

Hof, der beim Umschwenken der Lösung wieder verschwand. Schließlich blieb die Fluorescenz stehen. Der Umschlag zur Fluorescenz erfolgt scharf bei Zugabe von 1 Tropfen $n/_{10}$ -Lauge. Mit einem Borat-Salzsäure-Gemisch nach Sörensen⁴⁾ wurde das Umschlagsintervall nicht-fluorescierend \rightarrow fluorescierend festgestellt. Es liegt zwischen $P_H = 6.5$ und $P_H = 7.6$. Zum Vergleich seien die Umschlagsintervalle von Neutralrot $P_H = 6.8$ bis $P_H = 8.0$ und Phenol-phthalein $P_H = 8.2$ bis $P_H = 10.0$ genannt⁵⁾. Daraus ergibt sich, daß man Umbelliferon als Fluorescenz-Indicator bei der Titration starker und schwacher Säuren mit starken Basen benutzen kann. In der Tat ergab sich bei der Titration von Salzsäure, Essigsäure, Citronensäure und Weinsäure völlig derselbe Verbrauch an $n/_{10}$ -Natronlauge bis zum Auftreten der Fluorescenz, der auch im Parallelversuch mit derselben Menge Säure und Phenol-phthalein als Indicator benötigt wurde. Sehr schwache Säuren, wie z. B. Borsäure und Kohlensäure, lassen sich nicht titrieren. Da der Umschlag — nicht-fluorescierend \rightarrow fluorescierend — auch nach dem Anfärben der Lösung, z. B. mit Fuchsin, sowie bei der Titration von Himbeersaft und Rotwein sehr deutlich zu sehen ist, dürfte sich die Anwendung von Umbelliferon als Fluorescenz-Indicator bei der Titration saurer, gefärbter Lösungen empfehlen, wie sie bei Nahrungsmittel-Untersuchungen (Wein, Fruchtsaft) oder aber bei Boden-Untersuchungen vorliegen. Aus dem Vorstehenden ergibt sich eine neue praktische Anwendungs-Möglichkeit der Analysen-Quarzlampe im chemischen Laboratorium.

273. E. Wedekind und W. Albrecht: Kennzeichnung der verschiedenen Arten von Eisen(III)-oxyden und Eisen(III)-oxydhydraten durch ihre unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 19. Juni 1926.)

Im Verlauf früherer Arbeiten hat der eine von uns einige Regeln abgeleitet, aus welchen die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von Verbindungen der ferromagnetischen, paramagnetischen und latentmagnetischen Metalle von gewissen Faktoren hervorgeht; besonders ausgesprochen ist z. B. die Beziehung zur Wertigkeit in dem Sinne, daß die Magnetisierbarkeit der Sauerstoffverbindungen mit abnehmender Wertigkeit zunimmt, und daß bei Vorhandensein von salzartigen Oxyden mit gemischter Wertigkeit¹⁾ (wie von Mn_3O_4 , Cr_3O_4 usw.) diese das Maximum der Magnetisierbarkeit besitzen²⁾. Eine unerwartete Eigentümlichkeit, über die bisher noch nicht berichtet wurde, ist die Tatsache, daß im allgemeinen die Hydroxyde der in Betracht kommenden Metalle stärker magne-

⁴⁾ siehe P. L. Sörensen, *Bio. Z.* **21**, 177 [1909].

⁵⁾ I. M. Kolthoff: *Der Gebrauch von Farben-Indicatoren*, J. Springer, Berlin 1921, S. 144.

¹⁾ z. B. bei den Vanadiumoxyden, vergl. E. Wedekind und C. Horst, *B.* **45**, 269 [1912].

²⁾ E. Wedekind und C. Horst, *B.* **48**, 107ff. [1915], sowie E. Wedekind und P. Hausknecht, *B.* **46**, 3763 [1919].

tisierbar sind als die zugehörigen wasserfreien Oxyde, wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist³⁾:

Tabelle I.

$\chi\alpha \cdot 10^{-8}$		$\chi\alpha \cdot 10^{-8}$	
MnO	5200	Mn(OH) ₂	13600
CoO	5000	Co(OH) ₂	13000
Fe ₂ O ₃	2000	Fe(OH) ₃	10000
NiO	1300	Ni(OH) ₂	4400
MnO ₂	2700	MnO(OH) ₂	4300
Cr ₂ O ₃	2100	Cr(OH) ₃	5200
CuO	270	Cu(OH) ₂	1350

Diese Ergebnisse sind insofern von Interesse, als sie eine neue Möglichkeit darbieten, Unterschiede in den Magnetisierungszahlen für Konstitutionsfragen in der anorganischen Chemie zu verwerten, denn, wenn die Metallhydroxyde, wie bis vor einiger Zeit vielfach angenommen wurde, als Oxydhydrate aufzufassen wären, so müßte ihre magnetische Suszeptibilität kleiner sein als diejenige der zugehörigen wasserfreien Oxyde, wobei noch der Diamagnetismus des Wassers zu berücksichtigen wäre. Man konnte schon bei dem damaligen Stand der Untersuchungen zu der Schlußfolgerung berechtigt sein, daß die in der Tabelle I angeführten Oxydhydrate wirklich definierte, der Wertigkeit der Metalle entsprechende Hydroxylverbindungen sind.

Bei der vor einiger Zeit aufgenommenen Nachprüfung der Untersuchungen von Hausknecht ergab sich indessen die Notwendigkeit, zur Sicherung der Ergebnisse die Metallhydroxyde in definierte Form, das ist durch eine möglichst eindeutige Methode der Entfernung des adhätierenden Wassers, zu bringen und erneut zu messen. Für diesen Zweck erschien die von R. Willstätter⁴⁾ eingeführte Methode der Aceton-Trocknung besonders geeignet. Diese Versuche wurden zuerst mit den Eisenoxydhydraten, welche die interessantesten Ergebnisse versprachen, vorgenommen.

Es hatte sich nämlich herausgestellt, daß die nach verschiedenen Methoden dargestellten Eisenoxydhydrate auffallende Unterschiede in den Suszeptibilitäten zeigten. Dies gab Veranlassung, zunächst zu prüfen, ob und wieweit bereits Unterschiede in den Magnetisierungszahlen bei verschieden dargestellten und verschieden behandelten wasserfreien Eisen(III)-oxyden bestehen. Aus einer inzwischen erschienenen Arbeit von O. Baudisch und Lars O. Welø⁵⁾ ging bereits hervor, daß ein aus dem bekannten ferromagnetischen Eisen(II)-Eisen(III)-oxyd durch Glühen bei 330° hergestelltes Eisen(III)-oxyd Ferromagnetismus zeigt, der bei Temperaturen oberhalb 550° wieder verschwindet. Außerdem ist schon seit längerer Zeit ein von S. Hilpert⁶⁾ dargestellter „Ferri-ferrit“ bekannt, der ebenfalls ferromagnetisch ist und aus Eisen(II)-Eisen(III)-oxyd durch Oxydation mit Persulfat entsteht.

³⁾ vergl. P. Hausknecht, Magnetochemische Untersuchungen, Dissertation, Universität Straßburg, 1913, S. 12. ⁴⁾ B. 57, 1082 [1925].

⁵⁾ Philos. Magazine [6] 50, 399; C. 1925, II 2041.

⁶⁾ B. 42, 2248 [1909].

Über das gewöhnliche Eisen(III)-oxyd findet man in der Literatur lediglich eine Angabe von Honda mit der Suszeptibilität von $\chi = 20.6 \cdot 10^{-6}$ ⁷⁾, während das gewöhnliche käufliche Eisen(III)-oxyd, von uns gemessen, eine Suszeptibilität von $\chi = 28 \cdot 10^{-6}$ hat. Außerdem gibt es noch ein Oxyd von der Zusammensetzung $2 \text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ ⁸⁾, welches unmagnetisch ist und erst durch Oxydation an der Luft allmählich in ferromagnetisches Fe_3O_4 übergeführt wird. Im Verlauf der weiteren Untersuchungen konnten wir noch weitere Eisen(III)-oxyde magnetisch definieren, nämlich zunächst ein Eisen(III)-oxyd, welches beim Erhitzen auf 1000° aus dem nach O. Baudisch dargestellten Eisen(III)-oxyd entsteht, und welches eine Suszeptibilität von $\chi = 34 \cdot 10^{-6}$ hat und grau gefärbt ist. (Vergleiche hierzu die bereits von E. J. Kohlmeier gemachten Feststellungen ⁹⁾.) Die gewöhnlichen, durch Glühen von gefällttem Eisenoxydhydrat dargestellten Eisen(III)-oxyde haben eine Suszeptibilität von $\chi = 22 \cdot 10^{-6}$, die wohl mit der von Honda gemessenen übereinstimmen dürfte. Von besonderem Interesse sind endlich die von der I. G. für Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, durch Verbrennen von Eisenpentacarbonyl gewonnenen Eisen(III)-oxyde. Diese haben Suszeptibilitäten von $\chi = 220 \cdot 10^{-6}$ bis $2600 \cdot 10^{-6}$. Die beträchtlichen Differenzen sind wohl durch die unterschiedliche Herstellungs-Temperatur, daneben vielleicht auch durch die Dauer der Erhitzung, zu erklären. Ferner könnten wir feststellen, daß das nach O. Baudisch aus seinem ferromagnetischen Eisen(III)-oxyd durch Glühen zwischen 550° und 900° hergestellte Fe_2O_3 eine Suszeptibilität von $\chi = 83 \cdot 10^{-6}$ hat, ein Wert, der bedeutend unter der von diesem Autor angegebenen Zahl liegt.

Demnach gibt es bis jetzt schon eine stattliche Reihe Eisen(III)-oxyde, die durch ihren Magnetismus unterschieden sind.

Was nun die Eisenoxydhydrate betrifft, so zeigten sich bisher folgende Regelmäßigkeiten:

1. Die Hydrate sind stets stärker magnetisch als das wasser-freie Oxyd (Regel von Hausknecht; s. o.).
2. Diese Hydrate, deren Wassergehalt zwischen 22% und 43% liegt, zeigen eine Suszeptibilität, welche mit steigendem Wassergehalt abnimmt.
3. Die Darstellungsweise hat insofern keinen Einfluß auf die Suszeptibilität, als die von den gewöhnlichen Fällungsmethoden abweichenden Herstellungsarten zu spezifischen Zahlenwerten führt. Hierher gehört der künstliche Goethit, $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ ¹⁰⁾ und das nach der Methode von Fr. Hahn und Herrlich erhältliche Eisenoxydhydrat mit 16.6% Wasser ¹¹⁾.

4. Besonderes Interesse besitzen einige Präparate, welche als Oxydhydrate auf die übliche Weise gefällt, aber anschließend im Autoklaven bei wechselnden Drucken entweder mit Wasser oder mit Natronlauge erhitzt waren ¹²⁾. Diese Oxydhydrate sind in luft-trocknem Zustande sämtlich ferromagnetisch; ihr Wassergehalt liegt zwischen 2% und 3%. Werden sie in dünne Glasröhrchen gefüllt, in einer Spule magnetisiert und an einem Haar aufgehängt, so wirken sie als Magnetnadeln. Ob auch Unterschiede

⁷⁾ Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 1199.

⁸⁾ B. **40**, 1958 [1907]. ⁹⁾ C. **1913**, II 340/41.

¹⁰⁾ Z. a. Ch. **149**, 203 [1925]. ¹¹⁾ B. **56**, 1729 [1925].

¹²⁾ An dieser Stelle danken wir Hrn. Dr. O. Jochem in Duisburg für die uns freundlichst übersandten, von ihm dargestellten Präparate.

in der Remanenz vorhanden sind, wird sich zeigen, sobald die für diese Messungen notwendige Apparatur beschafft ist.

Tabelle II.
Eisenoxyhydrate, aceton-trocken, bei 25—26°

Darstellung bzw. Herkunft	$\chi \cdot 10^{-6}$	% H ₂ O	Farbe
I. Durch Fällung mit NH ₃ gewonnene Präparate	155	22.1	hellbraun
	117	24.3	
	105	24.7	
	103	25.1	
	88	30.0	
	86	32.8	
	73	40.5	
	71	42.8	
II. Durch Fällung mit Thiosulfat und Natriumjodat	49	16.6	hellgelbrot
III. FeO.OH	40	10.32	leuchtend gelb

Tabelle III.

Medium	Druck in Atm.	Erhitzungsdauer	% H ₂ O	Farbe	Magnetismus
a) H ₂ O	4	8 Stdn.	3.4	braun	} ferro- magne- tisch
b) H ₂ O	7	8 „	1.5	ponceaurot	
c) NaOH	4	6 „	2.0	hellrot	

Zu Tabelle II ist noch zu bemerken, daß die unter 2 und 3 angeführten Präparate als selbständige Eisenoxyhydrat-Formen aufzufassen sind, die von den durch Ammoniak-Fällung dargestellten durchaus verschieden sind. Andererseits gibt sich „Fe(OH)₃“, auch wenn es, nach R. Willstätter dargestellt, den theoretischen Wassergehalt hat, nicht als magnetisch eindeutig definiertes Hydrat zu erkennen, was zu Willstätters Beobachtungen passen würde.

Bei dem augenblicklichen Stand der Untersuchungen glauben wir nicht, berechtigt zu sein, alle Sorten von Eisenoxyden und Eisenoxyhydraten, die sich lediglich durch den verschiedenen Grad ihrer Magnetisierbarkeit unterscheiden, als besondere chemische Individuen zu bezeichnen. Immerhin mag in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen werden, daß O. Baudisch und Lars O. Welø ihre beiden Eisenoxyde nicht nur durch die Unterschiede im Magnetismus, sondern auch durch andere Eigenschaften charakterisiert haben. Unter diesen spielt die bekannte Hydroperoxyd-Benzidin-Reaktion eine Rolle¹³⁾. Wir haben uns davon überzeugt, daß auch unsere Präparate zum Teil recht auffällige Unterschiede in Bezug auf

¹³⁾ Bei unseren Präparaten eignete sich das salzsaure o-Tolidin besser als das Benzidin, da mit letzterem die Reaktion nicht schnell genug verlief, um die Unterschiede sofort klar hervortreten zu lassen.

die Schnelligkeit des Auftretens und der Intensität der Färbungen ergeben. Hierüber soll nach Beendigung der Untersuchungen a. a. O. berichtet werden. Soviel kann aber schon hier im Hinblick auf die Beobachtung von O. Baudisch gesagt werden, daß die magnetischen Eigenschaften und die katalytischen nicht immer Hand in Hand gehen. Als weiteres Unterscheidungs-Merkmal kann bei einigen Oxydhydraten auch das Sorptionsvermögen, besonders gegen Phosphorsäure, arsenige Säure usw., herangezogen werden. Als ein sehr merkwürdiges Reagens nach dieser Richtung hat sich Blausäure erwiesen, welche mit einigen Eisenoxydhydraten schwarze, irreversible Verbindungen liefert¹⁴⁾, während andere gegen dieses Reagens indifferent sind. Sehr interessant ist die von uns gemachte Feststellung, daß die genannte Eisenoxydhydrat-Blausäure-Verbindung die oben erwähnte Farbenreaktion mit *o*-Tolidin-H₂O₂ sogar stärker zeigt, als das Eisenoxydhydrat, aus dem die Blausäure-Verbindung hergestellt wurde¹⁵⁾. Diese Tatsache, daß Blausäure in gebundener oder ungebundener Form die katalytische Reaktion der in Betracht kommenden Eisenoxydhydrate nicht nur nicht lähmt, sondern sogar beschleunigt, scheint uns im Hinblick auf die bekannte Theorie von O. Warburg und eine neuere Arbeit von H. Wieland¹⁶⁾ von Wichtigkeit zu sein; sie soll deswegen weiter studiert werden.

Diese Arbeit wurde durch den Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank zum Ausdruck bringen möchten; ebenso danken wir Hrn. Direktor Dr. Mittasch in Ludwigshafen für die freundliche Überlassung der oben erwähnten Präparate.

274. D. Holde: Zur Interpretation der Acetylzahl und zur Frage der Umesterung von Glyceriden durch Essigsäure-anhydrid.

[I., vorläufige Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 28. Juni 1926.)

Zur qualitativen und quantitativen Kennzeichnung der Gegenwart höherer Alkohole in den unverseifbaren festen und flüssigen Anteilen von Braunkohlenteer und Montanwachs-Trockendestillaten wurden vor einiger Zeit¹⁾ die Acetylzahlen herangezogen, die z. B. bei den Destillaten beider Stoffe annähernd gleich hoch lagen, nämlich bei den mit Aceton bei 0° abgetrennten festen Anteilen nahe bei 7, bei den flüssigen zwischen 25 und 31. In einer unter meiner Leitung von B. von Andreatta ausgeführten, noch unveröffentlichten Dissertation über die unverseifbaren, mit verschiedenen starken Laugen wiederholt gereinigten Anteile von Rositzer Braunkohlen-Generatorsteer zeigte sich, daß nach dem K. Stephanschen, bei Terpenalkoholen u. a. bewährten Phthalsäure-

¹⁴⁾ Es scheint sich dabei z. T. um Verbindungen vom Typus des Berlinerblaus zu handeln, deren Trennung und Charakterisierung bis jetzt noch nicht gelungen ist.

¹⁵⁾ Bemerkenswert ist die von uns gemachte und anscheinend noch nicht bekannte Beobachtung, daß Blausäure auch die bekannte Blutreaktion mit Benzidin-H₂O₂ nicht hemmt.

¹⁶⁾ vergl. B. 59, 1171 [1926].

¹⁾ Marcusson und Picard, Z. Ang. 34, 201 [1921], und Marcusson, ebenda 37, 35 [1924].