

Über die Nichtoxydierbarkeit von Fe^{2+} -Ionen in wäßriger Lösung mit Luftsauerstoff

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Eingegangen am 16. Januar 1965)

Vor kurzem wurde mitgeteilt, daß das aus FeSO_4 -Lösung mit NaOH im Unterschub gefällte $\text{Fe}(\text{OH})_2$ durch einen Luftstrom leicht oxydiert wird, wogegen die in der Lösung noch anwesenden, von der Fällung nicht betroffenen Fe^{2+} -Ionen gegenüber dem Luftsauerstoff unempfindlich sind¹. Ähnliche Ergebnisse, die unter gewissen Versuchsbedingungen bei der Luftoxydation einer Eisen(II)-bicarbonatlösung zu Tage traten, wurden auch von *Kolaczkowski*² angegeben. Dieses Problem ist zweifellos interessant und dürfte besonders für die Wasserchemie, aber auch für die Chemie im allgemeinen von einiger Bedeutung sein. In diesem Zusammenhang wurden noch zusätzliche Versuche unter Mitarbeit von *W. Skupinowa* durchgeführt, die das aus FeSO_4 -Lösung mit Na_2CO_3 -Lösung gefällte Eisen(II)-carbonat betreffen. Dabei wurde nur eine *hälftige* Fällung des letzteren vorgenommen, um den in der Reaktionslösung noch vorhandenen Fe^{2+} -Ionen weiteren Spielraum zu geben.

Man löst zu diesem Zweck 1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml dest. Wasser, versetzt die gegebenenfalls filtrierte Lösung mit 36 ml 0,1*n*- Na_2CO_3 bei 18° (Mol-Verh. $\text{FeSO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2:1$) und behandelt diese mit einem kräftigen Luftstrom 2½ Stdn. lang, wobei der ursprünglich grüne Niederschlag unter Bildung von $\gamma\text{-FeOOH}$ ³ und röntgenamorphen Eisen(III)-hydroxid-Beimengungen schnell gelb wird. Nach Abschluß der Sauerstoffbehandlung betrug das pH der Reaktionslösung bzw. des Filtrats 4,2.

¹ *A. Krause, St. Kolaczkowski und B. Żurawski, Z. anorgan. allgem. Chem.* **326**, 209 (1963).

² *St. Kolaczkowski, ibid.*, im Druck.

³ Vgl. *A. Krause, K. Moronówna und E. Przybylski, Z. anorgan. allgem. Chem.* **219**, 203 (1934).

Analytisch bieten sich mehrere Möglichkeiten, um die über dem Bodenkörper befindlichen Fe²⁺-Ionen zu bestimmen. Einmal (1) kann man das ganze Reaktionsgemisch mit H₂SO₄ versetzen und mit 0,1*n*-KMnO₄ titrieren. Für die zweite manganometrische Analyse der Fe²⁺-Ionen (2) läßt sich die Mutterlauge verwenden, die nach Abfiltrieren und gründlichem Auswaschen des γ -FeOOH zurückbleibt. Mit einer quantitativen gewichtsanalytischen Bestimmung des letzteren als Fe₂O₃ wird das Gesamtbild vervollständigt. Die Ergebnisse (Tab. 1) zeigen, daß bei voll-

Tabelle 1. Nichtoxydierbarkeit von Fe²⁺-Ionen mit Luftsauerstoff bei 18°

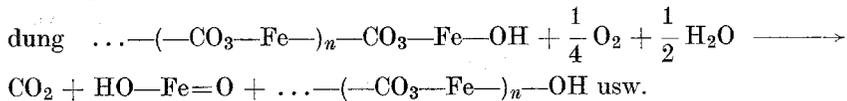
Oxydative Behandlung der FeSO ₄ - Lösung	Nicht oxy- dierte FeSO ₄ - Anfangslösung	Nach Oxydation im Beisein des zur Hälfte ausgefällten FeCO ₃		Oxydiertes FeCO ₃ , gewichts- analytisch bestimmt
		Methode (1)	Methode (2)	
Verbrauch an 0,1 <i>n</i> - KMnO ₄	35,8	17,9	17,9	0,1435 g Fe ₂ O ₃
g Fe	0,200	0,100	0,100	0,100

kommener Übereinstimmung der beiden Meßmethoden (1) und (2) nur das (zu 50%) ausgefällte FeCO₃, also genau die Hälfte des gesamten zweiwertigen Eisens, von der Oxydation erfaßt wird, während die über dem Niederschlag in wäßriger Lösung (pH = 4,2) verbliebenen Fe²⁺-Ionen gegen den Luftsauerstoff völlig beständig sind. Das ist auf den ersten Blick einigermaßen überraschend, doch kann man sich jederzeit auch durch einen anderen sehr einfachen Versuch davon überzeugen, wenn man eine FeSO₄-Lösung auf Stunden hinaus mit einem Luftstrom bei Raumtemperatur behandelt, wobei der manganometrische Titer unverändert bleibt¹. Auf Grund dieser Tatsachen ist eine Gleichung wie $4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 8 \text{H}^+ + 4 \text{FeOOH}$ (oder ähnlich) nicht zutreffend. Vielfach wird dagegen eingewendet, daß das zu niedrige pH die Oxydation verhindert. Doch ist das nicht richtig, da sogar eine stark angesäuerte, mit H₂O₂ versetzte FeSO₄-Lösung auf der Stelle oxydiert wird. Wenn man von Fe²⁺-Ionen spricht, so muß man auch ein relativ niedriges pH mit in Kauf nehmen, da sonst, wenn das pH zunimmt, die einfachen Fe²⁺-Ionen als solche verschwinden und an ihrer Stelle Hydrolyseprodukte aufkommen, die im extremen Fall mit der Ausfällung des Fe(OH)₂ ihr Höchstmaß erreichen, womit auch zugleich die „unerwünschten“ H⁺-Ionen aufgefangen werden. Dann aber beruht die Oxydation auf ganz anderen Prinzipien, nämlich auf der Dehydrierung⁴ der in den OH-Wirkgruppen⁵ vor-

⁴ Vgl. H. Wieland, Über d. Verlauf d. Oxydationsvorgänge. Stuttgart 1933.

⁵ Vgl. A. Krause und A. Lewandowski, Z. anorgan. allgem. Chem. **239**, 313 (1938).

handenen aktiven H-Atome. Dafür reicht der molekulare Sauerstoff aus, nicht dagegen für eine direkte Oxydation einfacher Fe²⁺-Ionen¹. Überall dort, wo leicht oxydable Eisen(II)-Verbindungen vorliegen, wird man, auch bei dem eingangs erwähnten Eisen(II)-carbonat, mit basischen Strukturen zu rechnen haben. Selbst wenn die Zahl der OH-Wirkgruppen äußerst gering sein sollte, erfolgt nach deren Dehydrierung zwangsläufig eine oxydative Umgruppierung der gesamten makromolekularen Verbindungen



Das natürliche Eisen(II)-carbonat dagegen, der Siderit, ist unbegrenzt haltbar, da hier die basischen Bestandteile offenbar fehlen oder auch durch gewisse Stabilisatoren neutralisiert bzw. blockiert sind. Derselben ist aus ähnlichen Gründen der Magnetit an der Luft bei Raumtemperatur stabil.