

## 278. Wilhelm Traube und Karl Ernst Stumpf: Über die Herstellung kolloider Ferrihydroxyd-Lösungen mit Hilfe von Tetraalkylammoniumhydroxyden, die in einem Alkylrest mehrere benachbarte Hydroxylgruppen enthalten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juni 1935.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> war mitgeteilt worden, daß das in Wasser gelöste [ $\beta, \gamma$ -Dioxy-propyl]-trimethyl-ammoniumhydroxyd,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}[\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}] \cdot \text{OH}$ , die Fähigkeit besitzt, große Mengen Kupferhydroxyd aufzulösen. Das Metall tritt hierbei in komplexer Bindung in das Molekül der Ammoniumbase ein, eine Tatsache, die im Einklang mit den Anschauungen steht, die in der gleichen Arbeit in bezug auf den Mechanismus der Entstehung alkalischer Kupferlösungen entwickelt worden waren.

Es wurde nun die weitere Beobachtung gemacht, daß das Auflösungsvermögen des Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds nicht auf das Kupferhydroxyd beschränkt ist, sondern sich auch auf viele andere Metallhydroxyde erstreckt, insbesondere diejenigen des 3-wertigen Eisens, des Aluminiums, des Nickels und des Kobalts. Wir haben uns zunächst mit dem bemerkenswerten Verhalten der Ammoniumbase zum Ferrihydroxyd beschäftigt.

Die Auflösungen des letzteren in der Ammoniumbase<sup>2)</sup> unterscheiden sich prinzipiell von denjenigen des Kupferhydroxyds dadurch, daß Ferrihydroxyd von dem Ammoniumhydroxyd zum weitaus größten Teil in kolloider Form und nur in geringem Betrage unter Komplexbildung gelöst wird, während, wie erwähnt, Kupferhydroxyd quantitativ in komplexe Bindung übergeht. Demzufolge wird aus den eisenhaltigen Lösungen durch Zusatz flockend wirkender Ionen das Ferrihydroxyd fast in seiner gesamten Menge ausgeschieden, während die kupferhaltigen Lösungen durch die gleichen Reagenzien nicht verändert werden.

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, ist die Aufnahmefähigkeit wäßriger Lösungen des Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds für Ferrihydroxyd außerordentlich groß, und zwar wächst sie mit steigendem Gehalt an Ammoniumbase. Von einer 0.66-molaren Lösung der letzteren werden bis zu 1.24 Atome Eisen in Gestalt seines Hydroxyds gelöst, d. h. es geht auf 1 Mol. Base mehr als 1 Mol. Ferrihydroxyd in Lösung. Für die Lösungs-Versuche wurden die Lösungen der Base mit überschüssigem Ferrihydroxyd mehrere Stunden geschüttelt und die Lösungen vom Ungelösten getrennt.

<sup>1)</sup> W. Traube u. G. Glaubitt, B. **63**, 2096 [1930].

<sup>2)</sup> Das Chlorhydrat der Ammoniumbase ist nach der Vorschrift von Hartmann (A. **337**, 102 [1905]) aus  $\alpha$ -Chlorhydrin und Trimethylamin sehr leicht herzustellen. Aus den wäßrigen Lösungen des Salzes erhielten wir durch Umsetzung mit Silberoxyd die Lösungen des freien Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds, die wir für unsere Versuche benötigten. Beim Eindunsten der Lösungen im Vakuum über Schwefelsäure blieb die Base als nicht krystallisierende, gelatinöse, hygroskopische Masse zurück.

Tabelle 1.

Mol Base im Liter	g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ in 10 ccm Lösung	Atome Fe auf 1 Mol. Base
0.01	0.0003 g	0.038
0.098	0.0126 g	0.161
0.26	0.0909 g	0.438
0.66	0.6510 g	1.240

Das Auflösungs-Vermögen der Base ändert sich je nach der Art des verwendeten Ferrihydroxyds. Wird es möglichst bald nach seiner Ausfällung für die Versuche verwendet, so löst es sich in besonders großem Betrage; aber auch gealterte und viele Wochen im Exsiccator getrocknete Präparate lösen sich noch in beträchtlicher Menge in der Ammoniumbase, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Unseres Wissens ist bisher noch bei keiner Verbindung ein ähnliches Auflösungs-Vermögen für Eisenhydroxyd beobachtet worden.

Tabelle 2.

Mol Base pro Liter	Beschaffenheit des Ferrihydroxyds	Atome gelösten Eisens pro Liter
0.382	Durch KOH bei 15—20° gefällt .....	0.100
0.340	Durch Ammoniak bei 40° gefällt .....	0.078
0.370	3 Wochen unter Wasser gealtert .....	0.055
0.394	6 Wochen unter Wasser gealtert .....	0.042
0.367	2 Wochen unter Wasser gealtert, dann 1 Woche im Exsiccator über Kalilauge getrocknet .....	0.006
0.364	3 Wochen im Exsiccator über Kalilauge getrocknet .	0.037

In etwa 0.37-molarer Base lösten sich also auf 1 Mol Base:

0.23—0.26 Mol frisch hergestelltes,

0.11—0.15 „ unter Wasser gealtertes,

0.10 „ getrocknetes,

0.02 „ unter Wasser gealtertes und dann getrocknetes  
Ferrihydroxyd.

Fügt man Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd zu einer Eisen-(III)-chlorid-Lösung, so fällt Ferrihydroxyd aus, das in einem Überschuß des Fällungsmittels aber allmählich in Lösung geht; auch hier größtenteils als Kolloid.

Beläßt man eine Auflösung von Ferrihydroxyd in Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd einige Tage im Exsiccator über konz. Schwefelsäure, so trocknet sie zu einer dunkelbraunroten, harten Masse ein, die beim Übergießen mit Wasser sehr rasch und vollständig wieder in Lösung geht. Bei der Dialyse verhält sich die Lösung so, daß die Ammoniumbase nebst einem Teil desjenigen Eisens, der, wie erwähnt, komplex an die Ammoniumbase gebunden ist, durch die Pergamentpapier-Membran diffundiert. Sobald hierdurch in der Ausgangslösung der Gehalt an Ammoniumbase bis zu einem gewissen Grade gesunken ist, flockt das Eisen(III)-hydroxyd, soweit es kolloid gelöst ist, aus.

Versetzt man die Auflösung von Ferrihydroxyd in der Ammoniumbase mit Bariumsulfat oder einem Tropfen Bariumchlorid-Lösung, so flockt das kolloid gelöste Metallhydroxyd aus, doch scheint diese Ausflockung langsamer vor sich zu gehen, als aus andersartigen kolloiden Auflösungen des Ferri-

hydroxyds. Geht man bei diesen Flockungs-Versuchen von konzentrierten Lösungen des Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds aus, die an Ferrihydroxyd gesättigt sind, so geseht auf Zusatz des Bariumsalzes alles zu einem Gel, aus dem sich beim Zentrifugieren keine Flüssigkeit ausscheidet. Arbeitet man mit verdünnteren Lösungen, so kann das ausgeflockte Ferrihydroxyd von der Flüssigkeit durch Zentrifugieren getrennt werden. Man erhält dann Flüssigkeiten, die, wie ihre nur sehr schwach gelbliche Farbe erkennen läßt, kein kolloid gelöstes Eisen mehr enthalten, die aber doch eisenhaltig sind. Dieses nicht ausflockbare Eisen(III)-hydroxyd ist jedenfalls komplex gebunden, und zwar gehört diese komplexe Ferrerverbindung offenbar dem gleichen Typus an, wie die zahlreichen von W. Traube, F. Kuhbier und H. Härtling beschriebenen Ferrikomplexverbindungen der aliphatischen Polyoxykörper<sup>3)</sup>. Die Eisenkomplexverbindung des Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds wurde nicht isoliert; für ihre Konstitution gilt offenbar das, was früher bezüglich der komplexen Kupferverbindung derselben Ammoniumbase ausgeführt wurde, und worauf wir verweisen möchten.

Die Menge des Eisens, die vom Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd komplex gebunden wird, ist, wie schon erwähnt, gering im Verhältnis zu derjenigen, die kolloidal gelöst ist. Tabelle 3 in Verbindung mit der ersten gibt darüber Auskunft.

Tabelle 3.

Mol Base pro Liter	Atome komplex gebundenes Fe pro Liter	auf 1 Mol Base
0.260	0.0009	0.0034
0.838	0.0084	0.0100
1.085	0.0519	0.0480

In 0.1-molarer Base ließ sich nach dem Ausflocken des kolloidalen Eisenhydroxyds auch durch Ammoniumrhodanid kein Eisen mehr nachweisen. In dieser Verdünnung geht also Ferrihydroxyd nicht mehr unter Komplexbildung in Lösung. In einer mit Ferrihydroxyd gesättigten Lösung von Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd, die im Liter 0.260 Mol enthält sind auf 1 Mol Base 0.438 Atome Eisen kolloidal gelöst und nur 0.0034 Atome Eisen in komplexe Bindung übergegangen. Die Menge des in komplexe Bindung übergehenden Eisens kann dadurch erhöht werden, daß man durch Zusatz von Alkalilauge die Hydroxyl-Ionen-Konzentration der Flüssigkeit heraufsetzt. Die gleichzeitige Auflösung des Eisenhydroxyds in kolloider Form unterbleibt dann aber.

Zu einer normalen Lösung des Ammoniumhydroxyds wurden 0.5 Mol Natriumhydroxyd gefügt, gelöst in so viel Wasser, daß die entstandene Mischung in bezug auf die Ammoniumbase noch 0.68-fach normal war. Als die Mischung mit überschüssigem Ferrihydroxyd behandelt wurde, lösten sich 0.039 Mol. pro Liter unter Komplexbildung auf. Ohne Zusatz des Alkalis würden nach der obigen Tabelle noch nicht 0.01 Mol in komplexe Bindung übergegangen sein.

Die Fähigkeit, große Mengen Ferrihydroxyd aufzulösen, und zwar, wie vorstehend gezeigt wurde, zum weitaus größten Teil zu einer kolloiden

<sup>3)</sup> B. 65, 187 [1932], 66, 1545 [1933].

Lösung, scheint offenbar allen dem Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd analog zusammengesetzten Ammoniumhydroxyden eigen zu sein, d. h. solchen, die in einem der an Stickstoff gebundenen Alkylreste wenigstens zwei benachbarte Hydroxylgruppen enthalten. Wir konnten, wie früher schon kurz mitgeteilt wurde<sup>4)</sup>, aus dem Mannit-dichlorhydrin durch Einwirkung von Trimethylamin zunächst in Gestalt ihres Chlorhydrates eine Di-Ammoniumbase herstellen, die unter der wohl zutreffenden Voraussetzung, daß im Mannit-dichlorhydrin die beiden endständigen Hydroxyle des Mannits gegen Chlor ausgetauscht sind, folgendermaßen zu formulieren ist:  $\text{HO} \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ . Die Verbindung kann als *symm. Tetraoxy-hexylen-bis-trimethylammoniumhydroxyd* bezeichnet werden.

Eine 0.4 normale, also 0.2-molare Lösung dieses Di-Ammoniumhydroxyds wurde mit Ferrihydroxyd behandelt und festgestellt, daß bei dieser Konzentration insgesamt 1.18 Mol  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  auf 1 Mol Ammoniumbase aufgelöst wurden.

Auch in einer solchen Lösung befand sich der überwiegende Teil des Metallhydroxyds in kolloidem Zustand und nur ein verhältnismäßig kleiner Anteil, nämlich etwa 0.0268 Mol war in komplexer Bindung von der hydroxylhaltigen Ammoniumbase aufgenommen worden.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß hier die quantitative Ausflockung des kolloid gelösten Ferrihydroxyds durch Bariumsalze nicht ohne weiteres gelang. Nach Behandlung mit den letzteren behielt die Flüssigkeit die für kolloide Eisenhydroxyd-Lösungen charakteristische dunkle Farbe bei. Erst als die Flüssigkeit erwärmt und ihr einige Tropfen Alkalilauge zugefügt worden waren, flockte der Rest des kolloid gelösten Metallhydroxyds aus.

Über die Reaktions-Fähigkeit des Eisenhydroxydsols.

Bekanntlich erfolgt beim Zufügen von Ferrichlorid zu wäßrigen, viel freies Alkali enthaltenden Lösungen von aliphatischen Polyoxyverbindungen, wie z. B. Mannit oder Gluconsäure, keine Fällung von Ferrihydroxyd, sondern es entstehen hellgelbe, klare, alles Eisen in komplexer Bindung an die Polyoxyverbindung enthaltende Lösungen. Aus diesen werden, wie früher gezeigt wurde<sup>5)</sup>, die Ferrikomplexe des Mannits wie der Gluconsäure, aber unter gleichen Bedingungen auch vieler anderer Polyoxyverbindungen in Gestalt schwer löslicher Bariumverbindungen ausgefällt. Die gleichen, hellgelben, komplexen Eisen-Lösungen entstehen auch, wenn man nicht von den Salzen des 3-wertigen Eisens ausgeht, sondern von frisch gefälltem Ferrihydroxyd. Letzteres wird von den freies Alkali enthaltenden Lösungen der erwähnten Polyoxyverbindungen sehr bald unter Entstehung der gleichen hell gefärbten Ferrikomplexlösungen aufgenommen.

Wir haben jetzt geprüft, wie sich die kolloiden Auflösungen des Ferrihydroxyds in Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd gegenüber z. B. einer natron-alkalischen Mannit-Lösung verhalten würden, und erwarteten, daß dieselben, wegen der feineren Verteilung des in ihnen enthaltenen kolloiden Ferrihydroxyds, mit den alkalischen Mannit-Lösungen mindestens ebenso rasch, wenn nicht rascher reagieren würden als es nach den obigen Angaben bei frisch gefälltem Ferrihydroxyd der Fall ist. Diese Erwartungen

<sup>4)</sup> B. 63, 2097 [1930].

<sup>5)</sup> B. 65, 187 [1932].

erfüllten sich aber nicht. Als Mannit-Lösungen, die auf 1 Mol Mannit 5—8 Mol Alkali enthielten, mit einer Auflösung von 0.5 Mol Ferrihydroxyd in Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd zusammengebracht wurden, d. h. nur mit der Hälfte derjenigen Eisenhydroxyd-Menge, die unter den oben angegebenen Bedingungen von 1 Mol Mannit in komplexer Bindung aufgenommen wird, trat eine Aufhellung der dunklen Farbe der Lösung nicht ein; ein Beweis, daß das kolloide Ferrihydroxyd nicht oder so gut wie nicht in Reaktion getreten war. Nur bei noch viel stärkerem Alkaligehalt war eine allmähliche Aufhellung der Farbe der Lösungen festzustellen, was anzeigte, daß wenigstens ein Teil des kolloiden Ferrihydroxyds in komplexe Bindung überging. Diese Reaktion verläuft aber sehr langsam, und fast alle Versuchs-Lösungen zeigten noch nach Monaten das für kolloide alkalische Ferrihydroxyd-Lösungen charakteristische Aussehen.

Um zu prüfen, ob etwa die Gegenwart der Ammoniumbase der Komplexbildung hinderlich sei, wurde zu einer Ferrichlorid enthaltenden Mannit-Lösung nicht Natronlauge, sondern überschüssiges Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd gefügt. Hierbei kam es aber nicht zur Entstehung eines dunkel gefärbten Eisenhydroxyd-Sols, sondern es entstand sofort die hellgelbe Lösung des Ferri-Mannit-Komplexes, die auch bei Verwendung von Alkalien entsteht. Die Gegenwart der Ammoniumbase ist für sich also der Komplexbildung keineswegs hinderlich. Alle diese Versuche erwiesen sich als reproduzierbar, und es ist aus ihnen zu schließen, daß bei Umsetzungen, wie sie hier untersucht wurden, das kolloide Ferrihydroxyd langsamer reagiert als das frisch gefällte. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, als die Versuche nicht mit dem mit Hilfe des Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds hergestellten Eisenhydroxyd-Sol angestellt wurden, sondern mit auf anderem Wege hergestellten Solen des Metallhydroxyds.

Wurden die eben beschriebenen Versuche mit Sorbit an Stelle von Mannit ausgeführt, so ergab sich auch hier, daß Sorbit rascher mit frisch gefälligtem als mit kolloidem Ferrihydroxyd sich umsetzt. Es zeigte sich aber insofern ein erheblicher Unterschied gegenüber den mit Mannit angestellten Versuchen, als Sorbit merklich schneller das kolloid gelöste Ferrihydroxyd in komplexer Bindung in sein Molekül aufzunehmen vermag. Arbeitete man mit einem Überschuß von Sorbit, der in Gestalt einer konz. Lösung verwendet wurde, und setzte man zu ihr die kolloide Ferrihydroxyd-Lösung in Dioxypropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd, so war die dunkle Farbe des kolloid gelösten Ferrihydroxyds nach Verlauf von 12 Stdn. immer verschwunden, während in verd. Lösungen der Übergang des kolloid gelösten Metallhydroxyds in komplex gebundenes immerhin einige Tage erforderte. Für den schnelleren oder langsameren Ablauf der Reaktion scheint also auch die Natur der Polyoxyverbindung eine Rolle zu spielen; und man darf aus dem obigen Versuch vielleicht schließen, daß die räumliche Anordnung der Hydroxyle im Sorbit der Bildung von Metallkomplexen günstiger ist als diejenige im Mannit. Dies würde in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Versuchen stehen, die I. Boeseken<sup>6)</sup> über die Komplexbildung des Mannits und Sorbits mit Borsäure anstellte.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns zur Durchführung unserer Versuche Mittel zur Verfügung stellte, sagen wir auch an dieser Stelle besten Dank.

<sup>6)</sup> B. 46, 2612 [1913].