der vorliegenden Arbeit direkte Messungen des Luft-sauerstoff-Verbrauches ausgeführt.

I) Apparatur und Ausführung der Versuche.

Die für die Messungen notwendige Apparatur bestand aus einem Lunge-Nitrometer A, das durch einen Gummischlauch B mit einem 500 ccm-Stehkolben C in der durch Figur 1 veranschaulichten Weise verbunden war. Der Kolben C hatte einen Tropftrichter D als Aufsatz, welcher mit Ammoniak-

⁵⁾ H. Wieland: Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge, Stuttgart 1933.

⁶⁾ O. Baudisch, B. 54, 406 [1920]; 55, 2698 [1922].

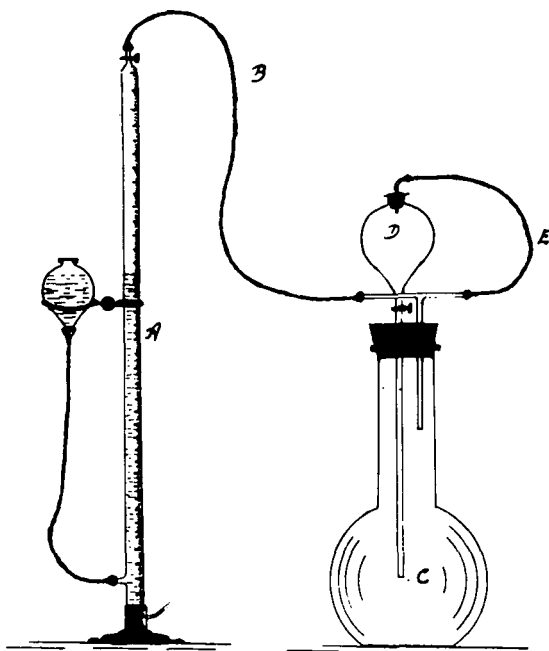
⁷⁾ Dabei entsteht ein gelbes Meta-hydroxyd von ringförmigem Molekülbau; bei langsamer Oxydation bildet sich γ -FeO.OH (krystalline eisenige Säure), das ebenfalls zu den Meta-ferrihydroxyden gehört. A. Krause u. K. Pilawski, Ztschr. anorgan. allem Chem. 197, 301 [1931].

⁸⁾ Siehe die betr. Literatur in Abeggs Handb., I. c.

⁹⁾ A. Krause u. J. Tulecki, Ztschr. anorgan. allem Chem. 213, 292 [1933].

¹⁰⁾ Bei Krause u. Tulecki (l. c.) ist irrtümlich die Hälfte statt ein Drittel angegeben.

Lösung¹¹⁾ gefüllt war. Im Kolben C befand sich eine Mischung von γ -FeO.OH als wäßriges Sol bzw. Suspension, einer mit Schwefelsäure angesäuerten Ferrosulfat-Lösung sowie gegebenenfalls Äthylalkohol, der für die vorliegenden Versuche als fremder Acceptor verwendet wurde. Nachdem die Versuchstemperatur sich konstant eingestellt hatte, wurde der Stand der Wassersäule im Nitrometer A mehrfach abgelesen, sodann die Verbindung von D nach C hergestellt, worauf die Fällung des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ erfolgte. Das ganze Reaktionsgemisch wurde durch horizontales Umschwenken gut vermischt und weiter die Sauerstoff-Aufnahme verfolgt. Während der Ablesungen befand sich die ganze Apparatur im Ostwaldschen Thermostaten (Nitrometer etwa bis zur Hälfte unter Wasser), wobei außerdem noch auf konstanten Außendruck geachtet wurde.



Figur 1.

Je nach dem der Oxydationsvorgang schnell (\times) oder langsam ($\times \times$) geleitet wurde, wurde das Reaktionsgemisch im Kolben C kräftig geschüttelt (\times) oder sich selbst überlassen ($\times \times$). Letztenfalls trat neben der Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ noch Ferro-ferrit-Reaktion ein.

II) Autoxydation und Induktionswirkungen des Ferrohydroxyds in Gegenwart von γ -FeO.OH bei stattfindender Ferro-ferrit-Reaktion.

Zur Einwirkung gelangten folgende Mengen: 1) 10 ccm einer Ferrosulfat-Lösung (\approx 19.23 ccm 0.1-n. KMnO_4), welche im Liter 60 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 40 ccm 98-proz. H_2SO_4 enthielt. 2) 50 ccm eines Sols bzw. Suspension

¹¹⁾ In einigen Fällen, besonders bei der schnellen Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$, wurde auch NaOH-Lösung verwendet; vergl. weiter unten.

von γ -FeO.OH-Hydrogel¹²⁾ (= 0.1536 g Fe₂O₃). 3) 10 ccm 96-proz. Äthylalkohol bzw. 10 ccm H₂O. 4) 30 ccm NH₃-Lösung 0.84-n. Das Molekularverhältnis FeO:Fe₂O₃ im Reaktionsgemisch betrug also 2:1. Die Ammoniakkonzentration nach Ausfällung des Ferrohydroxyds war 0.09-n. NH₃¹³⁾.

Im ruhenden, ammoniakalischen Reaktionsgemisch trat die Ferro-ferrit-Reaktion (Schwarzfärbung) nach etwa 24 Stdn. ein¹⁴⁾. Die Temperatur sank während der Nachtzeit auf etwa 12°¹⁵⁾. Um möglichst vergleichbare Versuchsbedingungen zu schaffen, wurde zu gleicher Zeit und im gleichen Thermostaten stets ein „Versuchspaar“, d. h. mit Alkohol und ohne Alkohol angesetzt und untersucht. Nach Beendigung eines jeden Versuches wurde das ganze Reaktionsgemisch im Kolben C mit 15 ccm H₂SO₄ (98%) versetzt, bis zur vollständigen Auflösung des Eisenhydroxyd-Niederschlages gekocht und mit 0.1-n. KMnO₄ titriert. Bei Anwesenheit von Äthylalkohol achteten wir auf vollständige Verflüchtigung desselben. Durch besondere Proben wurde noch in Erfahrung gebracht, daß Äthylalkohol auf Ferrisulfat nur innerhalb der Fehlergrenzen reduzierend wirkt¹⁶⁾. Ähnlich verhielt sich in dieser Beziehung Acetaldehyd, der bei der Oxydation des Äthylalkohols evtl. entstanden sein konnte. Die Ergebnisse sind in der Tabelle und graphisch in Fig. 2 wiedergegeben, wobei der besseren Übersicht halber nur die Kurven für das Versuchspaar 2a/2b aufgezeichnet sind.

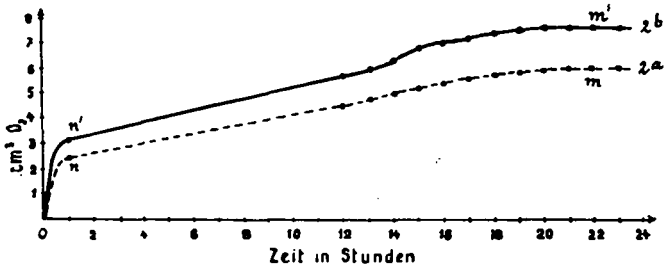


Fig. 2.

¹²⁾ Gelbes, rotstichiges γ -FeO.OH, hergestellt durch Luftoxydation von gefälltem Ferrocyanat nach A. Krause, K. Moroniówna u. E. Przybylski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 203 [1934].

¹³⁾ In NaOH-haltigem Medium kam selbst bei 24-stdg. Versuchsdauer die Ferro-ferrit-Reaktion nicht so leicht zustande, da offenbar das Fe(OH)₂ in der NaOH-Lösung bereits umgeladen (negativ geladen) und demgemäß als kationisches FeII nicht recht wirksam ist. Dagegen wurden bei der schnellen und vollständigen Oxydation des Fe(OH)₂ sowohl in NH₃- als auch in NaOH-haltigem Milieu praktisch dieselben Effekte erzielt.

¹⁴⁾ Es ist nicht ratsam, daß die Ferro-ferrit-Reaktion schneller erfolgt, da dann die A.-Z.-Werte kleiner ausfallen können.

¹⁵⁾ Bei höherer Temperatur ist die Geschwindigkeit der Ferro-ferrit-Bildung größer; im siedenden Reaktionsgemisch erfolgt sie schon in wenigen Minuten; A Krause u. J. Tulecki, l. c.

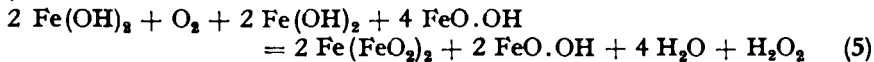
¹⁶⁾ Fehler etwa 0.1 ccm 0.1-n. KMnO₄.

Tabelle. Autoxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in Gegenwart von $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$. Nr. 1a, 2a, 3a, 4a ohne Äthylalkohol, Nr. 1b, 2b, 3b, 4b mit Äthylalkohol. KMnO_4 -Verbrauch vor der Reaktion = 19.23 ccm 0.1-n. KMnO_4 für sämtliche Versuche.

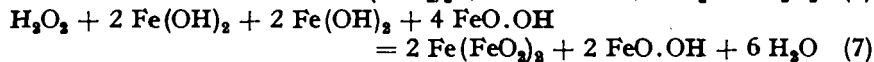
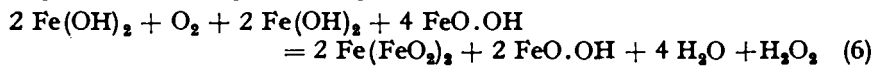
Nr.	Temp.	Barometerstand in mm	Zeit in Stdn.	Sauerstoff-Verbrauch (abgelesen) in ccm		Gesamt-sauerstoff-Verbrauch, berechnet für $t = 0^\circ$, $p = 760$ mm	Verbrauch von 0.1-n. KMnO_4 nach beendeter Reaktion	A.-Z.
				Versuche a	Versuche b			
1a und 1b	17.8°	757.5	0.00	0.0	0.0	5.32 ccm für 1a	14.19 ccm für 1a	1.60
	17.8°	757.5	0.50	2.1	2.5			
	17.8°	757.0	0.90	2.7	3.8			
	17.8°	757.5	15.50	5.0	7.6			
	17.8°	757.5	15.75	5.1	7.8	7.7 ccm für 1b	14.47 ccm für 1b	
	17.8°	757.5	16.25	5.2	7.8			
	17.8°	757.5	18.00	5.6	8.3			
	17.8°	757.7	21.00	5.8	8.4			
17.8°	757.7	22.00	5.8	8.4				
2a und 2b	18.0°	755.5	0.00	0.0	0.0	5.49 ccm für 2a	15.71 ccm für 2a	2.33
	18.0°	755.5	1.00	2.5	3.2			
	18.0°	755.5	12.00	4.5	5.7			
	18.0°	755.5	13.00	4.8	6.0			
	18.0°	755.5	15.00	5.2	6.8	6.99 ccm für 2b	15.24 ccm für 2b	
	18.0°	755.5	17.00	5.6	7.2			
	18.0°	755.5	20.00	5.9	7.6			
	18.0°	755.3	22.00	6.0	7.6			
18.0°	755.3	23.00	6.0	7.6				
3a und 3b	21.2°	752.0	0.00	0.0	0.0	4.94 ccm für 3a	15.72 ccm für 3a	2.20
	21.2°	752.0	0.50	1.0	1.6			
	21.2°	752.0	15.25	3.9	5.4			
	21.2°	752.0	16.25	4.2	5.7			
	21.2°	752.0	18.25	4.8	6.3	6.55 ccm für 3b	16.0 ccm für 3b	
	21.2°	752.0	21.25	5.4	7.0			
	21.2°	752.2	23.25	5.5	7.3			
	21.2°	752.2	24.25	5.5	7.3			
4a und 4b	20.2°	754.2	0.00	0.0	0.0	4.96 ccm für 4a	15.90 ccm für 4a	2.25
	20.2°	754.2	0.33	1.5	2.1			
	20.2°	754.2	14.00	4.0	5.3			
	20.2°	754.2	16.00	4.6	5.9			
	20.2°	754.2	18.00	5.0	6.3	6.59 ccm für 4b	15.81 ccm für 4b	
	20.2°	754.2	22.00	5.5	7.1			
	20.2°	754.0	24.00	5.5	7.3			
	20.2°	754.0	25.00	5.5	7.3			

Der O_2 -Verbrauch beträgt bei vollständiger Oxydation des gesamten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 12.8 ccm bei $p = 760$ mm und $t = 0^\circ$ (experimenteller Wert); der theoretische Wert beläuft sich auf 12.0 ccm. Die in der Tabelle angegebenen Aktivierungszahlen (A.-Z.) wurden unter Zugrundelegung des gefundenen Wertes (12.8 ccm) errechnet, wodurch die A.-Z.-Werte zwar etwas kleiner, aber experimentell sicherer ausfallen.

Die gefundenen Aktivierungszahlen sind groß; im Beisein von Äthylalkohol, der ein guter Acceptor ist, ist die A.-Z. = 2.50 bis 3.04, ohne Äthylalkohol beträgt der A.-Z.-Wert 1.60 bis 2.33, der auch noch recht hoch ist. Damit ist zum ersten Mal zahlenmäßig der Beweis erbracht, daß die Autoxydation des Ferrohydroxyds im Prinzip im Sinne der Gleichungen (1) und (2) bzw. (3) und (4) [S. 656 u. 657] stattfindet, wie dies schon Wieland, Manchot und andere Forscher angenommen hatten. Zugleich finden auch die oben erwähnten, von Krause und Tułeckı seinerzeit gemachten Annahmen eine Stütze. Übereinstimmend damit ist zwecks Erklärung des Chemismus dieser Vorgänge zu beachten, daß das System $\text{Fe}(\text{OH})_2/\gamma\text{-FeO.OH}$ von zwei mit einander konkurrierenden Reaktionen beherrscht wird: 1) der Autoxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und 2) der Ferro-ferrit-Reaktion. Unter günstigsten Versuchsbedingungen gelingt es, wie bei den vorliegenden Versuchen, „die beiden weiteren“ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Moleküle abzulenken, indem man sie, bevor sie oxydiert werden, durch das $\gamma\text{-FeO.OH}^{17)}$ bindet:



„Die beiden weiteren“ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Moleküle werden aus dem Oxydationsmilieu sozusagen entfernt und sind, nachdem sie in Ferro-ferrit übergegangen sind, gegen die Luftoxydation unempfindlich¹⁸⁾. Das Zustandekommen der Ferro-ferrit-Reaktion gewährleistet allerdings noch nicht hohe Aktivierungszahlen, wenn nämlich die Oxydations-Geschwindigkeit kleiner ist oder gegenüber der Geschwindigkeit der Ferro-ferrit-Reaktion¹⁹⁾ zurückbleibt, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:



Für die in der Tabelle sowie in Fig. 2 wiedergegebenen experimentellen Ergebnisse liegen die Verhältnisse so, daß die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen verhältnismäßig klein sind, aber nicht gleich, vor allem zeitlich nicht gleich. Anfangs ist die Oxydations-Geschwindigkeit recht groß (o—n, Fig. 2) und von der Reaktion der Ferro-ferrit-Bildung nicht überlagert; später verschiebt sich, infolge Abnahme²⁰⁾ der Oxydations-Geschwindigkeit

¹⁷⁾ Das $\gamma\text{-FeO.OH}$ hat deutlich saure Eigenschaften (isoelekt. Punkt $\text{pH} = 5.2$) und bildet ein Silberferrit (AgFeO_2)_n, weshalb es kristalline eisenige Säure genannt wird; vergl. z. B. A. Krause, K. Moroniówna u. E. Przybyłski, l. c.

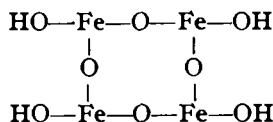
¹⁸⁾ Schüttelt man nach erfolgter Schwarzfärbung des Niederschlages (nach etwa 24 Stdn.) den Inhalt des Kolbens C kräftig, so erfolgt dennoch keine Sauerstoff-Aufnahme mehr. Schon Krause u. Tułeckı (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 195, 228 [1931]) haben auf die Luftbeständigkeit des aus $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und $\gamma\text{-FeO.OH}$ synthetisierten Ferro-ferrits hingewiesen.

¹⁹⁾ Unter anderen Versuchsbedingungen und bestimmten Mengenverhältnissen wäre wohl denkbar, daß nur Ferro-ferrit-Bildung ohne gleichzeitige oder parallelgehende Autoxydation im Sinne folgender Gleichung erfolgt: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{FeO.OH} = \text{Fe}(\text{FeO}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (8).

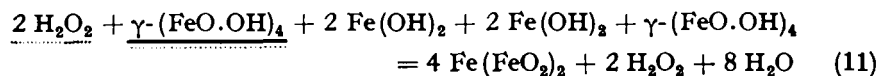
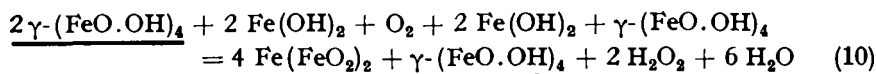
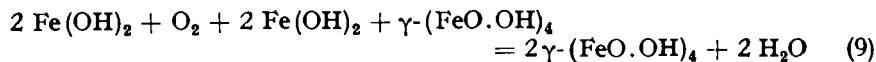
²⁰⁾ Der Einwand, daß die Abnahme der Oxydations-Geschwindigkeit auf den Sauerstoffmangel im ruhenden Reaktionsgemisch zurückzuführen ist, trifft nur in gewissem Sinne zu. Man vergleiche hierzu die Tabelle und Fig. 2, o—n'—m', wobei die Sauerstoff-Aufnahme in Gegenwart von Äthylalkohol viel größer ist.

($n-m$), das Verhältnis der beiden Reaktions-Geschwindigkeiten immer mehr zugunsten der Ferro-ferrit-Reaktion, wobei wir die Frage offen lassen möchten, ob die Geschwindigkeit derselben im Laufe der Zeit zunimmt²¹⁾ oder nicht.

Auf Grund dieser Tatsachen sind wir geneigt, die im System $\text{Fe}(\text{OH})_2/\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ sich abspielenden Vorgänge als Kettenreaktion²²⁾ aufzufassen, die durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben ist. In dem Ansatz ist ferner berücksichtigt, daß auf ein Ringmolekül γ -Ferrihydroxyd



vier Moleküle $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zur Einwirkung gelangen, d. h. im Mol.-Verh. $2 \text{FeO} : 1 \text{Fe}_2\text{O}_3$ der im Reaktionsgemisch sich befindlichen Komponenten²³⁾.



Um das Bild nicht weiter zu komplizieren, wurde in den Gleichungen (9) und (10) auf die Wirkungsweise des molekularen Sauerstoffes nicht näher eingegangen. Für Gleichung (9) kann man den gleichen Reaktionsmechanismus aufstellen wie in den Gleichungen (1) bis (4) gemäß Wielands bzw. Manchots (l. c.) Anschauungen, oder auch im Sinne der von Krause und Tułeckı (l. c.) seinerzeit gemachten Voraussetzungen, wo auch die strukturellen Einzelheiten des von ihnen angenommenen Reaktionsmechanismus zu finden sind. Letztere Möglichkeit dürfte besonders für Gleichung (10) von Bedeutung sein, wie folgende Überlegung zeigt.

Die Wasserstoffe des $\gamma\text{-(FeO}\cdot\text{OH)}_4$, welche durch Silber austauschbar sind²⁴⁾, werden in dem ammoniakalischen (alkalischen) Milieu durch die Ammoniakbase und besonders wohl durch das anwesende $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im Sinne Wielands (l. c.) aktiviert, so daß der molekulare Sauerstoff dehydrierend wirken kann, wobei nach Krause und Tułeckı (l. c.) H_2O_2 und ein „sekundäres“ Eisen(III)-peroxyd aus $\gamma\text{-(FeO}\cdot\text{OH)}_4$ entstehen kann. Das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ selbst scheint während dieses Vorgangs gegen die Oxydation, oder besser gesagt, gegen die Umwandlung in dreiwertiges Eisen zunächst geschützt

²¹⁾ Es wäre möglich, daß die Geschwindigkeit der Ferro-ferrit-Bildung autokatalytisch beschleunigt wird. Auch Keimbildung und Krystallwachstum dürften hier eine bedeutende Rolle spielen. Das betr. Ferro-ferrit zeigt die Röntgen-Struktur des Magnetits; C. Carius, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 197, 254 [1931].

²²⁾ Wegen der Kompliziertheit der Reaktion sind die A.-Z.-Werte nicht so gut reproduzierbar wie bei der vollständigen Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

²³⁾ Auch die Gleichungen (5), (6) und (7) gehen von demselben Molekularverhältnis des reagierenden Ferro- und Ferri-Eisens aus. ²⁴⁾ A. Krause u. K. Pilawski, l. c.

zu sein und wird durch das γ -(FeO.OH)₄ schnell gebunden, ehe es in die Ferri-Form übergeht²⁵⁾. Das erwähnte Eisen(III)-peroxyd gibt offenbar infolge hydrolytischer Spaltung H₂O₂ ab. In Gleichung (11) erfolgt keine Oxydation sondern ausschließlich Ferro-ferrit-Bildung. Der Nachweis des Wasserstoffperoxyds ist uns auch diesmal gelungen²⁶⁾. Wir werden darüber später noch ausführlich berichten, da z. Z. Untersuchungen im Gange sind, welche sich mit der Festlegung der optimalen Versuchsbedingungen der H₂O₂-Bildung beschäftigen. Es darf auch hier nicht erwartet werden, daß die Auffindung größerer H₂O₂-Mengen gelingt, wie es auf Grund der Gleichungen scheinen möchte, da das entstehende Ferro-ferrit das H₂O₂ katalytisch zersetzt, wovon wir uns durch spezielle Versuche überzeugten.

Die obigen Gleichungen (9), (10) und (11) stimmen in brutto mit den experimentellen Befunden gut überein. Die berechnete Aktivierungszahl (A.-Z.) beträgt nach (9), (10), (11) = 2, und das Reaktionsprodukt ist ein Ferro-ferrit von der Zusammensetzung FeO : Fe₂O₃ = 1 : 1. Die Zusammensetzung eines von uns untersuchten schwarzen Reaktionsproduktes nach beendeter Sauerstoff-Aufnahme entsprach dem Mol.-Verh. FeO : Fe₂O₃ = 1 : 1.11.

III) Autoxydation und Induktionswirkungen des Ferrohydroxyds in Gegenwart von γ -FeO.OH ohne Ferro-ferrit-Reaktion.

Geht die Autoxydation des Ferrohydroxyds im System Fe(OH)₂/ γ -FeO.OH derart vor sich, daß aus irgendwelchen Gründen die Ferro-ferrit-Reaktion nicht eintreten kann, so ergeben sich die bekannten niedrigeren Aktivierungszahlen, wie sie in Gegenwart von Ferrohydroxyd allein, ohne Beisein von γ -FeO.OH erhalten werden. Das γ -FeO.OH verhält sich in solchen Fällen so, als ob es garnicht vorhanden wäre. Das Nichtzustandekommen der Ferro-ferrit-Reaktion kann darin seinen Grund haben, daß die Oxydations-Geschwindigkeit des Fe(OH)₂ sehr groß ist, was bei kräftigem Schütteln des ammoniakalischen Reaktionsgemisches leicht erreicht wird, falls nur der NH₃-Gehalt der Mutterlauge nicht zu hoch ist²⁷⁾. In unseren Fällen, d. h. bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen, ließ sich die vollständige Oxydation schon innerhalb 5 Minuten durchführen. Für Ferrohydroxyd (ohne sonstige Zusätze, nur in Gegenwart von γ -FeO.OH) wurden solchenfalls Aktivierungszahlen von 1 bis 1.1 gefunden, übereinstimmend mit den früheren Befunden anderer Beobachter (l. c.). Im Beisein von Äthylalkohol ergaben sich unter gleichen Bedingungen Aktivierungszahlen von 1.4—1.5. Das Verhältnis der beiden A.-Z.-Werte, d. h. A.-Z. (ohne Alkohol) : A.-Z. (mit Alkohol), beträgt also rund 1 : 1.4. Hervorzuheben ist, daß auch die im Kapitel II) besprochenen hohen A.-Z.-Werte, die sich

²⁵⁾ Es konnte in diesem Zusammenhang zwischen der Oxydations-Geschwindigkeit des O₂ und des H₂O₂ nicht unterschieden werden. Die beiden Geschwindigkeiten dürften jedoch in dem ammoniakalischen Medium (0.09-n. NH₃) nicht allzu sehr differieren.

²⁶⁾ Sehr wahrscheinlich ist, daß die Autoxydation des metallischen Eisens auf ganz ähnlichen Reaktionen beruht, wie sie hier geschildert wurden, so daß der von Wieland (l. c.) dabei geführte Nachweis von H₂O₂ wie oben zu erklären wäre.

²⁷⁾ Ist der NH₃-Gehalt der Mutterlauge zu hoch, so kann trotz kräftigen Schüttelns Ferro-ferrit-Reaktion eintreten, da das gebildete Eisen(III)-hydroxyd sich stark negativ auflädt und demgemäß mit dem verbliebenen Ferrohydroxyd sich leichter verbindet.

bei gleichzeitig stattfindender Ferro-ferrit-Reaktion ergaben, in einem ganz ähnlichen Verhältnis zu einander stehen.

Eigenartig verhielt sich Trinatriumarsenit im System $\text{Fe}(\text{OH})_2/\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$. Hier trat selbst in ruhenden Reaktionsgemischen keine Ferro-ferrit-Reaktion ein, offenbar deshalb, weil das $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ durch das Na-arsenit „blockiert“ wird. Sogar bei Siedetemperatur erfolgte keine Schwarzfärbung. Beim Schütteln des NH_3 - oder NaOH -haltigen Reaktionsgemisches oxydierte das $\text{Fe}(\text{OH})_2$ vollständig und die Aktivierungszahl betrug in genügend konzentrierter Lösung bis 2, was bereits Manchot (l. c.) für $\text{Fe}(\text{OH})_2$ als Induktor und Natriumarsenit als Acceptor im alkalischen Medium (NaOH) gefunden hatte.

Zusammenfassung.

Es wurde die Autoxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in Gegenwart von $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ im ruhenden ammoniakalischen Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur untersucht, wobei Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ durch Luftsauerstoff und Ferro-ferrit-Reaktion stattfinden, welche gesondert beobachtet werden, aber auch miteinander in Wettbewerb treten können. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen ist maßgebend für den Verlauf der Vorgänge im System $\text{Fe}(\text{OH})_2/\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$.

Es wurde experimentell nachgewiesen, daß das Ferrohydroxyd bei der Autoxydation als Induktor und Acceptor fungiert, wobei Aktivierungszahlen (A.-Z.) = rund 2 gefunden wurden. Die hohen A.-Z.-Werte sind so zu erklären, daß der von 2 Molekülen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aufgenommene doppelte O_2 -Überschuß nicht imstande ist, die beiden weiteren $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Moleküle zu oxydieren, da dieselben zuvor durch das $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ (krystalline eisenige Säure) gebunden werden, wodurch schwarzes Ferro-ferrit entsteht. Das in dieser Verbindung vorhandene Ferro-Eisen ist gegen die Luftoxydation unempfindlich.

Der Chemismus dieser Erscheinungen ist recht kompliziert und kann als Kettenreaktion gedeutet werden [Gleichungen (9), (10), (11) im Text]. Die Bildung von Wasserstoffperoxyd wurde dabei positiv nachgewiesen.

In Gegenwart von Äthylalkohol als Acceptor wurden unter sonst gleichen Versuchsbedingungen A.-Z.-Werte = rund 3 gefunden.

Falls im System $\text{Fe}(\text{OH})_2/\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ keine Ferro-ferrit-Reaktion eintritt, wie z. B. bei der schnellen Oxydation des $\text{Fe}(\text{OH})_2$, so erhält man A.-Z. = etwa 1, mit Äthylalkohol als Acceptor 1.4, mit Trinatriumarsenit bis zu 2. Das $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ ist also in solchen Fällen ohne Einfluß.