

Läßt man die Diaceton-hexosen-Pasten oder die nach Umkrystallisieren dieser Pasten aus Benzin erhaltene Mutterlauge längere Zeit stehen, so spalten sie langsam Aceton ab. Durch Aufnehmen dieser alten Pasten mit Äthylencchlorid läßt sich daraus eine in diesem Lösungsmittel schwer lösliche, krystallisierte Monoaceton-hexose abscheiden, welche durch Umlösen in langen, sternförmig angeordneten Nadeln erhalten wird, die scharf bei 160—161.5° schmelzen. Die Krystalle reduzieren Fehlingsche Lösung erst nach dem Verseifen mit verd. Säuren.

4.402 mg Sbst.: 7.770 mg CO<sub>2</sub>, 2.94 mg H<sub>2</sub>O (0.025 mg unverbrennbarer Rückstand).  
C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (220). Ber. C 49.09, H 7.3. Gef. C 49.1, H 7.5.

Aceton-Bestimmung nach Messinger: 32.7 mg Sbst. verbrauchen 8.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Aceton ber. 26.4, gef. 24.6.

## 262. Artur Kutzelnigg: Zur Kenntnis der sauerstoff-übertragenden Wirkung von Stoffen mit großer spezifischer Oberfläche.

[Aus d. Technolog. Institut d. Hochschule für Welthandel, Wien.]

(Eingegangen am 26. Mai 1930.)

Daß Kohlepulver oxydierend zu wirken vermag, ist seit langem bekannt<sup>1)</sup>, indes ist der Mechanismus derartiger Reaktionen noch nicht einwandfrei geklärt. Einerseits denkt man an eine reine Oberflächen-Wirkung — Verdichtung des Luft-Sauerstoffs —<sup>2)</sup>, andererseits versucht man, den Vorgang chemisch zu deuten, etwa durch Annahme von superoxyd-artig gebundenem Sauerstoff<sup>3)</sup>. Wenn die erstere Auffassung zutreffend ist, so braucht eine derartige oxydierende Wirkung nicht auf Kohlepulver beschränkt zu bleiben, sondern es könnte eine allgemeine Eigenschaft von Stoffen mit großer spezifischer Oberfläche sein, Sauerstoff zu übertragen.

Der Verfasser hat sich nun die Aufgabe gestellt, pulverige Substanzen verschiedenster chemischer Natur in dieser Hinsicht zu untersuchen und glaubt zeigen zu können, daß in der Tat nicht nur Kohle, sondern auch andere oberflächen-reiche Pulver zu oxydieren vermögen, und daß es sich demnach lediglich um die Wirkung des adsorbierten Sauerstoffs handeln dürfte.

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung war die Beobachtung, daß Kalium-eisen(II)-cyanid sowohl durch Tierkohle, als auch durch Fuller-Erde zu Kalium-eisen(III)-cyanid oxydiert werden kann, welche Reaktion sich durch jodometrische Titration bequem verfolgen läßt.

### I. Versuchs-Bedingungen.

Als Stammlösung diente eine  $\frac{1}{6}$ -molare Lösung von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (Merck, pro anal.). Da Eisen(II)-cyankalium-Lösung beim Erhitzen an der Luft, sowie bei Licht-Einwirkung leicht chemischen Veränderungen

<sup>1)</sup> C. Calvert, C. 1867, 828 (SO<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH). — A. W. Hofmann, B. 7, 530 [1874] (Leukanilin). — F. Feigl, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 119, 305 [1921] (Na<sub>2</sub>S, CuS, Cr(III) usw.).

<sup>2)</sup> Calvert, loc. cit.

<sup>3)</sup> Vaubel, C. 1906, II 1638.

unterworfen ist<sup>4)</sup>, wurde das Salz in ausgekochtem destillierten Wasser bei mäßiger Wärme gelöst und die Lösung in einer mit schwarzem Papier beklebten Flasche aufbewahrt. Bei den Versuchen wurden je 50 ccm der entsprechend verdünnten Lösung in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben von 300 ccm Inhalt 5 Min.<sup>5)</sup> mit dem betreffenden Pulver geschüttelt. Sodann wurde auf einer Nutsche filtriert und mit insgesamt 100—200 ccm H<sub>2</sub>O gewaschen.

Die Analyse erfolgte nach der jodometrischen Methode von Lenssen-Mohr in der Ausführung nach Erich Müller und O. Diefenthaler<sup>6)</sup>. Es wurden demnach der Lösung außer KJ und Stärke-Lösung noch einige Löffel Zinksulfat zugefügt. Das ausgeschiedene Jod wurde aus einer Mikrobürette von 10 ccm Fassung mit einer  $\frac{1}{100}$ -n. Natriumthiosulfat-Lösung titriert.

Das Vorhandensein von Ferricyan-Ionen war auch durch die Rötung von reduzierter Phenol-phthalein-Lösung erwiesen worden<sup>7)</sup>.

Um festzustellen, ob sich bei der photolytischen Zersetzung des Blutlaugensalzes Produkte bilden, die auf KJ einwirken, wurden 50 ccm einer  $\frac{n}{10}$ -Lösung 15 Min. mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Es ergab sich bei der Titration in der Tat ein Verbrauch von 2.35 ccm  $\frac{n}{100}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Im zerstreutem Licht verläuft die Zersetzung aber recht langsam. Bei den für jede Versuchsreihe frisch hergestellten verdünnten Lösungen ergab ein Blindversuch höchstens einen Verbrauch von 0.2 ccm.

Was die Möglichkeit einer Oxydation von Blutlaugensalz durch elementaren Sauerstoff betrifft, so ist zu sagen, daß auf Grund der Potentialmessungen in neutralen Lösungen eine Oxydation vorauszusehen wäre, diese aber nur bei Gegenwart des Katalysators Platin und auch dann nur äußerst langsam erfolgt<sup>8)</sup>.

## II. Versuchs-Ergebnisse.

### I. Kohle.

Es wurde zunächst Carbo medicinalis Merck verwendet (Aschengehalt 2.75 %). Tafel I und Figur 1 stellen das Ergebnis für verschiedene Kohlemengen und Konzentrationen dar.

Tafel I.

g Kohle	ccm Thiosulfat			
	$m_{/100}$	$m_{/25}$	$m_{/5}$ nicht gewaschen	$m_{/5}$ gewaschen
$\frac{1}{2}$	1.45	2.79	2.61	3.20
1	—	4.24	4.—	5.—
2	3.19	5.88	4.87	7.63
5	3.47	8.40	4.97	10.85
10	3.53	9.93	2.07	13.64

<sup>4)</sup> Literatur s. E. Beutel u. A. Kutzelnigg, Monatsh. Chem. **51**, 119 [1929].

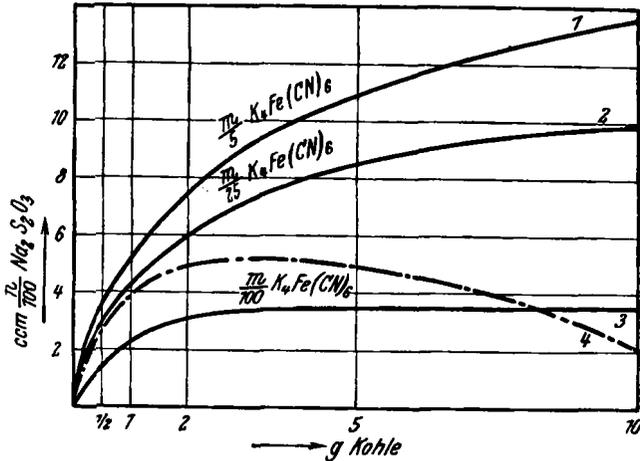
<sup>5)</sup> Wie Versuche zeigten, war nach 1-stdg. Schütteln der Thiosulfat-Verbrauch nur um weniges größer.

<sup>6)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **1910**, 418.

<sup>7)</sup> Nach Glaister, Brit. med. Journ. **1**, 650 [1926] (C. **1930**, I 935), ein spezifisches Reagens auf Ferri-Komplexionen.

<sup>8)</sup> vergl. Erich Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, Dresden u. Leipzig (Steinkopff), 1917, S. 164.

Der Verlauf der in Figur 1 strichpunktiert gezeichneten Kurve, die aus den Werten der nur abgesaugten, aber nicht gewaschenen Probe gewonnen wurde, ist kennzeichnend für stark adsorbierende Stoffe. Mit



Figur 1.

wachsender Menge an Kohle macht sich die Adsorption des Oxydationsproduktes stark geltend. Die Kurve erreicht daher ein Maximum, um dann nach Null zu konvergieren.

Da ein Säure-Zusatz infolge Neutralisierung des entstehenden Alkalis die Ferricyan-Bildung begünstigen muß, wurden Versuche bei Gegenwart von Essigsäure angestellt<sup>9)</sup>.

Tafel 2.

Pro 50 ccm Lsg. zugesetzte ccm $n/20$ -Essigsäure	Thiosulfat- Verbrauch
0	4.24
5	9.98
10	11.69
50	26.—

Wie die vorstehenden Werte zeigen, tritt die erwartete Wirkung ein.

Aktive Kohle (Bayer, nicht entgast) erwies sich weitaus wirksamer als Carbo medicinalis, da bei einem Versuch mit je 5 g die erstere einen Verbrauch von 42.75 ccm  $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , die letztere von 7.35 ccm bewirkte.

Auskochen mit Wasser war von folgendem Einfluß: 1 g Kohle, 10 Min. mit 200 ccm Wasser gekocht, unter Wasser erkalten gelassen: 0.51 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , Parallelversuch: 4.24 ccm.

Evakuieren: 1 g Carbo med., 15 Min. bei 10 mm Hg: 2.1 gegen 4.24. 5 g Aktivkohle, 15 Min. bei 10 mm Hg: 6.02 gegen 42.75.

Es wurden noch Versuche mit Graphit und Ruß angestellt: 5 g Graphit: 2.95 ccm, 5 g Ruß 3.83 ccm.

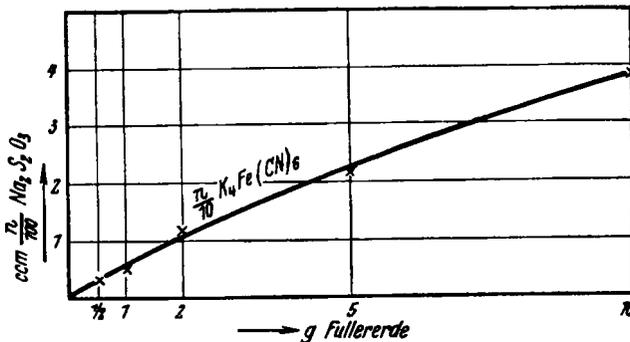
<sup>9)</sup> Bei den folgenden Versuchen wurde, wenn nicht anders bemerkt,  $1/25$ -molare Lösung angewendet.

## 2. Fuller-Erde.

Die folgende Versuchsreihe wurde mit  $\frac{1}{10}$ -n. Blutlaugensalz-Lösung ausgeführt.

Tafel 3 (Figur 2).

g Fuller-Erde	ccm Thiosulfat
$\frac{1}{2}$	0.35
1	0.53
2	1.19
5	2.18
10	3.88
50	9.30
100	18.14



Figur 2.

Zwei verschiedene Sorten von Fuller-Erde, 50 ccm  $\frac{m}{25}$ - $K_4FeCy_6$  (je 5 g).

- a) 3.57 ccm                      b) 3.79 ccm.

Fuller-Erde (a) zum Glühen erhitzt, 10 Min. bei

10 mm Hg evakuiert .....	0.55 ccm (5 g)
Gewöhnlicher Ton .....	0.93 ccm (5 g)

## 3. Silikagel.

Je 1 g pulverförmig .....	0.68
puderförmig .....	0.65

Tafel 4. (Wechselnde Mengen Silikagel-Pulver.)

g Silikagel	ccm Thiosulfat
0.5	0.24
1.—	0.68
5.—	0.82
10.—	1.69

Wie die Zahlen zeigen, ist die Oxydationswirkung gering, aber deutlich wahrzunehmen.

Beim Übergießen mit Blutlaugensalz-Lösung färbt sich das Silikagel sofort hellblau, offenbar enthielt das Pulver Eisen als Verunreinigung.

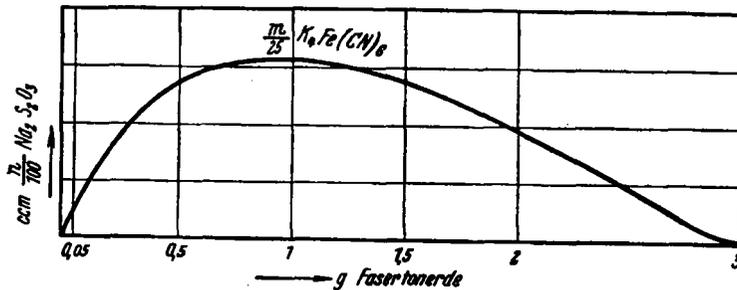
## 4. Fasertonerde nach Wislicenus (Merck).

Ein Versuch mit 5 g Fasertonerde fiel vollständig negativ aus. Bei Verwendung kleinerer Mengen war jedoch schon an der Gelbfärbung der Lösung eine Oxydation erkennbar. Das Adsorptionsvermögen von 5 g der gewachsenen Tonerde ist eben schon so groß, daß ein Oxydationsprodukt in der Lösung nicht mehr nachweisbar ist.

Tafel 5.

g $Al_2O_3$	ccm $Na_2S_2O_3$
0.05	0.27
0.5	1.38
1.0	1.57 (1.55 1.56)
1.5	1.38
2.—	0.96
3.—	0.00

Die Kurve der Figur 3 zeigt demgemäß einen ganz analogen Verlauf wie Kurve 4 der Figur 1.



Figur 3.

## 5. Eisenoxyd.

Technisches Eisenoxyd, hellrot .....	4.78	} (je 5 g)
Eisenoxyd, selbst bereitet:		
α) aus Eisenhydroxyd (dieses aus $FeCl_3 + NH_3$ ) .....	3.72	
β) aus Eisenoxalat durch 1-stdg. Glühen .....	3.65	

Versuchsreihe mit technischem  $Fe_2O_3$ .

g $Fe_2O_3$	ccm $Na_2S_2O_3$
1	1.45
5	4.78
10	8.55

Versuche mit je 5 g  $Fe_2O_3$ :

a) Lösung zum Sieden erhitzt .....	6.51
b) $Fe_2O_3$ 15 Min. erhitzt und noch glühend in die Lösung eingetragen .....	2.2
c) erhitzt wie oben, 20 Min. bei 10 mm Hg .....	2.19
d) 15 Min. geglüht, 1 Stde. auskühlen gelassen .....	4.02
e) Bereits verwendetes $Fe_2O_3$ , nach dem Absaugen in luft-trocknem Zustand abermals verwendet .....	1.78 (1.90)

Besonders die zuletzt angeführten Versuche drängen den Schluß auf, daß die Oxydationswirkung dem adsorbierten Sauerstoff zuzuschreiben ist. Sowohl die geglühten und teilweise evakuierten, als auch die bereits bei einem Versuch verwendeten Proben waren zweifellos ärmer an adsorbiertem Sauer-

stoff als die ursprünglichen Proben, dementsprechend war die Oxydationswirkung geringer. Wurden aber diese Proben wiederum einige Zeit der Luft ausgesetzt, so daß Sauerstoff aufgenommen werden konnte, so wurden die normalen Oxydationswerte erhalten.

### 6. Andere Metalloxyde.

Es wurden je 5 g der betreffenden gepulverten Oxyde verwendet.

Bleioxyde: a)  $\text{PbO}$ ... 1.45 ccm, b)  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ... 3.1, c)  $\text{PbO}_2$ ... 66.5.

Die Verwendung von  $\text{PbO}_2$  zur Darstellung von  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  aus  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  hat bekanntlich schon Schönbein empfohlen. Allerdings wird bei diesem Verfahren das Superoxyd in die siedend heiße Lösung eingetragen und während der Reaktion  $\text{CO}_2$  eingeleitet, um das entstehende Alkali zu binden. Es ist aber bemerkenswert, daß das  $\text{PbO}_2$  schon bei Zimmer-Temperatur seinen Sauerstoff abgibt.

d) Auch $\text{MnO}_2$ oxydiert relativ stark .....	22.— ccm
e) Auffallend groß ist das Oxydationsvermögen von e) $\text{NiO}$ .....	31.— ccm
und f) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	18.— ccm

Es wurden ferner untersucht:

g) $\text{Co}_2\text{O}_4$ .....	1.35
h) $\text{Mn}_2\text{O}_4$ .....	4.14
i) $\text{CuO}$ .....	2.01
j) $\text{SnO}_2$ .....	0.2

Bei den Superoxyden wird es sich wohl um eine rein chemische Wirkung handeln. Bei den übrigen Oxyden wäre jedoch eine chemische Betätigung schwer vorzustellen. Eine chemische Umsetzung zwischen dem Oxyd und dem Blutlaugensalz konnte in keinem Falle wahrgenommen werden. Man könnte höchstens daran denken, daß in allen diesen Fällen labile, höhere Oxyde an der Oberfläche gebildet würden. Wahrscheinlicher ist aber die Annahme, daß die Oxyde infolge ihres Dissoziations-Gleichgewichtes an der Oberfläche stets mit Sauerstoff beladen sind.

### 7. Verschiedene Verbindungen.

a)  $\text{PbCrO}_4$ ... 2.01, b)  $\text{PbJ}_2$ ... 0.68, c)  $\text{TiO}_2$ ... 0.67.

Keine Wirkung konnte beobachtet werden an:

$\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgS}$ .

### III. Zusammenfassung.

Gelbes Blutlaugensalz wird durch Kohle-Suspensionen oxydiert. An Stelle der Kohle wirken auch zahlreiche andere Stoffe mit großer Oberflächen-Entwicklung sauerstoff-übertragend. — Die Oxydationswirkung kann von einer Adsorptionswirkung überlagert sein. — Da einerseits die wirksamen Stoffe zum Teil chemisch indifferent sind, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , und andererseits durch Glühen, Evakuieren und Auskochen das Oxydationsvermögen herabgesetzt wird, ist zu vermuten, daß die beobachteten Oxydationen dem an der Oberfläche der Pulver adsorbierten Luft-Sauerstoff zuzuschreiben sind.

Dem Vorstand des Technologischen Institutes der Hochschule für Welthandel, Hrn. Prof. Dr.-Ing. et phil. Ernst Beutel, möchte ich auch an dieser Stelle für die stete Förderung und das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse danken.

Wien, im Mai 1930.