

von hämophilen Bakterien in erster Linie mit der vorliegenden Konzentration von gelöstem Sauerstoff und mit der Aktivierung von Sauerstoffmolekülen verknüpft zu sein<sup>9)</sup>. Ein diesbezügl. Studium mit den auf dem neuen Wege hergestellten spektralreinen allotropen Eisenoxyden verspricht weitere interessante Aufklärungen der anfangs so verwickelten und schwierigen Frage nach der Bedeutung von Spuren Blut für das Wachstum und die Virulenz hämophiler Bakterien<sup>10)</sup>.

#### 45. Oskar Baudisch und Stewart Holmes: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf spektralreine magnetische Eisenoxyde verschiedener Herstellungsart<sup>1)</sup>.

[Aus d. Staatl. Wissenschaftl. Institut für Balneologie, Saratoga Springs/N. Y., U. S. A.]  
(Eingegangen am 27. November 1936.)

In der vorangehenden Arbeit haben wir unanfechtbar dargelegt, daß sich allotrope Eisenoxyde ( $\gamma$ - und  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) einzig und allein auf Grund ihrer Raumisomerie chemisch und biologisch verschieden verhalten. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt werden, daß magnetische Eisenoxyde gleicher Raumstruktur (kubisch) auf Grund ihrer thermischen Vorgeschichte, physikalische und chemische Verschiedenheiten aufweisen.

Die beiden verwandten  $\gamma$ -Eisenoxyde, die vollkommen frei von fremden Elektrolyten sind, unterscheiden sich in erster Linie durch ihre verschiedene Dichte. Die meisten Substanzen haben eine reale Dichte, die erheblich unter der des idealen Krystallgitters (röntgenographische Dichte) bleibt. Also sind im Innern Leer- und Lockerstellen vorhanden. Diese bedingen Grenzflächen. Gerade bei  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sind solche Leerstellen fast gleichzeitig von drei verschiedenen Seiten gefunden worden<sup>2)</sup>. Welc und der Verf. haben schon vor zehn Jahren magnetische Eisenoxyde verschiedener Herstellungsart und von verschiedener Dichte chemisch, magnetisch und biologisch untersucht. Es wurde gezeigt<sup>3)</sup>, daß die Beziehungen zwischen biokatalytischer Wirkung und Magnetismus von Eisenoxyden nicht nur rein empirischer Natur sind. Beide sind Funktionen von Gitteranomalien, die Grenzflächen erzeugen. Von deren Gestalt, von der Größe der Zwischenräume und der Körner und von Spannungserscheinungen, allgemein gesprochen von der „Güte“ der Krystalle, hängt die Größe der inneren textuellen entmagnetisierenden Wirkung ab. Die Ergebnisse unserer damaligen Untersuchungen sind in der erwähnten Arbeit<sup>4)</sup> graphisch aus Hysteresis-Schleifen zu ersehen. Wir haben zum erstenmal an synthet. Eisenoxyden gezeigt, daß die Bestimmung der grundlegenden magnetischen Eigenschaften (Hysteresis, Remanenz, Koerzitivkraft) ein Werkzeug zur Ermittlung feinbaulicher Strukturänderungen dar-

<sup>9)</sup> Journ. Exp. Med. **42**, 473 [1925].

<sup>10)</sup> O. T. Avery u. Mitarbeiter, Journ. Exp. Med. **34** u. **38—40**.

<sup>1)</sup> V. Mittel.: „Über Beziehungen zwischen Raumstruktur und biologischer Wirkung von allotropen Eisenoxyden“.

<sup>2)</sup> G. Hägg, Ztschr. physikal. Chem. B. **29**, 95 [1935] u. B. **29**, 88 [1935]; E. Kordes, Ztschr. Kristallogr. (A.) **91**, 193 [1935]; E. I. W. Verwey, Ztschr. Kristallogr. (A.) **91**, 65 [1935]. <sup>3)</sup> Naturwiss. **14**, 1005 [1926]. <sup>4)</sup> l. c.

stellt, welche sich in Bereichen abspielen, die klein sind gegenüber den der Röntgen-Analyse zugänglichen Dimensionen.

Unsere damaligen Arbeiten wurden noch nicht mit spektralreinen Oxyden ausgeführt, ebenso war eine genaue Kontrolle des Ausgangsmaterials und der Herstellungsart noch nicht möglich. Die Arbeiten hatten aber ergeben, daß die magnetische Permeabilität der verschiedenen hergestellten ferromagnetischen Eisenoxyde mit verschiedener biologischer Wirkung keine großen Unterschiede aufweist, während die Unterschiede in den Hysteresis-Erscheinungen enorm sind und somit zur Charakterisierung dienen können. Die Lösung der Frage bezüglich der biokatalytischen Unterschiede der ferromagnetischen, kubischen Eisenoxyde verschiedener Herstellungsart war viel komplizierter als die Frage bezüglich der Unterschiede bei raumisomeren Eisenoxyden (s. vorangehende Mittel.). Es bedurfte eingehender Vorarbeit mit künstlich hergestellten reinsten Eisenoxyden, um eine große Reihe von genauen Hysteresis-Messungen anstellen und daraus Schlüsse ziehen zu können.

Über diese Arbeiten haben Welo und der Verf. im American Journal of Science ausführlich berichtet<sup>5)</sup>. Wir konnten die magnetischen Eisenoxyde, was ihre magnetische Härte anbelangt, in zwei Hauptgruppen teilen: I) in solche, die aus spektralreinem  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O durch Entwässern bei Atmosphärendruck bei 180—240° hergestellt wurden, eine geringe Dichte und eine geringe magnetische Härte besaßen, II) in solche, die über Magnetit durch höheres Erhitzen von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt wurden. Sie besaßen eine erheblich größere Dichte und waren magnetisch als hart zu bezeichnen.

Für die vorliegenden Untersuchungen verwandten wir aus der obigen Versuchsreihe zwei in bezug auf die magnetische Härte extreme Fälle. Die Hysteresis-Schleifen der beiden  $\gamma$ -Oxyde sind den folgenden Figuren zu entnehmen.

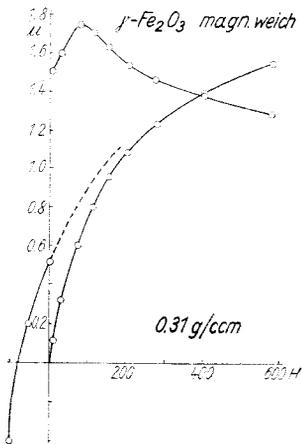


Abbildung 1.

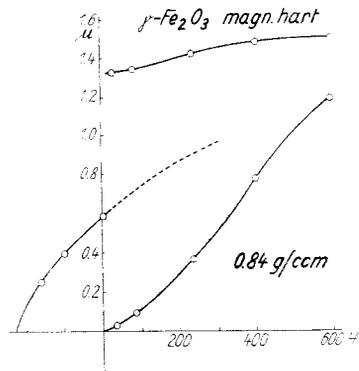


Abbildung 2.

Zum Vergleich der chemischen Reaktivität magnetisch weicher und harter  $\gamma$ -Eisenoxyde gegenüber wäßr. Hydrazin-Lösungen verwandten wir außerdem  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das entsprechend der vorangehenden Mitteilung bei

<sup>5)</sup> L. A. Welo u. Oskar Baudisch, Amer. Journ. Science 28, 139 [1934].

hohem Druck, aber relativ niedriger Temperatur hergestellt worden war, also aus dem gleichen Ausgangsmaterial und bei gleicher Temperatur wie das  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetisch weich.

#### Darstellung der verwandten Eisenoxyde.

1)  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetisch weich. Als Ausgangsmaterial diene spektralreines  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , das bei  $240^\circ$  entwässert wurde.

2)  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetisch hart. Hämatit ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) aus Eisencarbonyl, sog. Eisenrot der I.-G. Farbenindustrie, wurde bei  $460^\circ$  in geschmolzenem Natriumacetat zu schwarzem Magnetit reduziert und hierauf bei  $360^\circ$  in geschmolzenem  $\text{KNO}_3$  zum  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert. Ein ganz geringer Teil von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  bleibt gewöhnlich zurück.

3)  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus obigem  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $240^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr.

Als Hydrazinreagens wurde sowohl die technische 42-proz., als die chemisch reine 50-proz. Lösung verwendet.

Schon äußerlich treten mit den drei erwähnten Oxyden von analytisch gleicher chemischer Zusammensetzung beim Zusammenbringen mit wäbr. Hydrazin bedeutende Unterschiede auf. Rotbraunes  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetisch weich, wird in kurzer Zeit an der Oberfläche zu schwarzem Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , reduziert, wobei reichliche Gasentwicklung eintritt. Gelbbraunes  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magnetisch hart, verhält sich ähnlich, nur auffallend weniger aktiv. Ziegelrotes  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bleibt ziegelrot und Gasentwicklung ist nicht zu bemerken, d. h.  $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ist zunächst ohne jede chemische Wirkung<sup>6)</sup>.

#### Quantitative Versuche.

Die drei Oxyde wurden im Trockenofen bei  $100^\circ$  zu konstantem Gewicht gebracht und je 0.03 g wurden für Versuche verwendet. Um die Arbeitsbedingungen möglichst gleichmäßig zu gestalten, wurden drei Oxyde gleichzeitig reduziert. In drei Platinschalen wurden je 0.03 g Oxyd mit je 4 ccm verd. Hydrazin (1 ccm 42-proz. Hydrazin-Lösung und 3 ccm dest. Wasser) durch Umschwenken vermischt, die Schalen auf einem gemeinsamen Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die Trockenrückstände mußten durch Waschen mit ausgekochtem Wasser von u. U. noch vorhandenem Permanganat reduzierendem Hydrazin befreit werden. Die Waschwässer wurden mit  $n/_{100}$ -Permanganat auf Reduktionsfähigkeit geprüft. Die Rückstände der Platinschalen wurden hierauf in einer Mischung von 10 ccm verd. 35-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 5 ccm  $\text{HF}$  unter Erhitzen gelöst. Das gelöste Eisenoxyd wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und die Menge gebildeten zweiwertigen Eisens mit  $n/_{50}$ -Permanganat bestimmt (s. Tab.).

Die Methode macht auf große Genauigkeit keinen Anspruch. Sie diente jedoch vollkommen unseren Zwecken. Da wir eine größere Anzahl Versuche mit dem gleichen Material unternommen haben, erhielten wir gute Durchschnittswerte. Die Zersetzung der wäbr. Hydrazin-Lösung und die gleichzeitige Reduktion von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  an der Oberfläche der Oxyde ist höchstwahrscheinlich katalytischer Natur. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß sich erhebliche Unterschiede in der Reaktivität der beiden ferromagnetischen Oxyde

<sup>6)</sup> Es muß hier bemerkt werden, daß die drei Oxyde, was chemische Reaktivität (Gasentwicklung) anbelangt, sich mit Superoxol, Merck, ganz ähnlich verhalten.  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , magn. weich, zersetzt es schon in der Kälte unter heftiger Gasentwicklung.

zeigen. Die Aktivität des  $\alpha$ -Eisenoxyds gleicher Herstellungsart bleibt weit hinter der der  $\gamma$ -Oxyde zurück. Damit wird ein Teil unserer früheren Angaben (s. voranstehende Mitteilung) auch quantitativ bestätigt.

Tabelle 1.

Eisenoxyde	Packungs-Dichte g/ccm	Absorption von Wasser in %	Reduktion von FeIII zu FeII. Durchschnitt in % aus je 4 Versuchen	
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , magnet. weich	0.69	17.4	7.28	
			6.16	
			7.19	
			8.59	7.31
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , magn. hart	1.57	2.92	3.73	
			4.29	
			2.49	
			4.11	3.66
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	3.08	1.05	
			1.56	
			1.36	
			1.05	1.26

Die leichtere Reduzierbarkeit magnetisch weicher Eisenoxyde ist augenscheinlich. Wir haben uns, was die Bildung von FeII anbetrifft, auch mit anderen Reduktionsmitteln überzeugt, z. B. reinstes Glykol bei 120° (Tab. 2).

Tabelle 2.

Eisenoxyde und Hydrate (frei von FeII)	Reduktionsmittel:	
	Reinstes Glykol	% FeII gebildet in festem Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bzw. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sog. „Siderac“ von der Auer- Gesellschaft .....	6 Stdn. auf d. Schüttel- maschine bei 120°	10.9
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus Fe(CO) <sub>5</sub> sog. Eisenrot von der I.-G. Farbenindustrie .....	„	2.4
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O (Pyridin-Methode) .....	„	7.4
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O aus Carbonyleisen gelöst in CO <sub>2</sub> -haltig. Wasser u. Autoxydation ..	„	1.4

Wäbr. Lösungen von Ascorbinsäure reduzieren  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> momentan; dabei tritt gleichzeitig Lösung des gebildeten zweiwertigen Eisens ein.

Im Zusammenhang mit der vorangehenden Arbeit ist die früher mitgeteilte Beobachtung, daß lebende Zellen kolloide Teilchen von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu schwarzem Magnetit reduzieren, von besonderem Interesse. Bei Verwendung einer kolloiden Lösung von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Wachstumskatalysator bei hämophilen Bakterien ist die Eigenschaft der leichten Reduzierbarkeit von aktiven Oberflächen-Eisenatomen zweifellos auch von biologischer Bedeutung. Man muß bei der Verwendung kolloider Lösung von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum Zwecke der Isolierung lebender Kupfferscher Zellen<sup>7)</sup> und bei der Verwendung kolloider Teilchen von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als biologischer Indicator auf die erwähnten variablen magnetischen Eigenschaften Rücksicht nehmen. Ein ferromagnetisches Eisenoxyd

<sup>7)</sup> Peyton Rous u. J. W. Beard, Journ. exp. Med. **59**, 517 [1934].

von großer Dichte eignet sich schon wegen der Sprödigkeit des Materials besonders gut zur Zerreibung zu Teilchen von kolloiden Dimensionen. Infolge seiner geringeren chemischen Reaktionsfähigkeit ist es für lebende Zellen so gut wie inert und dient in erster Linie dazu, die zu isolierenden reticulo-endothelialen Zellen ferromagnetisch zu machen. In kolloiden Dimensionen wird ein magnetisch weiches  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  von der lebenden Zelle chemisch angegriffen und  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in  $\text{Fe}^{\text{II}}$  verwandelt. Es wird aber nicht nur ein Teil des Eisens reduziert, sondern es tritt auch gleichzeitig Lösung ein, wie im Falle der Ascorbinsäure. Der größere Teil bleibt jedoch fest und ungelöst, macht die lebende Zelle ferromagnetisch und somit von anderen lebenden Zellen magnetisch isolierbar. Mit magnetisch harten Eisenoxiden gelingt es, ein permanentes magnetisches Feld direkt in das Zytoplasma der lebenden Zelle einzuführen, ohne die Zelle chemisch zu schädigen. Es liegen hier eine Menge biologisch wichtiger Probleme vor, deren Bearbeitung nach verschiedenen Richtungen hin bedeutungsvoll werden dürfte.

46. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita:  
Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXVII. Mitteil.: Über die  
Flechten-Fettsäuren aus *Nephromopsis endocrocea*.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]  
(Eingegangen am 6. Januar 1937.)

Asahina und Fuzikawa<sup>1)</sup> haben schon darauf hingewiesen, daß die Flechte *Nephromopsis endocrocea* Y. Asahina außer dem gelben Farbstoff Endocrocin noch farblose Bestandteile, eine aliphatische Säure (A) und eine neutrale Substanz (B), enthält.

Die Säure (A) stellt scheinbar eine einheitliche Lactonsäure vom Schmp. 93—95° und  $[\alpha]_{\text{D}}: +25.46^{\circ}$  dar. Es hat sich aber gezeigt, daß sie kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von zwei Säuren ist. Denn bei der Oxydation mit Permanganat liefert sie Laurinsäure und eine gesättigte, einbasische Lactonsäure  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4$ , die wir Nephrosteransäure nennen, und bei der Ozonolyse eine nicht unbedeutende Menge Formaldehyd, was auf das Vorhandensein einer Vinyl-Gruppe hinweist<sup>2)</sup>. Wird die Säure (A) zunächst mit Essigsäure-anhydrid erwärmt, so wird eine Säure (A') vom Schmp. 112° und von  $[\alpha]_{\text{D}}: +33.75^{\circ}$  erhalten. Diese ist in der Kälte gegen Permanganat beständig, wird aber in der Wärme durch dasselbe Mittel teilweise zu Laurinsäure oxydiert und läßt Nephrosteransäure zurück. Wird die Säure (A') mit Alkalilauge gekocht, so geht sie teilweise in die Ketosäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$  über, die wir Nephrosterylsäure nennen, deren öliges Oxim bei der Beckmannschen Umlagerung ein Säureamid liefert, welches sich in *n*-Undecylamin und Brenzweinsäure spalten läßt. Durch trockne Destillation liefert die Säure (A') neben der Nephrosteransäure ein ungesättigtes Lacton  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , welches beim Verseifen mit Lauge

<sup>1)</sup> B. 68, 1558 [1935].

<sup>2)</sup> Clemo u. MacDonald, Journ. chem. Soc. London 1935, 1294.