

Untersuchungen am Magnetogramträger. X¹⁾

Die Oxydation von Eisen(II)-hydroxyden in Gegenwart von Pyridin und Chinolin

Von A. SIMON, H.-H. EMONS und W. D. ADAM²⁾

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Um die Bedingungen für das Entstehen von α - oder γ -Hydroxyden oder Gemischen von beiden festlegen zu können, werden Eisen(III)-hydroxyde aus Eisen(II)-salzlösungen mit Pyridin oder Chinolin und Oxydation mit Sauerstoff unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Konzentration, der Temperatur und des p_H hergestellt.

Es wird festgestellt, daß die drei angeführten Faktoren ineinandergreifend die Hydroxymodifikation bestimmen.

Bei hoher Konzentration und Temperaturen ab 50 °C wird das α -Hydroxyd, bei kleineren Konzentrationen und niedrigeren Temperaturen das γ -Hydroxyd gebildet. Der Einfluß der Anionen zeigt sich in der verschieden starken Erniedrigung des p_H bei der Oxydation durch die bei der Hydrolyse in Freiheit gesetzte Säure, wobei p_H -Wert-Erniedrigungen unter sonst gleichen Bedingungen die α -Hydroxydbildung fördern.

1. Einleitung

Die Oxydation des Eisen(II)-hydroxyds in Anwesenheit von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen war schon verschiedentlich untersucht worden, ohne daß jedoch vollständig geklärt wurde, welchen Einfluß p_H , Konzentration und Temperatur auf die Hydroxydbildung nehmen³⁻⁷⁾. O. BAUDISCH und W. H. ALBRECHT betrachteten den p_H als wichtigsten Faktor, geben aber nur die p_H -Werte der Ausgangslösungen an und nicht diejenigen, bei denen die Umsetzungen tatsächlich

¹⁾ IX. Mitteilung, A. SIMON u. H.-H. EMONS, J. prakt. Chem. (4) **13**, 163 (1961).

²⁾ Die ausführlichen Ergebnisse sind in der Dissertation H.-H. EMONS, TH Dresden 1957, und der Diplomarbeit W. D. ADAM, TH Dresden 1954, enthalten.

³⁾ W. H. ALBRECHT, Angew. Chem. **39**, 596 (1926).

⁴⁾ O. BAUDISCH u. W. H. ALBRECHT, J. Amer. chem. Soc. **54**, 943 (1932).

⁵⁾ O. BAUDISCH u. L. A. WELO, Chem. Rev. **15**, 45 (1934).

⁶⁾ O. BAUDISCH, Biochem. Z. **258**, 69 (1933).

⁷⁾ O. BAUDISCH u. HARTUNG, Inorg. Synthes. **1**, 185 (1939).

stattfinden, so daß ihre Untersuchungen einer Ergänzung bedürfen. O. BAUDISCH und W. H. ALBRECHT finden bei einem p_H der Ausgangslösung von 2,4–6,5 und Verwendung von Eisen(II)-chlorid und Pyridin stets γ -Hydroxyd. Sie schreiben den Anionen einen wesentlichen Einfluß auf die Hydroxydbildung zu und behaupten, daß aus Eisen(II)-sulfat bei Gegenwart von Pyridin und Natriumazid kein γ -Hydroxyd entsteht. Dies konnte jedoch schon von G. ACKERMANN⁸⁾ widerlegt werden.

Sie postulieren, daß das Pyridin mit den Eisenionen Komplexe bildet, die für die Entstehung des γ -Hydroxyds maßgebend sind, während bei der Oxydation der Eisenionen selbst α -Produkte resultieren.

Da die Herstellung der hartmagnetischen Tonträger im allgemeinen über die Eisen(III)-hydroxydmodifikation führt und außerdem generelle Unterschiede bei den Magnetiten festzustellen sind, die durch Reduktion des α - bzw. γ -Hydroxyds gewonnen werden, ist es wichtig, die Bedingungen für das Entstehen der verschiedenen Hydroxyde festlegen zu können.

Es sollten deshalb Eisen(III)-hydroxyde aus Eisen(II)-sulfatlösungen unter Zusatz von Pyridin oder Chinolin und Oxydation mit Sauerstoff unter Variation der Konzentration, des p_H und der Temperatur hergestellt sowie die p_H -Änderung während der Fällung und Oxydation gemessen werden.

2. Die Versuchsreihen

2.1 Fällungen bei Variation der Konzentration (Pyridin)

50 cm³ 1 m FeSO₄-Lösung wurden bei 20 °C mit 14 cm³ Pyridin versetzt und anschließend wie alle anderen Ansätze 6 Stunden mit Bombensauerstoff oxydiert. Anfangs- p_H 2,9; erster Niederschlag p_H 5,1; End- p_H 6,9; Struktur: α -Hydroxyd.

50 cm³ 0,5 m FeSO₄-Lösung wurden mit 7 cm³ Pyridin versetzt. Anfangs- p_H 3,2; erster Niederschlag p_H 5,1; End- p_H 6,9; Struktur: α -Hydroxyd.

200 cm³ 0,1 m FeSO₄-Lösung wurden mit 5,5 cm³ Pyridin versetzt. Anfangs- p_H 3,7; erster Niederschlag p_H 5,5; End- p_H 6,9; Struktur: α -Hydroxyd + wenig γ -Hydroxyd.

300 cm³ 0,075 m FeSO₄-Lösung wurden mit 4 cm³ Pyridin versetzt. Anfangs- p_H 3,8; erster Niederschlag p_H 5,5; End- p_H 6,9; Struktur: α -Hydroxyd + γ -Hydroxyd.

300 cm³ 0,05 m FeSO₄-Lösung wurden mit 4 cm³ Pyridin versetzt. Anfangs- p_H 4,1; erster Niederschlag p_H 5,5; End- p_H 6,9; Struktur: γ -Hydroxyd mit wenig α -Hydroxyd.

400 cm³ 0,01 m FeSO₄-Lösung wurden mit 4 cm³ Pyridin versetzt. Anfangs- p_H 4,6; erster Niederschlag p_H 5,5; End- p_H 6,9; Struktur: γ -Hydroxyd.

700 cm³ 0,005 m FeSO₄-Lösung wurden mit 8 cm³ Pyridin versetzt. Anfangs- p_H 5,0; erster Niederschlag p_H 5,5; End- p_H 6,9; Struktur: γ -Hydroxyd.

1500 cm³ 0,001 m FeSO₄-Lösung wurden mit 35 cm³ Pyridin versetzt. Anfangs- p_H 5,2; erster Niederschlag p_H 5,5; End- p_H 6,5; Struktur: γ -Hydroxyd.

⁸⁾ G. ACKERMANN, Dissertation TH Dresden 1952.

2.2 Fällungen bei Änderung des p_H (Pyridin)

Reihe 1: 100 cm³ 0,1 m FeSO₄-Lösung, die auf die p_H-Werte 2,8; 3,8; 4,2; 4,5; 4,8; 5,2 mit den Stammlösungen II und III⁹⁾ eingestellt waren, wurden mit 2,75 cm³ Pyridin versetzt und gleichmäßig aufgefüllt.

Ergebnis: Alle Hydroxyde zeigen γ -Struktur.

Reihe 2: 100 cm³ 0,1 m FeSO₄-Lösung wurden auf dieselben p_H-Werte wie oben mit 0,1 m H₂SO₄ bzw. Sodalösung eingestellt und dann mit 2,75 cm³ Pyridin gefällt.

Ergebnis: Alle Substanzen zeigen fast dasselbe Röntgendiagramm: γ -Hydroxyd mit etwas α -Hydroxyd verunreinigt.

Der Unterschied beider Reihen im α -Gehalt dürfte auf die unterschiedliche Konzentration zurückzuführen sein. Bei Reihe 1 lagen 200 cm³, bei Reihe 2 115 cm³ vor.

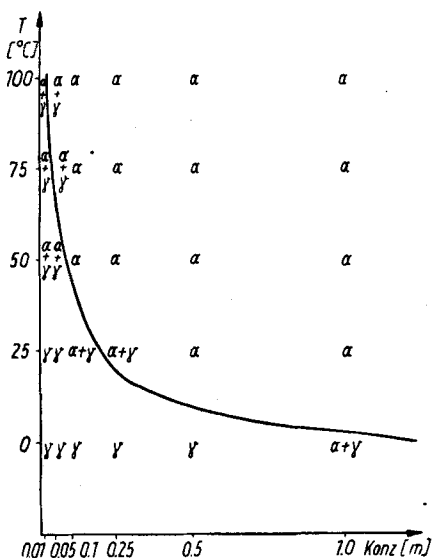


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Hydroxydmodifikation von Konzentration und Temperatur

2.3 Fällungen bei Veränderung der Temperatur und der Konzentration (Pyridin)

Die Darstellung erfolgte im Prinzip wie bei den vorstehenden Präparaten.

Reihe 1: (0,04 mol. FeSO₄-Lösung)

Temp. °C	0°	25°	50°	75°	100°
Endprodukt (Hydroxyd)	γ	γ	$\alpha + \gamma$	$\alpha + \gamma$	$\alpha + \gamma$

Reihe 2: (0,1 mol. FeSO₄-Lösung)

Temp. °C	0°	25°	50°	75°	100°
Endprodukt (Hydroxyd)	γ	$\alpha + \gamma$	α	α	α

Reihe 3: (0,5 mol. FeSO₄-Lösung)

Temp. °C	0°	25°	50°	75°	100°
Endprodukt (Hydroxyd)	α	α	α	α	α

Reihe 4: (1 mol. FeSO₄-Lösung)

Temp. °C	0°	25°	50°	75°	100°
Endprodukt (Hydroxyd)	α	α	α	α	α

Reihe 5: (gesättigte Lösung)

Temp. °C	0°	25°	50°	75°	100°
Endprodukt (Hydroxyd)	α	α	α	α	α

⁹⁾ A. THIEL, G. SCHULZ u. J. COCH, Z. Elektrochem. 40, 150 (1934).

2.4 Herstellung von Eisen(III)-hydroxyden aus FeSO_4 -Lösungen und Chinolin durch Oxydation mit Sauerstoff

Um einen Vergleich zu den vorstehenden Versuchsreihen über die Herstellung von Eisen(III)-hydroxyden aus Eisen(II)-Salzlösung und Pyridin zu haben, wurden ähnliche Versuche bei Zimmertemperatur mit Chinolin an Stelle von Pyridin durchgeführt.

50 cm³ 1 m FeSO_4 -Lösung wurden mit 24 cm³ Chinolin bei Zimmertemperatur versetzt und wie alle Ansätze 3 Stunden mit Bombensauerstoff oxydiert, ausgewaschen, abfiltriert und getrocknet.

Struktur: α -Hydroxyd.

Auf gleichem Wege wurden aus einer 0,5 m; 0,1 m und 0,01 m FeSO_4 -Lösung die Hydroxyde hergestellt, die bei 0,5 und 0,1 m Gemische von α - und γ -Hydroxyd, bei 0,01 m reines γ -Hydroxyd darstellen.

Die p_{H} -Messungen ergaben, daß nach Zusatz des Chinolins der p_{H} der 1 m Lösung 5,2, der 0,1 m Lösung 5,5 und der 0,01 m Lösung 5,9 betrug. Nach der Oxydation wurden in allen 3 Lösungen Werte um p_{H} 4,6–5 gemessen.

3. Diskussion

3.1 Die Herstellung der Eisen(III)-hydroxyde mit Pyridin

Wie schon oben erwähnt, wurde für das Entstehen der verschiedenen Modifikationen des Eisen(III)-hydroxyds bei Anwesenheit von Pyridin der p_{H} der Ausgangslösung verantwortlich gemacht. Nach den vorliegenden Untersuchungen muß man jedoch, wie bei der Fällung und Oxydation in Puffern, mehrere beeinflussende Faktoren berücksichtigen, und zwar

den p_{H} -Bereich, in dem Fällung und Oxydation erfolgt,
die Konzentration der FeSO_4 -Lösung und
die Temperatur.

Alle Größen hängen jedoch voneinander ab. Dies sei an einem Beispiel kurz skizziert. Bei hoher Anfangskonzentration (1 m) ist der p_{H} der Lösung 2,8, er steigt während der Pyridinzugabe bis 7 an, um bei der Oxydation durch die freiwerdende

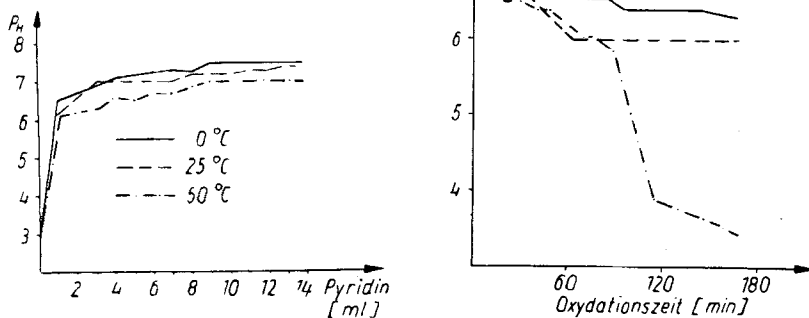


Abb. 2. Die p_{H} -Änderung bei der Fällung und Oxydation (1 m FeSO_4 -Lösung)

Säure (Hydrolyse) im allgemeinen wieder abzufallen. Diese Erscheinung wird bei erhöhter Temperatur durch die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit noch verstärkt.

Zur Bildung der stabilen α -Form führt also eine Erhöhung der Konzentration der FeSO_4 -Lösung sowie die damit verbundene Erniedrigung des p_{H} . Im gleichen Sinne wirkt die Erhöhung der Temperatur – die den p_{H} herabsetzt – und eine schnelle Sauerstoffzufuhr. Das γ -Hydroxyd

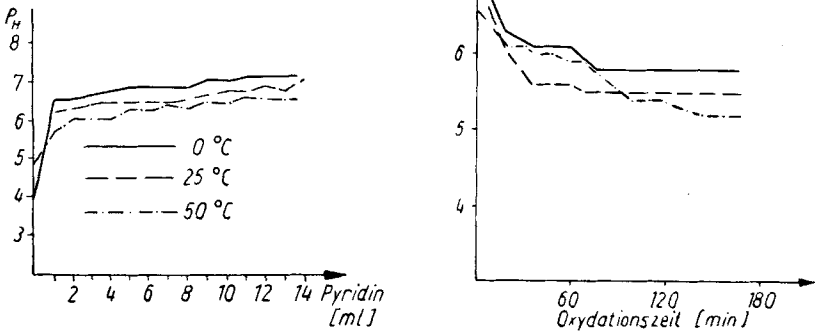


Abb. 3. Die p_{H} -Änderung bei der Fällung und Oxydation (0,1 m FeSO_4 -Lösung)

bildet sich in der Nähe des Neutralpunktes, also bevorzugt in verdünnten Lösungen sowie bei niedrigeren Temperaturen, da hier die Oxydation wesentlich langsamer vonstatten geht. Verwenden wir bei unseren Versuchen Eisen(II)-perchloratlösungen als Ausgangssubstanzen, werden praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten. Bei der Anwendung von

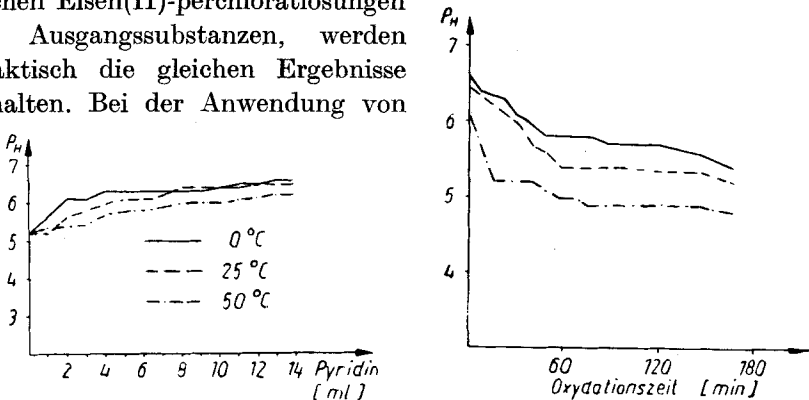


Abb. 4. Die p_{H} -Änderung bei der Fällung und Oxydation (0,01 m FeSO_4 -Lösung)

Eisen(II)-chloridlösungen treten allerdings bei einer 1 m oder 0,5 m Lösung nur α -, γ -Hydroxydgemische und keine reinen α -Hydroxyde wie beim FeSO_4 oder $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ auf. Das Anion übt also durch die bei der

Hydrolyse entstehende freie Säure einen gewissen Einfluß auf die Hydroxydmodifikation aus.

Durch das Ineinandergreifen der einzelnen oben angeführten Punkte lassen sich die eigenen Ergebnisse in gute Übereinstimmung mit den in der Einleitung erwähnten Versuchen von O. BAUDISCH und W. H. ALBRECHT bringen, denn die Auffassung über die Entstehung des γ -Hydroxyds über einen Eisen-Pyridin-Komplex und die Bildung des α -Hydroxyds durch die direkte Oxydation des Eisen(II)-ions widersprechen nicht der oben diskutierten Anschauung, da ja hohe Konzentration, die bei der Hydrolyse freiwerdende Säure und erhöhte Temperatur der Komplexbildung entgegenwirken und daher wie beobachtet das α -Hydroxyd gebildet wird.

3.2 Die Darstellung der Eisen(II)-hydroxyde mit Chinolin

Wie aus den Versuchen zu ersehen ist, werden bei der Verwendung von Chinolin an Stelle von Pyridin ungefähr die gleichen Resultate erhalten.

Ein Unterschied besteht darin, daß das reine γ -Hydroxyd erst bei etwas kleineren Konzentrationen, und zwar ab 0,01 m auftritt, während bei Anwendung von Pyridin schon im Bereich zwischen 0,05–0,01 m reine γ -Hydroxyde bei Zimmertemperatur gebildet werden. Dies läßt sich sehr leicht dadurch erklären, daß bei Zugabe von Pyridin der p_H höher ansteigt und im allgemeinen um den Neutralpunkt liegt, während bei Verwendung des Chinolins p_H -Werte zwischen 5 und 6 gemessen werden, die also nach unserer Auffassung gerade das Grenzgebiet des Übergangs vom α - zum γ -Hydroxyd darstellen.

Man muß außerdem berücksichtigen, daß in den konzentrierteren Lösungen nach Zugabe des Chinolins die Reaktion noch so sauer ist, daß kein Niederschlag entsteht und erst bei Durchleiten des Sauerstoffs durch Hydrolyse das α -Hydroxyd gebildet wird.

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1960.