

entwickelten Ansicht ein Dilacton ist, muss die relative Stellung der Carboxyle zu einem oder zwei Carbonylen die Anhydridbildung möglich machen.

Gerade diese Beobachtungen, dass die Anhydridbildung, welche bei freier Drehung immer möglich sein müsste, nur in einzelnen Fällen und in andern nicht auftritt, scheint mir am besten verständlich, wenn man die Isomerie der hier besprochenen Körper so erklärt, wie dies V. Meyer für die Benziloxime entwickelt hat. Doch will ich nicht unterlassen, hervorzuheben, dass ich diese Anschauung nur als die wahrscheinlichste auffasse, da ja das experimentelle Material noch nicht genügend ist, um eine so schwierige Frage bestimmt entscheiden zu können.

Auf die Discussion über diese stickstoffhaltigen Körper sowie über die Anschauungen von Hantzsch und Werner gehe ich natürlich hier als meiner Arbeit fern liegend nicht ein.

Ich werde aber meine Untersuchung über die Carbonsäuren des Benzils fortsetzen, um womöglich weitere Thatsachen zu finden, welche für diese Erörterungen von Nutzen sein können. Hr. Haas hat in meinem Laboratorium aus der Tetrachlordesoxybenzoïn-carbonsäure die Tetrachlorbenzilcarbonsäure dargestellt und gleichfalls das Auftreten einer gelben und einer weissen Modification beobachtet. Auch die Dichlorbenzilcarbonsäure soll in ähnlicher Weise untersucht werden.

Genf. Universitätslaboratorium.

194. E. A. Schneider: Einige Beobachtungen über das Verhalten der Sesquioxhydrat und einiger Salze des Eisens und Aluminiums zu einander.

(Eingegangen am 5. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Folgenden ist eine kurze Uebersicht des Verhaltens von Thonerdehydrat gegenüber wässerigen Lösungen des Chlorids, Sulfats und Nitrats des Eisenoxyds gegeben; desgleichen ist das Verhalten des Eisenoxydhydrates gegenüber den wässerigen Lösungen der correspondirenden Aluminiumsalze in Betracht gezogen. Auch wird das eigenthümliche Verhalten der Aluminiumchloridlösungen gegenüber minimalen Mengen Schwefelsäure besprochen.

A. Verhalten des Thonerdehydrates zu Eisenoxydsalzlösungen.

I. Thonerdehydrat und Ferrisulfatlösungen.

Frisch gefälltes Thonerdehydrat vermag in der Kälte sowohl als in der Wärme alles Eisen aus ziemlich concentrirten neutralen Ferrisulfatlösungen zu fällen. Dieser Vorgang kann aber nicht durch die Gleichung $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ erklärt werden.

Die Leichtigkeit, mit der Ferrisulfatlösungen in basisches Salz und freie Säure dissociiren, ist bekannt. Kocht man eine derartige Lösung mit Thonerdehydrat, so neutralisirt das letztere die freiwerdende Schwefelsäure, welche beim Dissociationsvorgange auftritt. Die Ferrisulfatlösung wird mithin stets basischer und dadurch wird eine beschleunigte Ausfällung des Eisens als basisches Salz ermöglicht.

100 ccm einer schwach basischen Ferrisulfatlösung, welche 0.5126 g Eisenoxyd und 0.6596 g Schwefelsäureanhydrid enthielten, wurden mit 0.7640 g Aluminiumhydroxyd (1 Molekül Fe_2O_3 , 1.4 Moleküle Al_2O_3 $\frac{5}{4}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Im Filtrate vom ausgeschiedenen Niederschlage wurde gefunden: — g Eisenoxyd, 0.1893 g Aluminiumoxyd, 0.3980 g Schwefelsäureanhydrid statt 0.6596 g, wenn die Reaction im Sinne der Gleichung $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ verlaufen wäre.

Bemerkenswerth ist, dass auch in der Kälte eine vollständige Ausfällung des Eisens durch Thonerdehydrat bewerkstelligt wird. Dissociation der Ferrisulfatlösung muss auch hier angenommen werden; eingeleitet wird dieselbe aber in diesem Falle durch eine katalytische Einwirkung des Thonerdehydrats.

Der Einfluss der Zeitdauer auf die Reaction in der Kälte wurde als gering erkannt: 2 Portionen einer schwach basischen Ferrisulfatlösung, welche je 0.2068 g Eisenoxyd enthielten, wurden mit je 0.7460 g Aluminiumhydroxyd (1 Mol. Fe_2O_3 : 3.6 Mol. Al_2O_3) 1. 24 Stunden, 2. $\frac{1}{2}$ Stunde digerirt. In beiden Fällen war das Filtrat vom ausgeschiedenen Niederschlage nebst dem überschüssigen Thonerdehydrat frei von Eisen; im ersten Falle enthielt es 0.0904 g Thonerde im zweiten 0.0770 g Thonerde als Sulfat.

Der Einfluss der Verdünnung auf die Reaction in der Kälte ist ein normaler. Da bei steigender Verdünnung die Dissociation der Ferrisulfatlösung stetig zunimmt, so eliminirten dieselben Mengen Thonerdehydrat stets grössere Mengen Eisen.

25 ccm einer Ferrisulfatlösung, welche 0.2507 g Eisenoxyd enthielt, wurden mit 0.7857 g Thonerdehydrat (3.2 Mol. Al_2O_3 : 1 Mol. Fe_2O_3) $\frac{1}{2}$ Stunde digerirt; im Filtrat vom ausgeschiedenen Niederschlage fand man 0.0773 g Eisenoxyd; 2000 ccm einer Ferrisulfatlösung,

welche dieselbe Menge Eisenoxyd enthielt und mit derselben Menge Thonerdehydrat $\frac{1}{2}$ Stunde digerirt wurde, enthielten im Filtrat vom ausgeschiedenen Niederschlage nur 0.0072 g Eisenoxyd.

In der Siedehitze gestalten sich die Verhältnisse wesentlich anders. In allen Fällen, sei es in concentrirter, sei es in verdünnter Lösung wird alles Eisen ausgefällt. Bemerkenswerth ist es, dass die Mengen Thonerde, welche in Lösung als Sulfat gehen, immer fast dieselben bleiben, wie ein Blick auf folgende Belegzahlen lehrt.

Anzahl der zu je 25 ccm Ferrisulfatlösung ¹⁾ hinzugefügten ccm Wasser.		Al ₂ O ₃ und Fe ₂ O ₃ nach dem Sieden in Lösung gefunden.
I.	25 ccm	Al ₂ O ₃ = 0.0760 g
		Fe ₂ O ₃ = — g
II.	100 ccm	Al ₂ O ₃ = 0.0769 g
		Fe ₂ O ₃ = — g
III.	225 ccm	Al ₂ O ₃ = 0.0768 g
		Fe ₂ O ₃ = — g
IV.	1175 ccm	Al ₂ O ₃ = 0.0648 g
		Fe ₂ O ₃ = — g
V.	1175 ccm	Al ₂ O ₃ = 0.0760 g
		Fe ₂ O ₃ = — g

Das Sieden dauerte in allen Fällen $\frac{5}{4}$ Stunden. Die Menge des bei jedem der Versuche I bis IV angewandten Thonerdehydrats betrug 0.7460 g = 0.4888 g Aluminiumoxyd, d. h. sehr annähernd $3\frac{1}{2}$ Mol. Al₂O₃ : 1 Molekül Fe₂O₃. Im Versuche V wurde das Verhältniss $1\frac{3}{4}$ Moleküle Al₂O₃ : 1 Molekül Fe₂O₃.

II. Thonerdehydrat und Eisenchloridlösungen.

Frisch gefälltes Thonerdehydrat löst sich rasch und vollkommen schon in der Kälte zu einer braunrothen Flüssigkeit in neutralen und basischen Eisenchloridlösungen von verschiedener Verdünnung. Die resultirende Flüssigkeit wird augenblicklich durch minimale Mengen Schwefelsäure coagulirt. Der Niederschlag enthält wechselnde Mengen Thonerde und Eisenoxydhydrat, manchmal sogar die Gesamtmenge derselben, je nach der Dauer der Reaction und je nach der Concentration der angewandten Eisenchloridlösung.

Die Einwirkung des Thonerdehydrats ist in diesem Falle offenbar in erster Linie eine katalytische. Die Dissociation der Eisenchloridlösung, welche so leicht durch Wärme und durch Verdünnung mit Wasser eingeleitet werden kann, wird hier durch die Gegenwart des Thonerdehydrates hervorgerufen. Die freiwerdende Salzsäure verbindet sich mit dem Thonerdehydrat zum Aluminiumchlorid und das Eisenoxydhydrat verbleibt in seiner colloidalen Modification in Lösung.

¹⁾ 25 ccm enthielten 0.2068 g Fe₂O₃.

III. Thonerdehydrat und Ferrinitratlösungen.

Das Verhalten des Thonerdehydrates zu Ferrinitratlösungen ist im Wesentlichen dasselbe wie zu Eisenchloridlösungen.

B. Verhalten des Eisenoxydhydrates zu Aluminiumsalzlösungen.

I. Eisenoxydhydrat und Aluminiumsulfatlösungen.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich mit Leichtigkeit und in bedeutenden Mengen in concentrirten Aluminiumsulfatlösungen.

Eine schwach basische Aluminiumsulfatlösung, welche 80.7 g Aluminiumoxyd und 0.1287 g Eisenoxyd im Liter enthielt, wurde mit möglichst trocken abgeseugtem Eisenoxydhydrat auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, bis sich beim Erkalten der Flüssigkeit ein Niederschlag abzuscheiden anfang.

Die resultirende dunkel-braunrothe Flüssigkeit enthielt 66.73 g Aluminiumoxyd und 6.62 g Eisenoxyd im Liter; dieselbe liess sich ohne Zersetzung zur Trockne eindampfen; auf Zusatz von Wasser liess sie ein basisches Salz ausfallen, dessen Zusammensetzung annähernd auf die Formel $\text{SO}_3, 3\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ stimmte.

Die Bildung dieses basisch schwefelsauren Eisenoxydsalzes kann nicht anders als mit Hilfe eines Theiles der Schwefelsäure, welche mit der Thonerde verbunden war, erfolgen, während die freiwerdende Thonerde sich im überschüssigen Aluminiumsulfat löst.

In diesem Falle verhält sich Eisenoxydhydrat unzweideutig wie eine Basis, die stärker ist als Thonerdehydrat.

II. Eisenoxydhydrat und Aluminiumchloridlösungen.

Das Verhalten des Eisenoxydhydrates zu neutralen und basischen Aluminiumchloridlösungen ist sehr bemerkenswerth.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in neutralen Aluminiumchloridlösungen nach längerem Digeriren mit denselben in beträchtlichen Mengen auf. Versucht man das in Suspension gebliebene Eisenoxydhydrat durch Filtriren und Auswaschen mit Wasser wiederzugewinnen, so erscheint das Wasser fortwährend gelb gefärbt und das auf dem Filter zurückgebliebene Eisenoxydhydrat löst sich nun in grösseren Mengen Wasser mit Leichtigkeit zu einer intensiv rothbraun gefärbten Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte vollkommen klar, im reflectirten Lichte trübe erscheint und beim Umschütteln und Ausgiessen bedeutende Fluorescenz zeigt.

Im Folgenden sind einige experimentelle Daten verzeichnet:

100 ccm einer Aluminiumchloridlösung, welche 0.858 g Aluminiumoxyd enthielt, nahmen 0.820 g Eisenoxyd auf, von welchen 0.752 g durch eine Spur Schwefelsäure coagulirt wurden. Die resultirende Lösung war blassgelb. In Lösung verblieben 0.717 g Aluminiumoxyd; mithin 0.141 g Aluminiumoxyd ausgefällt.

100 ccm derselben Lösung mit derselben Menge Eisenoxydhydrat behandelt und auf 1000 ccm mit Wasser gebracht, nahmen 1.747 g Eisenoxyd auf, von denen 1.691 g durch eine Spur Schwefelsäure coagulirt wurden. Die resultirende Lösung war dunkelbraun. In Lösung verblieben 0.818 g Aluminiumoxyd; mithin 0.040 g Aluminiumoxyd ausgefällt.

Eine stark basische Aluminiumchloridlösung¹⁾ (1 Molekül Thonerde : 7 Molekülen Salzsäure) zeigte dasselbe Verhalten gegenüber Eisenoxydhydrat, wie im Vorhergehenden beschrieben.

Ich begnüge mich hier mit einer Feststellung des Thatbestandes; eine genügende Erklärung des Vorganges vermag ich noch nicht zu geben.

III. Eisenoxydhydrat und Aluminiumnitratlösungen.

Aluminiumnitrat verhält sich insofern verschieden vom Aluminiumchlorid gegenüber Eisenoxydhydrat, dass Lösungen desselben, welche dieselben Mengen Thonerde enthalten, wie die zu den vorhergehenden Versuchen angewandten Aluminiumchloridlösungen, sehr geringe Mengen Eisenoxydhydrat aufnehmen. Werden Gemenge von Eisenoxydhydrat und Aluminiumnitratlösung der erwähnten Concentration mit Wasser verdünnt, so wird reichlich Eisenoxydhydrat aufgenommen und zwar bei derselben Verdünnung, wie sie mit der Aluminiumchloridlösung angewandt wurde, bedeutend geringere Mengen.

100 ccm einer Aluminiumnitratlösung, welche 0.858 g Aluminiumoxyd enthielt, nahmen nach längerem Digeriren bloß 0.024 g Eisenoxyd auf, welche nicht durch Spuren Schwefelsäure coagulirt wurden.

100 ccm derselben Aluminiumnitratlösung mit derselben Menge Eisenoxydhydrat behandelt und auf 1000 ccm gebracht, nahmen 1.148 g Eisenoxyd auf.

Das unangegriffene gebliebene Eisenoxydhydrat gab nach dem Auswaschen mit viel Wasser ebenfalls eine colloïdale Lösung.

Im Anschluss an die oben mitgetheilten Erfahrungen erwähne ich noch:

Das Verhalten von Aluminiumchloridlösungen gegenüber minimalen Mengen Schwefelsäure.

Dass Thonerdehydrat aus basischen Aluminiumchloridlösungen auf Zusatz von Spuren Schwefelsäure ausfällt, ist eine bekannte Thatsache²⁾.

¹⁾ Derartige basische Aluminiumchloridlösungen erscheinen oft milchweiss getrübt und opalisiren.

²⁾ Schon Ordway erwähnt die Eigenschaft der basischen Aluminiumchloridlösungen, auf Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure Thonerdehydrat abzuschneiden (*Amer. Journ. of Science* (2) XXVI, 1858, p. 203, und *Journal f. pract. Chem.* 76, 19).

Neu jedoch, glaube ich, ist die Beobachtung, dass auch saure Aluminiumchloridlösungen durch Schwefelsäure coagulirt werden.

Eine saure Aluminiumchloridlösung (1 Molekül Thonerde : 7.2 Molekülen Salzsäure), die in 400 cem 0.1894 g Aluminiumoxyd enthielt, liess auf Zusatz einer Spur Schwefelsäure 0.0486 g Aluminiumoxyd, mithin 25.6 pCt. der Gesamtmenge der Thonerde ausfallen.

Ferner habe ich in Lehrbüchern erwähnt gefunden, dass die Löslichkeit des Thonerdehydrates in Säuren durch längeres Stehen unter ammoniakalischem Wasser vermindert wird, nicht jedoch die Beobachtung, dass wässrige Aluminiumchloridlösungen, welche aus Salzsäure und Thonerdehydrat bereitet sind, welches längere Zeit unter ammoniakalischem Wasser gestanden hat, in stärkerem Maasse durch Schwefelsäure coagulirt werden, als solche, welche aus (mit Ammoniak) frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd bereitet worden sind.

In der folgenden Tabelle sind einige diesbezügliche Data niedergelegt.

Aluminiumchloridlösung aus frisch gefälltem Thonerdehydrat dargestellt und Spuren Schwefelsäure.

	Basicität der Lösung	Niederschlag durch Spur Schwefelsäure betrug pCt. der Gesamtmenge Thonerde
I.	1 Mol. Thonerde : 1.6 Mol. Salzsäure	65.1 pCt.
II.	1 Mol. Thonerde : 5.2 Mol. Salzsäure	18.0 »

Aluminiumchloridlösung, aus vor längerer Zeit gefälltem Thonerdehydrat dargestellt, und Spuren Schwefelsäure.

	Basicität der Lösung	Niederschlag durch Spur Schwefelsäure betrug pCt. der Gesamtmenge Al_2O_3	Anzahl der Tage, welche das Thonerdehydrat nach Fällung mit Ammoniak unter Wasser gestanden
I.	1 Mol. Thonerde : 1.7 Mol. Salzsäure	75.8 pCt.	5
II.	1 Mol. Thonerde : 4.9 Mol. Salzsäure	80.3 »	24
III.	1 Mol. Thonerde : 5.1 Mol. Salzsäure	75.9 »	12

In allen Fällen war die Concentration der Lösungen dieselbe.