

## 180. Reaktionslenkung durch Keime.

### Beobachtungen bei der Oxydation von Eisen in Eisen(II)-sulfatlösung

von H. Nitschmann.

(28. X. 38).

#### Einleitung.

Bei Bemühungen zur Darstellung eines Eisen(III)-hydroxyds von ganz bestimmter Dispersität wurden einige Beobachtungen über Keimwirkung gemacht, denen möglicherweise ein allgemeineres Interesse zukommt. Da es ungewiss ist, wann die Untersuchung der betreffenden Vorgänge wieder aufgenommen werden und die wünschbare Vertiefung erfahren kann, soll jetzt schon wenigstens summarisch darüber berichtet werden.

Bei der Bildung eines typischen Festkörpers — es handelt sich um die Darstellung von Eisen(III)-hydroxyd durch Oxydation von Eisen in Eisen(II)-sulfatlösung durch Luft — war es möglich, durch Zusatz von auf anderem Wege hergestellten Keimen den Stoff in einer ganz spezifischen Mikrostruktur anfallen zu lassen, welche ohne diesen Eingriff nie erhalten wurde.

Unter typischen Festkörpern sind solche Stoffe gemeint, welche entweder überhaupt nur im festen Zustand bekannt sind, oder deren praktische Verwendung sich jedenfalls auf den festen Zustand beschränkt. Die Umsetzungen, an denen solche Stoffe beteiligt sind, verlaufen also stets an Phasengrenzflächen; die Reaktionssysteme sind heterogen. Der Ablauf solcher Reaktionen an oder in Festkörpern unterliegt besonderen Gesetzmässigkeiten. Als Komplikation gegenüber den Reaktionen in homogener (gasförmiger oder flüssiger) Phase kommt dazu, dass Grösse und räumlich gegenseitige Anordnung der Phasengrenzflächen, an denen sich die Vorgänge abspielen, als neue, oft schwer exakt zu erfassende Faktoren in Rechnung gesetzt werden müssen. Wir bezeichnen solche Reaktionen mit *V. Kohlschütter* als topochemisch<sup>1)</sup>.

Neben dem chemischen Bestand ist es somit die morphologische Struktur, die in oft weitem Masse die Eigenschaften und das ganze Verhalten typischer Festkörper mitbestimmt. In der Praxis gibt es unzählige Fälle, wo die Brauchbarkeit solcher Feststoffe für bestimmte Zwecke mit dem Vorhandensein ganz spezifischer morphologischer Eigenschaften steht oder fällt; es genügt, das Gebiet der Kontaktkatalysatoren oder das der Adsorbentien zu erwähnen.

Das bewusste Hinarbeiten auf die Ausbildung bestimmter morphologischer Eigentümlichkeiten kann deshalb unter Umständen die

<sup>1)</sup> Der Verfasser möchte nicht versäumen, hier in Dankbarkeit seines verehrten Lehrers Prof. *V. Kohlschütter's* († 10. Sept. 1938) zu gedenken, sowie des Interesses, das er der Untersuchung, welche dieser Mitteilung zu Grunde liegt, noch entgegenbrachte.

gleiche Bedeutung gewinnen, wie beispielsweise die Erzielung eines besonders hohen Reinheitsgrades. Es scheint also gegeben, Eingriffe, welche die Erreichung dieses Zieles ermöglichen, unter den weiteren Begriff der Reaktionslenkung einzureihen.

Üblicherweise spricht man von Reaktionslenkung in denjenigen Fällen, wo es gelingt, von mehreren gleichzeitig möglichen (d. h. parallel geschalteten) Reaktionen, gerade eine so stark zu beschleunigen, dass sie den anderen den Rang abläuft. Diesen Fällen von Reaktionslenkung sollen hier in einem Beispiel diejenigen an die Seite gestellt werden, bei denen die Lenkung statt in der stofflichen Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in einer spezifischen Bildungsform desselben zum Ausdruck kommt.

Bei dem gleich näher zu schildernden Prozess liegt aber nicht nur ein Fall von durch Keime bewirkter Reaktionslenkung in morphologischer Hinsicht vor, denn es soll gezeigt werden, dass durch denselben Eingriff auch eine chemische Reaktionslenkung möglich ist, indem es gelingt, bei sonst gleichen Bedingungen einzig durch Erhöhung der zugesetzten Anzahl Keime statt  $\gamma$ -Hydroxyd als Endprodukt  $\alpha$ -Hydroxyd zu erhalten. Auch dieser Reaktionslenkung liegt ein topochemischer Mechanismus zugrunde, welcher dem Wesen nach aufgeklärt werden konnte. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, dass das bekanntlich metastabile<sup>1)</sup>  $\gamma$ -Hydroxyd unter der Einwirkung von Eisen(II)-sulfat- und anderen Eisensalzlösungen eine pseudomorphe Umwandlung in die stabilere  $\alpha$ -Form erleidet.

## Versuche.

### I. Die Hauptreaktion.

Leitet man durch eine Lösung, welche 5% Eisen(II)-sulfat (berechnet als  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) und soviel lockere Knäuel von weichem Eisendraht enthält, dass letztere fast das ganze Lösungsvolumen erfüllen, bei 50—60° einen lebhaften Luftstrom, so beobachtet man nach mehreren Stunden die Bildung reichlicher Mengen Bodenkörper. Die Farbe des Produktes ist ein helles Rot-braun. Unter dem Mikroskop erkennt man bei starker Vergrößerung knollige Aggregate von vielen sehr kleinen Körnchen (Phot. 1). Das Produkt sitzt rasch ab und ist wenig voluminös. Das *Debey-Scherrer*-Röntgendiagramm ist dasjenige des  $\gamma$ -Eisen(III)-hydroxyds  $\text{FeOOH}$ , in dem sich ganz geringe Mengen von  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  andeuten.

Das  $\alpha$ - und das  $\gamma$ -Hydroxyd (beide  $\text{FeOOH}$ ) sind die einzigen, in der Natur vorkommenden, definierten und kristallisierten Eisen(III)-hydroxyde. Ein drittes kristallisiertes Eisen(III)-hydroxyd ( $\beta$ - $\text{FeOOH}$ ) ist erst kürzlich von *Weiser* und *Milligan*<sup>2)</sup> beschrieben worden. Die  $\alpha$ -Form liegt im Goethit oder Nadeleisenerz, die  $\gamma$ -Form im Rubinglimmer oder Lepidokrokit vor. Da der Name Goethit von einigen Autoren gerade

<sup>1)</sup> *G. F. Hüttig* und *H. Garside*, Z. anorg. Ch. **179**, 49 (1929).

<sup>2)</sup> *H. B. Weiser* und *W. O. Milligan*, Am. Soc. **57**, 238 (1935).

umgekehrt für die  $\gamma$ -Form verwendet wird, sollen im Folgenden stets nur die eindeutigen Bezeichnungen  $\alpha$  und  $\gamma$  verwendet werden. Eine zusammenfassende Beschreibung der beiden Hydroxyde mit einem grossen Literaturverzeichnis findet sich in dem Buche von *Fricke* und *Hüttig*: Hydroxyde und Oxydhydrate<sup>1)</sup>.

Der Grundprozess, der sich hier abspielt, ist folgender: Ferroionen werden durch den Luftsauerstoff zu Ferriionen oxydiert; diese werden hydrolytisch als Eisen(III)-hydroxyd ausgefällt. Dadurch wird die Lösung schwach sauer, und es kann Eisen gelöst werden. Der ganze Prozess stellt eine sich selbst regulierende Reaktionsfolge dar. Nach kurzer Zeit stellt sich ein konstantes  $p_H$  von ca. 3,7 ein; Eisen geht zweiwertig in Lösung, wird durch den Sauerstoff oxydiert und als Hydroxyd des dreiwertigen Kations ausgeschieden. Die Momentan-Konzentration an Ferriionen bleibt stets klein; die Ionen werden aber im Masse des Verbrauchs nachgeliefert, d. h. die Bildung des Eisen(III)-hydroxyds erfolgt diachron; es ist deshalb auch Zeit zur Einordnung in ein Krystallgitter, während man bei der raschen Fällung von Ferriionen in grösseren Konzentrationen bekanntlich amorphes, dunkelbraunes Eisen(III)-hydroxyd bekommt.

Für uns galt es nun, aus hier nicht näher zu erörternden Gründen, diesen Prozess so zu lenken, dass ein möglichst voluminöses Produkt bei ganz bestimmter und gleichmässiger Dispersität entstand. Dies liess sich in befriedigender Weise nur dadurch erreichen, dass dem Prozess hochdisperses Eisen(III)-hydroxyd mit langgestreckten Teilchen zugesetzt wurde. Jedes dieser Teilchen wirkt dann als Keim; es wächst sich selbst ähnlich weiter. Das Endprodukt zeigt seinerseits langgestreckte Teilchen und präsentiert sich deshalb makroskopisch als besonders voluminöses und leichtes Pulver.

## II. Herstellung der „Keimhydroxyde“.

Hydroxydkeime in geeigneter Beschaffenheit lassen sich durch Oxydation von gefällttem Eisen(II)-hydroxyd oder Eisen(II)-carbonat herstellen. Aus einer Reihe von erfolgreichen Ansätzen sei nur einer herausgegriffen.

Ansatz K. 200 cm<sup>3</sup> 0,5-n. Eisen(II)-sulfatlösung werden mit 180—190 cm<sup>3</sup> 0,5-n. Sodalösung oder 0,5-n. Kalkmilch gefällt, so dass ein kleiner Überschuss an Eisen(II)-sulfat in Lösung bleibt. Die dickflüssige Suspension von Eisen(II)-carbonat resp. -hydroxyd wird ohne weitere Behandlung mit Luft oxydiert.

Je nach den Bedingungen (Temperatur, Oxydationsgeschwindigkeit,  $p_H$  etc.) kann man dabei chemisch und morphologisch recht verschiedene Produkte bekommen. Leitet man durch die in einer grossen Waschflasche befindliche Suspension, welche in unserm Fall zu Beginn ein  $p_H$  von ca. 7 zeigt, bei 14—18° einen lebhaften Luftstrom, oder rührt man die Suspension in einem Becherglase energisch,

<sup>1)</sup> *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, Hydroxyde und Oxydhydrate. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1937.

so schlägt die Farbe im Verlaufe weniger Stunden über schmutzig Dunkel-grün nach Rot-braun-orange um. Der Niederschlag ist voluminös, hochdispers, aber gut filtrierbar. Die mikroskopische Betrachtung zeigt Flocken; einzelne Teilchen lassen sich nicht mit Sicherheit unterscheiden.

Dekantiert man einen kleinen Teil der dicken, oxydierten Suspension, etwa 4 cm<sup>3</sup>, 3—4 mal im 100 cm<sup>3</sup>-Schüttelzylinder mit destilliertem Wasser, so findet Peptisation des zuerst flockig absetzenden Niederschlages statt. Durch Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> 1-n. Essigsäure wird die Dispergierung noch begünstigt. Man erhält ziemlich trübe Sole, welche dadurch auffallen, dass sie beim Umschwenken im auffallenden Licht seidenglänzende Schlieren zeigen, ein Effekt, der bekanntlich immer dann auftritt, wenn die suspendierten Teilchen bei genügender Grösse langgestreckt oder blättchenförmig sind. Bei Strömungsgefälle werden die Teilchen orientiert, und das bewirkt in gewissen Richtungen eine stärkere Lichtreflexion als in anderen. In unserm Falle liegen langgestreckte Partikel vor; denn im Ultramikroskop konnten kleine leuchtende Striche, bisweilen gekrümmt, erkannt werden<sup>1)</sup>. Aus dieser Beobachtung geht zudem hervor, dass die Teilchen wenigstens in der Längsrichtung mikroskopisch sichtbare Dimensionen erreichen. Erwartungsgemäss zeigen die Sole auch sehr deutliche positive Strömungsdoppelbrechung. In einem *Couette*'-schen Apparat, wie der von *Signer* und *Gross*<sup>2)</sup> beschriebene, wurde festgestellt, dass die Strömungsdoppelbrechung schon bei ganz kleinen Gradienten ( $G = 93$ )<sup>3)</sup> ihren Maximalwert erreicht hat; d. h. die Teilchen sind so gross, dass sie der desorientierenden *Brown*'schen Bewegung kaum unterworfen sind. Der Orientierungswinkel bewegt sich von 85,5—87,2° bei Steigerung des Strömungsgradienten von 93—1410. Der Maximalwert von 90° wird nicht erreicht, weil die Teilchen endliche Dicke haben.

Das *Debey-Scherrer*-Röntgendiagramm des isolierten Produktes zeigt etwas unscharf die Linien des  $\gamma$ -Hydroxyds. Bei leicht veränderten Arbeitsbedingungen können Produkte entstehen, bei denen mehr oder weniger deutlich auch noch  $\alpha$ -Hydroxydlinien auftreten. Der Gehalt an  $\alpha$ -Hydroxyd nimmt um so mehr zu, je langsamer die Oxydation mit Luft vor sich geht<sup>4)</sup>. Leichte Temperaturerhöhung

<sup>1)</sup> Betr. Sole mit blättchenförmigen Teilchen siehe die zusammenfassende Arbeit über die Anisotropieerscheinungen von Eisen(III)-hydroxydsolen von *W. Heller* und *H. Zocher*, *Z. physikal. Ch.* [A] **166**, 365 (1933).

<sup>2)</sup> *R. Signer* und *H. Gross*, *Z. physikal. Ch.* [A] **165**, 161 (1933).

<sup>3)</sup> Ein noch kleinerer Strömungsgradient war mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht zu verwirklichen.

<sup>4)</sup> Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der Auffassung, zu welcher *G. Schikorr* in einer Arbeit „Über das beim Rostvorgang auftretende Eisen(III)-hydroxyd“, *Z. anorg. Ch.* **191**, 322 (1930), gelangt, dass nämlich bei rascher Oxydation von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mit Sauer-

begünstigt ebenfalls die Bildung der  $\alpha$ -Form. Die Beimischung von  $\alpha$ -Hydroxyd macht sich schon durch einen helleren Farbton (Ocker) bemerkbar. Geht man mit der Temperatur zu hoch, so mischt sich Schwarz in den Farbton, da die grünen Zwischenstufen dann Gelegenheit haben, in schwarzen Hydromagnetit überzugehen, welcher nur sehr schwer weiter oxydiert wird. Das  $\alpha$ -Hydroxyd ist bei der hier eingehaltenen Arbeitsweise sicher ein sekundäres Reaktionsprodukt, entstanden aus  $\gamma$ -Hydroxyd. Die Begründung für diese Behauptung wird weiter unten gegeben (s. S. 1616).

Was den Entstehungsmechanismus der langgestreckten Eisen(III)-hydroxydteilchen anbelangt, so ist zwischen zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Entweder verläuft die Oxydation des Eisen(II)-hydroxyds oder -carbonats innerhalb der festen Phase topochemisch unter Formerhaltung (vgl. die Befunde von *Feitknecht*<sup>1)</sup> bei der Oxydation von suspendiertem blauem Kobalthydroxyd), wobei dann schon das Ausgangsmaterial lange Teilchen aufweisen müsste, wofür keine Anhaltspunkte vorliegen. Oder aber die Oxydation findet über die Lösung statt, so dass nur gelöste Ferroionen mit Sauerstoff reagieren. Dabei wird das Löslichkeitsprodukt des Eisen(III)-hydroxyds überschritten, dasjenige des Eisen(II)-hydroxyds (oder -carbonats) aber unterschritten, so dass letzteres im gleichen Tempo nachgelöst wird, wie ersteres zur Ausscheidung gelangt. Das intermediäre Auftreten der grünen Ferroferritzwischenstufen, deren Isolierung bisher nie gelungen ist<sup>2)</sup>, würde diese Verhältnisse prinzipiell nicht verändern.

Es darf als sicher gelten, dass bei den hier eingehaltenen Arbeitsbedingungen (kleiner Überschuss an Eisen(II)-sulfat in der Lösung) die Oxydation über die Lösung verläuft und nicht direkt am suspendierten Festkörper. Setzt man nämlich nach vollendeter Oxydation nochmals frisch gefälltes Eisen(II)-hydroxyd oder -carbonat zu und behandelt weiter mit Luft, so kann man die Eisen(III)-hydroxydteilchen schliesslich so gross züchten, dass sie bei starker mikroskopischer Vergrösserung als ausserordentlich dünne Nadelchen sichtbar werden, ein Beweis, dass Nachlieferung von Eisen(III)-hydroxyd aus der Lösung erfolgt; denn ein selbständiges Umkrystallisieren unter Kornvergrösserung findet unter diesen Verhältnissen nicht statt. Vergleiche auch die Untersuchung von *Miyamoto*<sup>3)</sup> über die Sauerstoffoxydation von Eisen(II)-hydroxyd unter Wasser, welcher auf Grund anderer Überlegungen ebenfalls zum Schluss kommt, dass die Reaktion in Lösung verläuft.

### III. Die Hauptreaktion bei Gegenwart von „Keimhydroxyd“.

Es wurde nun solches Eisenhydroxyd, wie man es nach Ansatz K erhalten kann, zu Beginn der Hauptreaktion, d. h. der Oxydation von Eisen mit Luft in Eisen(II)-sulfatlösung zugesetzt.

Ansatz H<sub>1</sub>. 25 g Eisenvitriol, 25 cm<sup>3</sup> Eisen(III)-hydroxydsuspension nach Ansatz K, 475 cm<sup>3</sup> Wasser, Eisendraht. Lebhaftes Einleiten von Luft bei 50—60°.

Entnimmt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Suspension zur mikroskopischen Untersuchung, so bemerkt man, dass die Keime

stoff  $\alpha$ -, bei langsamer Oxydation aber unter Zwischenbildung von grünen Ferroferriten  $\gamma$ -Hydroxyd entsteht. Es ist vorläufig nicht möglich, diesen Widerspruch abzuklären. Vielleicht liegt er auch nur darin begründet, dass die Versuchsbedingungen hier und dort nicht ganz identisch sind.

<sup>1)</sup> *W. Feitknecht*, *Helv.* **21**, 766 (1938).

<sup>2)</sup> *Fricke und Hüttig*, *loc. cit.*, S. 307.

<sup>3)</sup> *S. Miyamoto*, *Bull. chem. Soc. Japan* **2**, 40 (1927), **3**, 37 (1928).

nach Verlauf einiger Stunden zu mikroskopisch sichtbaren Teilchen ausgewachsen sind. Die Teilchen sind langgestreckt, in der Form sonst aber etwas unregelmässig, oft leicht gekrümmt, wie auf Phot. 2 zu sehen ist. Es sind also keine Idealkristalle, sondern somatoidartige Gebilde, allerdings orientiert krystallin, denn unter dem Polarisationsmikroskop löschen die Teilchen parallel der Längsrichtung aus.

Der Begriff „Somatoide“ wurde erstmals durch *V. Kohlschütter*<sup>1)</sup> angewandt für solche, besonders oft bei Abscheidung schwer löslicher Stoffe aus Lösung beobachteten Körperchen, welche durch ihre — bei mehr oder weniger grosser Variationsbreite — einheitliche Form auffallen, die aber nicht durch kristallographischen Gesetzen entsprechende, ebene Flächen begrenzt werden. Einen guten Überblick über die Morphologie und Genese der somatoiden Körper gibt eine Arbeit von *Huber*<sup>2)</sup>, der besonders auf die Bedeutung kolloider „Formungstoffe“ aufmerksam macht, welche als Träger starker Oberflächenkräfte die Ausbildung idealer Krystallformen verhindern. In unserm Falle kommt als solcher Formungstoff in erster Linie kolloides Eisen(III)-hydroxyd selber in Frage.

Der zu Beginn der Reaktion ziemlich fahle Farbton der Suspension wird mit der Zeit rotstichig orange. Das Röntgendiagramm des Bodenkörpers verändert sich nur insofern, als die Schärfe der  $\gamma$ -Hydroxydlinien entsprechend der wachsenden Korngrösse zunimmt. Die Produkte erhalten nur minime Spuren von  $\text{SO}_4$ , welche durch Auswaschen nicht völlig zu entfernen sind.

Es gelingt nicht, die Teilchen bis zu beliebiger Grösse zu entwickeln. Vielmehr macht sich hier ein Prinzip geltend, das bei der Bildung somatoider Festkörper aus Lösung fast immer zur Auswirkung gelangt. Es scheint für die Teilchen eine gewisse Maximalgrösse zu geben. Ein einheitliches Wachstum der Teilchen unter Wahrung der typischen Form und Struktur ist nur bis zu dieser Grösse möglich. Da die Genese somatoider Formen im Wesentlichen auf einem Zusammenwirken ordnender Gitterkräfte einerseits und von Kapillar-, Oberflächen- und Adsorptionskräften andererseits beruht, scheint es ohne weiteres verständlich, dass das gegenseitige Verhältnis dieser Kräfte von der absoluten Grösse des als dynamische Einheit zu betrachtenden Reaktionsraumes abhängig sein muss. Ein Gleichgewicht der angedeuteten Kräfte, sowie die Konstanz aller speziell hiermit zusammenhängenden Reaktionsabläufe ist deshalb an die Erhaltung räumlicher Einheiten von ganz bestimmten Dimensionen gebunden. Diese durch *Kohlschütter* und *Nitschmann*<sup>3)</sup> als „Prinzip des Kleinraumes“ gekennzeichnete Gesetzmässigkeit, für die die höheren Organismen mit ihrer Unterteilung in Zellen das praktisch interessanteste Beispiel liefern, wirkt sich also im vorliegenden Falle so aus, dass das sich selber ähnliche Weiterwachsen

1) *V. Kohlschütter* und *Egg*, *Helv.* **8**, 457 (1925).

2) *K. Huber*, *Helv.* **18**, 858 (1935).

3) *V. Kohlschütter* und *H. Nitschmann*, *Helv.* **14**, 1215 (1931).

der Teilchen bei einer gewissen Grösse Halt macht; dauert die diachrone Stoffzufuhr an, so wirken die Teilchen nicht mehr als Keime, sondern bestenfalls noch als Keimherde, indem sie anfangen, nach allen Seiten zu sprossen, wie deutlich auf Phot. 3 zu sehen ist.

Es muss bemerkt werden, dass zur Herstellung des hier photographierten Präparates schon ein Keimhydroxyd mit besonders grossen und langen, d. h. mikroskopisch bereits sichtbaren Teilchen verwendet worden war, und zwar mit Rücksicht auf die leichtere bildliche Sichtbarmachung des interessierenden Effektes.

Ansatz 2 lässt sich nun in einfacher Weise so variieren, dass man statt des rötlich-orangen  $\gamma$ -Hydroxyds das gelbe  $\alpha$ -Hydroxyd erhält, und zwar einfach dadurch, dass man die Anzahl zugesetzter Keime stark erhöht.

Ansatz H<sub>2</sub>. 25 g Eisenvitriol, 100 bis 200 cm<sup>3</sup> Keimhydroxydsuspension nach Ansatz K, mit Wasser auf 500 cm<sup>3</sup> gebracht, Eisendraht. Lebhaftes Einleiten von Luft bei 50—60°.

Schon bei gewöhnlicher Betrachtung sieht man, dass der Prozess nun anders verläuft. Der matte rotstichige Farbton, den die Suspension zu Beginn zeigt, geht im Verlaufe von wenigen Stunden in ein fahles Ockergelb über; mit der Zeit wird das Gelb dunkler, was nichts anderes als ein Effekt der zunehmenden Korngrösse ist. Unterbricht man den Prozess nach etwa 48 Stunden und untersucht den Bodenkörper mikroskopisch, so zeigt sich ein Bild, wie es durch Phot. 4 wiedergegeben wird<sup>1)</sup>. Grösse und Form der Teilchen ist ausserordentlich ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen  $\gamma$ -Hydroxydpräparaten; höchstens sind die Teilchen, wenn genau das gleiche Keimhydroxyd benutzt worden ist, durchschnittlich ein wenig kürzer. Das Röntgendiagramm zeigt jetzt aber ausschliesslich und scharf die Linien des  $\alpha$ -Hydroxyds. Somit ist es also gelungen, durch richtig bemessenen Zusatz von Keimen auch eine Reaktionslenkung im üblichen, d. h. chemischen Sinne zu erreichen.

Dass es sich bei den beiden Formen  $\alpha$  und  $\gamma$  trotz gleicher elementaranalytischer Zusammensetzung nicht nur um kristallographisch, sondern auch um chemisch deutlich differenzierte Individuen handelt, geht aus den Arbeiten von A. Krause und Mitarbeitern<sup>2)</sup> hervor, wenn wir ihm auch bei der Aufstellung seiner komplizierten Molekülstrukturformel nicht ohne weiteres zu folgen geneigt sind.

Die Deutung dieses Versuches wurde, wie eingangs erwähnt, durch die Beobachtung ermöglicht, dass  $\gamma$ -Hydroxyd unter der Einwirkung von Eisen(II)-sulfatlösung eine Umwandlung in stabiles  $\alpha$ -Hydroxyd erleidet. Die Umwandlung erfolgt nicht frei über die Lösung, sondern innerhalb der festen Phase, also topochemisch und pseudomorph, wie folgender Versuch lehrt:

Erwärmt man eines der nach Ansatz H<sub>1</sub> erhältlichen  $\gamma$ -Hydroxydpräparate, suspendiert in einer 5-proz. Eisenvitriollösung, unter Luft-

<sup>1)</sup> Das Bild zeigt nebeneinander zwei Präparate, die sich nur dadurch unterscheiden, dass Keimhydroxyde mit etwas verschiedener Dispersität verwendet wurden.

<sup>2)</sup> Siehe z. B. A. Krause, Czapska und Stock, Z. anorg. Ch. **204**, 385 (1932).

abschluss auf 50—60°, so schlägt seine Farbe im Verlaufe von 2 bis 3 Tagen von Rötlich-orange nach Gelb um. In Übereinstimmung hiermit zeigt das Röntgendiagramm jetzt die Linien des  $\alpha$ -Hydroxyds. Unter dem Mikroskop erkennt man immer noch die länglichen Partikel des Ausgangsmaterials; z. T. jedoch sind sie in kürzere Bruchstücke zerfallen. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen die Pseudomorphosen dasselbe Verhalten wie die Ausgangskörper, d. h. sie löschen parallel der Längsrichtung aus. Der äusseren Form entspricht also auch jetzt noch eine innere Ordnung. Im richtend wirkenden Kraftfeld der krystallinen Ausgangsphase ist die Umwandlung so vor sich gegangen, dass die Gitterblöcke der neuen ( $\alpha$ -) Phase sowohl unter sich als auch in bezug auf das ganze Teilchen eine Parallelorientierung erfahren haben.

Die Umwandlung  $\gamma \rightarrow \alpha$  ist um so rascher beendet, je disperser das Präparat ist. Führt man den Versuch mit einem Keimhydroxyd aus, bei dem die Korngrösse an der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit liegt, so kann die Umlagerung schon nach 1—2 Stunden beendet sein. Zum Sol peptisiert zeigt ein derartig umgewandeltes Produkt immer noch die zwei typischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials, nämlich Schlierenbildung beim Umschwenken und Strömungsdoppelbrechung. Fehlen beim Ausgangsmaterial diese beiden Anzeichen für die Anwesenheit länglicher Teilchen, so werden sie auch beim Umwandlungsprodukt nicht beobachtet. Damit ist auch für das hochdisperse Hydroxyd der Beweis erbracht, dass die Umwandlung tatsächlich topochemisch und pseudomorph erfolgt.

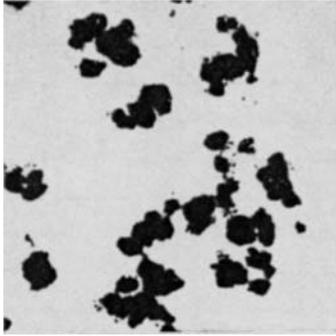
Die Geschwindigkeit der Umwandlung scheint bei mittleren Eisen(II)-sulfatkonzentrationen ein Maximum zu haben. Jedenfalls wurde durch röntgenographische Kontrolle festgestellt, dass die Umlagerung in 30-proz. Eisen(II)-sulfatlösung viel langsamer verläuft als in 1—5-proz. Eisen(II)-Lösung. Eisen(II)-chlorid wirkt in gleicher Weise wie Sulfat. Die Eisen(II)-chloridlösung wurde durch Behandeln von verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Eisen hergestellt. Vor Luft wurde sie durch Überschichten mit Toluol geschützt. Bei einem Versuche mit einem hochdispersen  $\gamma$ -Hydroxyd wurde festgestellt, dass auch Eisen(III)-chloridlösung (0,5-n.) die Umwandlung in die  $\alpha$ -Form bewirkt. Schliesslich ergab auch ein frisches, mit Eisen(III)-chlorid und Ammoniak kalt gefälltes, braunes Oxydhydrat nach dem Erwärmen mit Eisen(II)-sulfatlösung deutlich das Röntgendiagramm des  $\alpha$ -Hydroxyds.

Diese Umwandlungen sind nicht einfach eine Wirkung des  $p_{\text{H}}^1$ ). In Wasser oder Natriumsulfatlösung von 60° findet in absehbarer Zeit keine Reaktion statt, aber ebenso wenig in Acetat-Puffer vom  $p_{\text{H}}$  3,5, welches mit demjenigen einer ohne besondere Vorsichtsmassregeln hergestellten 5-proz. Eisen(II)-sulfatlösung übereinstimmt. Man muss also die umlagernde Wirkung den Eisenionen selbst zuschreiben. Näheres kann über den Mechanismus dieser Reaktion vorläufig nicht gesagt werden.

In den hier geschilderten Versuchen liegt auch die Begründung für die weiter vorne aufgestellte Behauptung, dass das bei der Luftoxydation von Eisen(II)-carbonat oder -hydroxyd auftretende

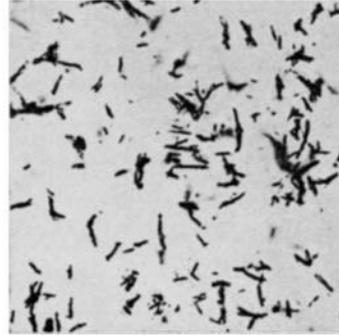
<sup>1)</sup> Die Umwandlung  $\gamma \rightarrow \alpha$  in stark alkalischem Medium ist bekannt. Siehe: A. Krause, *Moroniówna* und *Przybylski*, Z. anorg. Ch. **219**, 203 (1934).

Tafel 1.



Phot. 1

1:400



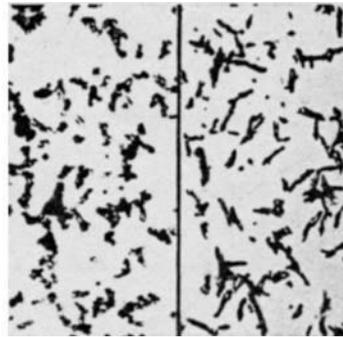
Phot. 2

1:600



Phot. 3

1:800



Phot. 4

1:800

Mikrophotographien, aufgenommen im durchfallenden Licht.

$\alpha$ -FeOOH ein sekundäres Produkt sei. Der kleine Überschuss von Eisen(II)-sulfat in Lösung kann dort unter Umständen einen Teil des hochdispersen, primär entstehenden  $\gamma$ -Hydroxyds auch bei Zimmertemperatur zur Umlagerung in die  $\alpha$ -Form veranlassen.

Diese Auffassung wird ferner gestützt durch Versuchsergebnisse von A. Krause und Mitarbeitern<sup>1)</sup>. Dieselben fanden, dass sowohl Eisen(II)-hydroxyd als auch Eisen(II)-carbonat bei langsamer Oxydation unter Wasser — erreicht durch siebentägiges Auswaschen auf offenem Filter, also in Abwesenheit grösserer Mengen von Eisenionen — in  $\gamma$ -Eisen(III)-hydroxyd übergeht.

Ferner wird es nun verständlich, weshalb man entsprechend Ansatz H<sub>2</sub> durch starke Erhöhung der Anzahl zugesetzter Keime statt  $\gamma$ -Hydroxyd praktisch reines  $\alpha$ -Hydroxyd erhalten kann. Das Endprodukt ist eben das Ergebnis der Konkurrenz zweier Reaktionen, nämlich der Anlagerung von frischem  $\gamma$ -Hydroxyd an die Keime, d. h. deren Wachstum einerseits und der pseudomorphen  $\gamma \rightarrow \alpha$  Umwandlung andererseits. Sind relativ wenig Keime zugegen, so wächst jeder einzelne rasch; seine Oberfläche wird so schnell erneuert, dass für die Umwandlung in die stabilere Modifikation, welche von der Oberfläche nach innen zu verlaufen muss, keine Zeit bleibt (Ansatz H<sub>1</sub>). Durch genügende Vermehrung der Anzahl der zugesetzten Keime kann die Wachstumsgeschwindigkeit des einzelnen Keims so stark herabgesetzt werden, dass die Umwandlung mit der Stoffanlagerung Schritt halten kann. Dies ist bei Ansatz H<sub>2</sub> der Fall. Der frühzeitige Farbumschlag nach Fahl-gelb zeigt an, dass sich die Umlagerung durchgesetzt hat. Die nun aus  $\alpha$ -Hydroxyd bestehenden Teilchen wachsen als solche unter Erhaltung ihrer Form weiter.

Zum Schlusse sei erwähnt, dass man durch Temperaturänderung eine weitere Möglichkeit hat, die Reaktion zu steuern. Temperaturerniedrigung vermindert die Umwandlungsgeschwindigkeit des  $\gamma$ -Hydroxyds sehr stark; dagegen erleidet die Oxydationsgeschwindigkeit des Eisens nur eine geringe Einbusse, was auf die erhöhte Löslichkeit des Sauerstoffs zurückzuführen ist. Zur Darstellung reiner  $\gamma$ -Präparate ist es deshalb zweckmässig, wenn auch nicht absolut erforderlich, neben der Keimzahl auch die Temperatur etwas zu ermässigen (z. B. auf 40°). Wählt man für die beiden ausschlaggebenden Faktoren (Keimzahl und Temperatur) mittlere Grössen, so erhält man Präparate, welche unter dem Mikroskop einheitlich aussehen, deren Röntgendiagramme jedoch die Linien beider Modifikationen zeigen. Die Farbe ist erwartungsgemäss gelb mit mehr oder weniger starkem Rotstich. Ob in diesen Präparaten, wie vermutet, jedes einzelne Teilchen inhomogen ist, oder ob Mischungen verschiedener in sich homogener Teilchen vorliegen, kann mit Sicherheit vorerst nicht gesagt werden.

<sup>1)</sup> A. Krause, Z. anorg. Ch. **174**, 145 (1928); A. Krause, Moroniówna und Przybylski, loc. cit.

### Zusammenfassung.

1. Es wurde die Oxydation von Eisen in verdünnter Eisen(II)-sulfatlösung mit Luft bei erhöhter Temperatur untersucht, sowie insbesondere der Einfluss, der durch zugesetzte Eisen(III)-hydroxydkeime auf den Reaktionsablauf und auf die Beschaffenheit des Reaktionsproduktes ausgeübt wird.

2. Die zur Anwendung gelangten „Keimhydroxyde“ wurden durch Oxydation von gefällttem Eisen(II)-hydroxyd oder Eisen(II)-carbonat in Suspension mit Luft hergestellt. Unter geeigneten Bedingungen erhält man hierbei hochdisperse Oxydationsprodukte mit langgestreckten Teilchen, welche überwiegend aus  $\gamma$ -FeOOH bestehen.

3. Durch Zusatz solcher Keimhydroxyde zu dem unter 1. gekennzeichneten Hauptprozess wurde in zweierlei Hinsicht eine Reaktionslenkung ermöglicht.

a) Reaktionslenkung in morphologischer Hinsicht: Durch die Keime, welche sich selbst ähnlich weiterwachsen, wird dem Endprodukt ( $\gamma$ - oder  $\alpha$ -Eisen(III)-hydroxyd) eine ganz spezifische Form und Struktur, welche anders nicht erreichbar ist, aufoktroiert. Diese Form wurde als somatoid charakterisiert; dabei wurde auf die Bedeutung des „Kleinraumes“ bei der Genese hingewiesen.

b) Reaktionslenkung in chemisch-kristallographischer Hinsicht: Durch Variation der Anzahl zugesetzter Keime hat man es in der Hand, als Endprodukt entweder  $\gamma$ - oder  $\alpha$ -Eisen(III)-hydroxyd oder Mischungen beider anfallen zu lassen.

4. Die Deutung des Mechanismus der unter 3b) erwähnten Reaktionslenkung wurde ermöglicht durch die Beobachtung, dass  $\gamma$ -Eisen(III)-hydroxyd unter der Einwirkung verdünnter Eisen(II)-sulfatlösung topochemisch und pseudomorph in  $\alpha$ -Hydroxyd umgewandelt werden kann. Die Reaktionslenkung beruht danach auf einer Verschiebung des Verhältnisses zweier Geschwindigkeiten, nämlich der Wachstumsgeschwindigkeit des einzelnen  $\gamma$ -Hydroxydkeimes und der Geschwindigkeit seiner an der Oberfläche beginnenden Umwandlung in die  $\alpha$ -Form.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

---