

## Acetyl-ergostanol.

112 mg Ergostadienon-acetat wurden mit 2 g Platinmohr in 30 ccm vorher mit Wasserstoff und Katalysator geschütteltem Eisessig hydriert. Im Laufe von 5 Stdn. wurden 15 ccm Wasserstoff (19<sup>o</sup>, 737 mm) aufgenommen. Für eine Doppelbindung berechnet 5.06 ccm.

Die Eisessig-Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert. Durch Anspritzen mit Wasser erhielt man Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton und aus Essigester den Schmp. 144—145<sup>o</sup> zeigten. Der Misch-Schmelzpunkt mit Ergostanol-acetat, das aus Ergosteryl-acetat bei der katalytischen Perhydrierung gegen Salzsäure erhalten wurde, zeigte keine Depression.

4.529, 3.135 mg Sbst.: 4.800, 3.283 mg H<sub>2</sub>O, 13.484, 9.330 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.02, H 11.78.

Gef. „ 81.20, „ 11.86. C 81.17, H 11.72 (Meister).

8.230 mg Sbst.: 1.75 ccm  $n_{100}^{\text{NaOH}}$ .

C<sub>28</sub>H<sub>47</sub>O(CH<sub>3</sub>CO). Ber. CH<sub>3</sub>CO 9.67. Gef. CH<sub>3</sub>CO 9.15 (Roth).

Hrn. Prof. Dr. Windaus danke ich für die Förderung dieser Arbeit.

Der China Foundation for the Promotion of Education and Culture danke ich für die Gewährung eines Stipendiums, das mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

## 248. R. S. Hilpert und R. Schacht: Isomerie und Allotropie-Erscheinungen bei den Oxyden des Eisens. Ferromagnetische basische Eisenchloride.

(Röntgenographische Untersuchungen: Alex Hoffmann.)

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Mai 1937.)

Die chemische Formulierung der Metalloxyde beschränkt sich im allgemeinen auf die Angabe der stöchiometrischen Zusammensetzung. Die weitere Aufgabe — das chemische Verhalten oder die chemische Konstitution wiederzugeben — erfüllen diese Formeln nicht. Wir kennen bei den Eisenoxyden nur die Atomverhältnisse der Grundoxyde der 2- und 3-wertigen Stufe, nämlich FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nur für den Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ergibt sich die chemische Konstitution als Ferro-ferrit FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Tatsache, daß man das Oxyd des 2-wertigen Eisens durch andere Oxyde ersetzen kann, ohne den chemischen Charakter der Verbindungen als Ferrite zu ändern. Ferner ist bekannt, daß gewisse Ferro-ferrite sich zu einem Eisenoxyd oxydieren lassen, das im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Eisenoxyd ferromagnetisch ist. Der eine<sup>1)</sup> von uns hat dies früher so erklärt, daß das Ferrooxyd zu Ferrioxyd oxydiert wird, ohne daß die Ferritbindung zwischen beiden Komponenten gelöst wird. Dadurch bleiben die für die Ferrite charakteristischen ferromagnetischen Eigenschaften bestehen. Man war sich früher durchaus darüber im klaren, daß hochmolekulare Komplexe vorliegen, in welche wir mangels chemischer Reaktionen im festen Zustand keinen Einblick erhalten können. Die Einführung der Röntgenstrahlen als Untersuchungsmittel gab der Forschung eine völlig andere Richtung. Sie ermöglichte es, die Lage der Atome und Moleküle in der Elementarzelle des Krystalls festzustellen. Für das Eisenoxyd Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im

<sup>1)</sup> Hilpert, B. 42, 2248 [1909].

besonderen ergaben sich wichtige Folgerungen. Man fand, daß das oben erwähnte ferromagnetische Eisenoxyd nicht rhomboedrisch krystallisiert, wie dies für gewöhnlich der Fall ist, sondern kubisch. Man fand weiter, daß sich solche magnetischen Oxyde auch bei der Entwässerung von gewissen Hydraten bilden, die selbst nicht ferromagnetisch sind. Es sind dies die Hydrate vom Typ des Lepidokrokites, die rhombisch krystallisieren und bei der Entwässerung in kubisches ferromagnetisches Oxyd übergehen. Wegen der Analogie mit den Modifikationen der Tonerde bezeichnet man die rhomboedrische Modifikation mit  $\alpha$ -, die kubische mit  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Über die chemischen Eigenschaften sagen diese Bezeichnungen sonst nichts aus. Wir wissen auch nichts darüber, ob die verschiedenen Präparate von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chemisch identisch sind oder nicht.

Nach neueren Anschauungen hängt der Ferromagnetismus im wesentlichen vom Typus des Gitterbaues und der damit zusammenhängenden Anzahl der nächsten Gitternachbarn ab. Diese Bedingungen sind für  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfüllt, so daß sein Ferromagnetismus ein Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauungen zu sein schien. Man hat daher alle Hinweise, nach denen auch rhomboedrisches Eisenoxyd ferromagnetisch auftritt, durch Fehler bei den Beobachtungen erklärt. Im Gegensatz zu der Anschauung, die im wesentlichen nur die Lagerung der Atome im Gitter betrachtet, hat der eine von uns<sup>2)</sup> früher die Ansicht vertreten, daß die ferromagnetischen Eigenschaften der Eisenoxyde als solche von der chemischen Bindung der Atome im Molekül abhängen, während Koerzitivkraft und Remanenz als sekundäre Kennzeichen auf das Raumgitter zurückzuführen sind. Es ist also die Frage zu beantworten, ob tatsächlich die Lagerung der Atome im Gitter allein maßgebend ist, oder ob ein zweites Moment, das wir als chemische Bindung bezeichnen wollen, nicht noch als notwendige Vorbedingung hinzutritt.

Die Untersuchungen, über die wir hier kurz berichten wollen, haben nun ergeben, daß bei scheinbar gleichen Eisenoxyden oder Magnetiten solche Unterschiede im chemischen Verhalten auftreten, daß sie nur durch verschiedene chemische Konstitution zu erklären sind. Wir gehen hierbei vom Magnetit aus, der als typischer Spinell vielfach untersucht worden ist. Insbesondere ist seine Krystallstruktur in allen Einzelheiten bekannt. Bisher fehlen aber noch systematische Untersuchungen, ob auf den verschiedenen Darstellungswegen tatsächlich identische Ferroferrite erhalten werden. Wir fassen die präparativen Methoden in drei Gruppen zusammen:

- 1) Die Reduktion von Eisenoxyd oder Oxydation von Eisen,
- 2) die gemeinsame Ausfällung von Ferro- und Ferrisalz-Lösungen mit Alkali,
- 3) die Oxydation von Ferrohydroxyden.

Im einzelnen bemerken wir zu diesen Darstellungsmethoden noch folgendes:

Die Reduktion von Eisenoxyd kann bei 400° mittels eines Gemisches von Wasserstoff-Wasserdampf<sup>3)</sup> durchgeführt werden. Sie macht bei genügender Beladung des Wasserstoffs mit Wasserdampf genau bei der Zusammensetzung FeO. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> halt, ein Beweis, daß es sich hier um die Bildung einer einheitlichen chemischen Verbindung handelt. Da die Herstellung des Gemisches

<sup>2)</sup> Hilpert, Verh. dtsch. physik. Ges. XI, Nr. 14, S. 299.

<sup>3)</sup> Hilpert u. Beyer, B. 44, 1616 [1911].

Wasserstoff-Wasserdampf umständlich ist, haben wir statt dessen auch trocknes Ammoniak benutzt, mittels dessen sich aus Eisenoxyd bei 300° glatt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  darstellen läßt. Allerdings muß die Vorbedingung erfüllt sein, daß das Eisenoxyd auf über 600° erhitzt worden ist. Sonst wird es vom Ammoniak bei 300—400° kaum angegriffen. Da mit stärkerer Erhitzung die Oxyde sonst reaktionsträger werden, liegt hier eine Verschiedenheit vor, die nur chemisch erklärt werden kann, zumal die sich verschieden verhaltenden Eisenoxyde durchweg die klaren Diagramme des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ergaben. Aber auch die mit Wasserstoff-Wasserdampf und mit Ammoniak dargestellten Ferrite sind chemisch nicht miteinander identisch, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Die Fällung eines äquimolekularen Gemisches von Ferro- und Ferrisalz mittels Alkalis ist die älteste Methode zur Darstellung von Ferroferriten. Übereinstimmend mit früheren Erfahrungen haben wir festgestellt, daß das Reaktionsprodukt mehr Eisenoxyd enthält als der Magnetit, und daß seine Zusammensetzung etwa dem Molverhältnis  $\text{FeO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  entspricht. Hier liegt wahrscheinlich eine Grenze, welche durch die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges bedingt ist. Durch Wasserstoff-Wasserdampf oder Ammoniak läßt sich das Oxyd genau bis zur Stufe  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  reduzieren, wobei es auch die geringen Mengen Wasser verliert, die alle aus wäßriger Lösung dargestellten Oxyde nach dem Trocknen bei mittleren Temperaturen enthalten. Die Schwierigkeit, das gefällte Oxyduloxyd auszuwaschen und zu filtrieren, ist jedenfalls der Grund, warum eine neue von Haber und Kaufmann<sup>4)</sup> angegebene Darstellungsmethode vielfach angewandt wird. Nach ihr werden Ferrosalzlösungen mit Ammoniak bei Gegenwart von Kaliumnitrat gefällt und unter Luftzutritt gekocht. Das Reaktionsprodukt ist sehr leicht filtrierbar, es entspricht aber ebenfalls nicht der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sondern es enthält nur etwa 18—28% FeO statt 31.03%, die theoretisch vorhanden sein sollten. Dieses Oxyd ist insofern sehr wichtig, als es den meisten neueren Forschungen über die Krystallstruktur des Magnetits zugrunde gelegt worden ist, obgleich es nicht genau die Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  besitzt. Durch Behandlung mit Wasserstoff-Wasserdampf oder Ammoniak bei 300° läßt es sich genau auf die Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bringen. Der Gehalt an FeO in diesen Präparaten liegt also zwischen den Grenzwerten  $\text{FeO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  bis  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Das Metaferrit ist der Endwert, der nur bei vorsichtiger Reduktion erhalten wird. Daß aber auf so verschiedenen Wegen stets wieder Produkte der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entstehen, beweist zunächst, daß in allen Fällen bei diesem Molverhältnis eine chemische Verbindung vorliegt. Ob das gleiche bei anderen Molverhältnissen der Fall ist, kann zunächst nicht entschieden werden, da es sich in diesem ganzen Gebiet bis zu dem Grenzwert  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  um feste Lösungen handelt, die bei der röntgenographischen Untersuchung identische Diagramme ergeben. Das Röntgenbild änderte sich auch nicht, als die Präparate unter Kohlendioxyd bis auf 1000° erhitzt wurden, trotzdem, wie wir weiter unten zeigen werden, hierbei eine tiefgreifende chemische Umwandlung der Oxyde vor sich geht. Auch das Mineral Magnetit zeigt keinerlei Verschiedenheiten. Dieser gleiche Bau der Krystalle ist jedenfalls auch die Ursache, daß man namentlich bei physikalischen Untersuchungen die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate als identisch angesehen und, ohne einen besonderen Unterschied zu machen, mit dem einen oder dem

<sup>4)</sup> Ztschr. Elektrochem. 7, 733 [1901].

andern Oxyduloxyd gearbeitet hat, ohne die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß hier chemisch verschiedene Verbindungen vorliegen.

Daß dies der Fall ist, zeigt das Verhalten der Magnetite gegen Chlor und gegen Sauerstoff. Bei den Magnetitpräparaten, welche durch die Reduktion von Eisenoxyd erhalten werden, ist die chemische Verschiedenheit überraschenderweise bereits bedingt durch das Eisenoxyd, und zwar hängt sie von der Temperatur ab, welche bei der Herstellung des Präparates angewandt worden ist. Ist das Oxyd nicht über 500° erhitzt worden, so addiert das Ferroferrit über 200° gasförmiges Chlor und ergibt ein basisches Chlorid genau mit der Zusammensetzung  $\text{FeOCl} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ist das Eisenoxyd auf 600—900° erhitzt worden, so tritt die Reaktion erst bei 270—320° ein, und es entsteht nicht dieses basische Chlorid, sondern unter Verflüchtigung von Eisenchlorid hinterbleibt Eisenoxyd nach der Gleichung:  $6\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3 + 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Das reine Eisenoxyd Kahlbaum, das wir häufig verwandt haben, ist nach seinem Verhalten auf etwa 800° erhitzt worden.

Eine weitere Komplikation kommt noch dadurch hinzu, daß die Modifikation des entstehenden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  von dem Reduktionsmittel abhängt, mittels dessen das Ferroferrit dargestellt worden ist. Ist es Wasserstoff-Wasserdampf, so wird ein Oxyd erhalten, das neben den Linien des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  noch fremde Linien zeigt, die nicht dem  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zuzuschreiben sind. Bei Anwendung von Ammoniak entsteht ein Oxyd, das nur die Linien des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  besitzt und zudem schwach ferromagnetisch ist. Die Tatsache, daß das Ferroferrit einmal unter Addition von Chlor eine beständige Verbindung bildet, bei anderer Darstellung dagegen nicht, zeigt, daß hier chemisch verschiedene Substanzen vorliegen. Ein chemischer Unterschied muß aber auch bereits bei den Eisenoxyden vorhanden sein, die auf 600° oder 1000° erhitzt worden sind, obgleich beide Präparate identische Röntgendiagramme des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ergeben. Daß die Modifikation des bei der Chlorbehandlung gebildeten Eisenoxyds weiter noch von dem Reduktionsmittel abhängt, mittels dessen das Ferroferrit dargestellt worden ist, zeigt, daß diese Behandlung nicht in einer einfachen Entziehung von Sauerstoff besteht, sondern daß die Reaktion das ganze Molekül in Mitleidenschaft zieht. Damit steht auch im Einklang, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur bei Wasserstoff-Wasserdampf und Ammoniak ganz verschieden ist. Wir geben nebenstehend eine Übersicht über den Verlauf der Reaktion.

Tabelle 1.

a) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	300°	b) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Kb. ....	800°	c) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Kb. ....	800°
$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .....	400°	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ....	400°	$\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .....	400°
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....		$\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....		$\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	
$\text{Cl}_2$ .....	200°	$\text{Cl}_2$ .....	270°	$\text{CO}_2$ .....	1000°
$\text{FeOCl} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		$\text{Cl}_2$ .....	270°
				$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
		d) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Kb. ....	800°		
		$\text{NH}_3$ .....	300°		
		$\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....			
		$\text{Cl}_2$ .....	270°		
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$			

Die bei der Oxydation von Eisen mittels Wasserdampfs oder Kohlensäure entstehenden Magnetite lassen sich wegen der geringen Geschwindigkeit der Reaktion nur bei höheren Temperaturen darstellen. Wir haben selbst Ferrum

reductum durch Kohlendioxyd-Wasserdampfgemisch bei 850° oxydiert. Aber auch bei dieser Temperatur ist es nicht möglich, die Reaktion bis zum völligen Verschwinden des Metalls durchzuführen. Nach dieser Behandlung war der Oxydulgehalt mit 38—40% höher als der Zusammensetzung des Magnetits entspricht. Daneben wurde auch ein technischer Walzensinter verarbeitet, der neben Metall sowohl Magnetit wie  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielt. Das Metall wurde durch Säure entfernt und die Zusammensetzung durch Glühen bei 1000° ausgeglichen, so daß im Diagramm nur die Linien des Magnetits zu sehen waren. In allen Fällen wurde durch Überleiten von Chlor  $\alpha$ -Eisenoxyd erhalten, so daß damit Zusammensetzung und Eigenschaften einer großen Gruppe durch Oxydation entstehender technischer Magnetite bestimmt ist.

Die Ferroferrite der zweiten und dritten Gruppe, die etwa auf 300° zur Entfernung von Wasser erhitzt worden sind, addieren ebenfalls Chlor, und zwar genau die Menge, welche dem Oxydulgehalt entspricht. Aus dem durch Fällung von Ferri- und Ferrosalz erhaltenen Produkt entsteht daher ein Chlorid etwa von der Zusammensetzung FeOCl.2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aus dem Metaferrit dagegen das Chlorid FeOCl.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Eigenschaft der Ferroferrite, Chlor zu addieren, verschwindet, wenn sie auf 600—1000° erhitzt werden. Sie gehen dabei in die Form über, welche durch Chlor lediglich oxydiert und gleichzeitig unter Bildung von Eisenchlorid gespalten wird.

Auch hier zeigt sich der Einfluß der Behandlungstemperatur, von welcher die Modifikation des entstehenden Oxydes abhängt. Wird das Ferroferrit nur auf 600° erhitzt, so entsteht  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei Steigerung der Temperatur auf 900° dagegen  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Behandlung mit Chlor gibt also ein Mittel, um die Vorgeschichte eines Magnetits ohne weiteres festzustellen. Ein untersuchtes Mineral verhielt sich bei der Prüfung ganz eindeutig. Es bildete glatt  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und ist daher entweder bei hohen Temperaturen entstanden oder hat nach seiner Bildung diese hohen Temperaturen durchlaufen. Wir geben auch hier eine Zusammenstellung der Reaktionen (Tab. 2).

Tabelle 2.

a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Haber	b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Haber	c) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Haber
Cl <sub>2</sub> ..... 200°	CO <sub>2</sub> ..... 600°	1000°
FeOCl.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> ..... 270°	Cl <sub>2</sub> ..... 240—250°
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
d) FeO.2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gefällt	e) FeO.2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	f) Magnetit-Mineral
Cl <sub>2</sub> ..... 200°	NH <sub>3</sub> ..... 300°	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
FeOCl.2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> ..... 250—320°
	Cl <sub>2</sub> ..... 200°	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	FeOCl.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Es liegen also zwei große Gruppen von Ferroferriten vor, welche sich gegen Chlor völlig verschieden verhalten. Eine ähnliche Verschiedenheit zeigt sich auch gegenüber Sauerstoff. Die Ferroferrite, welche Chlor addieren, werden durch gasförmigen Sauerstoff bei niederer Temperatur unter Bildung von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bereits bei 100—120° oxydiert. Statt gasförmigen Sauerstoffs kann man auch eine heiße Lösung von Ammoniumpersulfat verwenden. Auf diesen Wegen sind alle untersuchten Präparate von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt worden. Die Ferroferrite, welche kein Chlor addieren, werden von Sauerstoff sehr langsam und erst bei 300—400° oxydiert, wobei sich unmagnetisches  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet. Der Ferromagnetismus verschwindet völlig, wenn auch die letzten Reste der 2-wertigen Stufe oxydiert worden sind. Hugget und

Chaudron<sup>5)</sup>, die nur Präparate untersuchten, welche bis 500° erhitzt worden waren, fassen das Ergebnis dahin zusammen, daß das  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um so instabiler ist, je höher die Temperatur bei der Darstellung getrieben worden ist. Wir schließen aus unseren Versuchen, bei denen wir mit extremen Temperaturen gearbeitet haben, daß die Entstehung von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an solche Formen des Magnetits gebunden ist, welche nicht auf hohe Temperaturen erhitzt worden sind.

Betrachtet man den Unterschied der beiden genannten Gruppen von Ferroferriten gegenüber Sauerstoff und Chlor rein chemisch, so wird man den Ferroferriten, welche rasch Sauerstoff anlagern, einen ungesättigten Charakter zusprechen. In der Formel kann man das durch offene Valenzen ausdrücken, etwa in folgender Weise: O<sub>2</sub>≡Fe<sub>2</sub>=O<sub>2</sub>=Fe... . Durch Erhitzen erfolgt nun eine innere Umlagerung, durch welche die offenen Valenzen verschwinden. Am nächsten liegt es, eine gegenseitige Absättigung anzunehmen, etwa in der Weise, daß sich die Moleküle aneinanderlagern. Diese Annahme erklärt zwanglos die schwierige Oxydation und die Tatsache, daß mit der Oxydation gleichzeitig die Aufspaltung erfolgt. Die beiden Reihen an Ferroferriten sind in diesem Sinn als chemische Isomere zu bezeichnen. Gleichzeitig mit dieser Isomerie, welche hauptsächlich vom Oxydulrest abhängt, läuft auch eine Verschiebung innerhalb des Eisenoxyd-Anteils, denn die bei der Behandlung mit Chlor hinterbleibenden Produkte krystallisieren verschieden, je nach der Temperatur der Behandlung. Dasselbe gilt auch für die Präparate des Ferroferrits, welche durch Reduktion von Eisenoxyd dargestellt worden sind. Hier ist die Modifikation des Eisenoxyds, welche sekundär entsteht, bereits durch das Ausgangs-Eisenoxyd festgelegt. Die Verschiedenheit geht also durch eine Reihe von Vorgängen hindurch, ohne daß sie bei dem Zwischenprodukt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> irgendwie feststellbar ist. Wir bezeichnen daher diese Verschiedenheit als latente Allotropie, denn sie zeigt sich nicht in der chemischen Reaktion als solcher, sondern nur in der Modifikation des Endproduktes. Wesentlich ist die Feststellung, daß röntgenographisch weder die Isomerie noch die latente Allotropie irgendwie erkannt werden können. Es handelt sich hier also nicht um Modifikationen im gewöhnlichen Sinn; die Substanzen sind äußerlich identisch, verschieden ist nur ihr chemisches Verhalten.

Unsere Untersuchungen haben noch eine Lücke. Die Röntgendiagramme sind bei Zimmertemperatur aufgenommen, und es ist sehr wohl möglich, daß Unterschiede erst bei den Temperaturen auftreten, bei denen wir verschiedene Reaktionsfähigkeit festgestellt haben. Wir beabsichtigen, diese Untersuchungen in der nächsten Zeit durchzuführen, und zusammen hiermit sollen auch die Temperaturen genau festgestellt werden, bei denen die Umwandlungen eintreten.

Das aber steht heute schon fest, daß es sich in allen Fällen um chemisch verschiedene Substanzen handelt, und daß man nicht einfach je nach dem Bedürfnis  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in irgendwelchen Kombinationen annehmen kann, ohne daß der Reaktionsweg ihre Bildung ermöglicht. Das gilt insbesondere für  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in solchen Fällen, in denen die Ferrite bereits auf hohe Temperaturen erhitzt worden sind. Bei den Eisenoxyden liegt die glückliche Kombination zweier Eigenschaften vor, welche die Untersuchung erleichtern: erstens die Möglichkeit, die Herstellungsmethoden weitgehend zu variieren, und zweitens

<sup>5)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 1617 [1928]; Ann. Chim. **10**, 447 [1929].

der Ferromagnetismus, da dieser eine leicht erkennbare äußere Eigenschaft ist, um Identität und Verschiedenheit festzustellen. Diese beiden Bedingungen fehlen bei der Tonerde, und darum wird es auch sehr viel schwieriger sein, hier einen chemischen Einblick zu bekommen<sup>6)</sup>.

Das basische Chlorid  $\text{FeOCl} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ist ferromagnetisch und damit auch das erste bekannte ferromagnetische Salz. Sein Röntgendiagramm ist dem des Magnetits ähnlich. Es weist aber Linien auf, die nicht ohne weiteres auf ein Spinellgitter zu indizieren sind. Daß es sich nicht um ein Gemenge von  $\text{FeOCl}$  und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  handelt, ergibt sich aus seinem chemischen Verhalten: Das Chlor ist verhältnismäßig locker gebunden und wird bereits durch Erhitzen an der Luft gegen Sauerstoff ausgetauscht. Führt man die Reaktion bei  $240^\circ$  durch, so entsteht ein ferromagnetisches Oxyd, das neben den Linien des Spinells auch noch die des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zeigt. Dieses Oxyd läßt sich noch auf  $600^\circ$  erhitzen, ohne daß der Ferromagnetismus verschwindet. Wenn man die Oxydation mit Sauerstoff dagegen bei  $400^\circ$  vornimmt, so erhält man ein rhomboedrisches Eisenoxyd, das völlig unmagnetisch ist. Hieraus geht hervor, daß die Reaktion bei  $400^\circ$  ganz anders verläuft als bei  $200^\circ$ . Insbesondere beweist dieses Verhalten, daß das basische Chlorid  $\text{FeOCl} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht aus einem Gemenge von  $\text{FeOCl}$  und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bestehen kann, denn dieses ist bei  $400^\circ$  noch völlig beständig. Auch durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung wird das in dem Chlorid  $\text{FeOCl} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  enthaltene Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht. Das entstehende Hydroxyd ist stark ferromagnetisch und gibt das Röntgendiagramm eines Spinells mit Linien des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Durch Erhitzen auf  $300^\circ$  im Vakuum verliert es das Hydratwasser und geht in ein rein rhomboedrisches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  über, das ebenfalls stark ferromagnetisch ist. Auch diese Tatsache beweist, daß in den Chlorierungsprodukten kein  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vorhanden sein kann, denn dieses wäre bei der Hydrolyse und der nachfolgenden Trocknung nicht verändert worden, und wegen seiner gut sichtbaren Linien hätten sich auch kleine Mengen in dem Reaktionsprodukt feststellen lassen. Es ist also völlig gerechtfertigt, wenn wir das durch Chlorierung von Ferroferrit entstehende Produkt als  $\text{FeOCl} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  formulieren.

In der gleichen Weise verhält sich das basische Chlorid beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei nach dem Entwässern ebenfalls ein stark ferromagnetisches rhomboedrisches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsteht.

Danach ist es zweifellos, daß Ferromagnetismus sowohl ebenso gut bei rhomboedrischem wie bei kubischem Eisenoxyd auftreten kann. Welche Form man erhält, hängt nur von den Bedingungen ab. Dagegen war es bisher nicht möglich, ein kubisches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ohne ferromagnetische Eigenschaften zu erhalten.

Ebenso kann man den Schluß ziehen, daß auch der Ferromagnetismus auf bestimmte chemische Vorbedingungen geknüpft ist, und daß er unabhängig von der Krystallform solange besteht, als die Vorbedingung erfüllt ist. Daß noch auf ganz anderen Reaktionswegen ferromagnetische Eisenoxyde dargestellt werden können, die weder kubisch noch rhomboedrisch sind, haben wir inzwischen ebenfalls festgestellt. Wir werden hierüber in der nächsten Zeit berichten.

<sup>6)</sup> So ist die einzige Verschiedenheit zwischen  $\alpha$ - und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , daß das letztere sich leicht in Säuren löst.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Darstellung von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  durch Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : Ausgangsmaterial: a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Kahlbaum) wurde bei  $400^\circ$  durch ein Gewicht von Wasserstoff-Wasserdampf nach Hilpert und Beyer<sup>3)</sup> dargestellt und im Stickstoffstrom abgekühlt. Gef. % FeO 31.0, ber. 31.03.

Zur Reduktion mit Ammoniak wurde etwa 1 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Kahlbaum) bei  $300^\circ$  mit  $\text{NH}_3$ -Gas behandelt, das vorher über festes Natriumhydroxyd geleitet war. Die Reduktion begann bei  $300^\circ$  und war etwa in 3—4 Stdn. beendet. Abkühlung unter Ammoniak, was die Verdrängung des Reduktionsmittels mit Stickstoff überflüssig macht. Es ist auch hier zweckmäßig, in den Ammoniakstrom vor das Schiffchen eine reduzierte Kupferspirale einzuschalten, um das Gas auf Ofentemperatur zu bringen. Gef. % FeO 30.8.

b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde durch Fällung von Ferrichlorid-Lösung mit Ammoniak und Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion dargestellt. Nach dem Trocknen bei  $300^\circ$  an der Luft wurde bei  $400^\circ$  mit Wasserstoff-Wasserdampf ebenso wie oben 4—5 Stdn. reduziert und unter Stickstoff abgekühlt. Gef. % FeO 30.2.

Als der gleiche Versuch mit Ammoniak durchgeführt wurde, trat bei  $300^\circ$  noch keine Reaktion ein. Erst als die Temperatur auf  $400^\circ$  gesteigert wurde, setzte die Reaktion unter geringer Dunkelfärbung und Auftreten von Ferromagnetismus ein. Nach 72 Stdn. wurden 14.2% FeO festgestellt, während bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Kahlbaum) die Reduktion nach 3—4 Stdn. bei  $300^\circ$  bereits beendet war. Daher ist die Reduktion mit Ammoniak nur bei hocherhitzten Eisenoxiden möglich.

2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  durch Oxydation von Eisen: a) 1 g Ferrum reductum wurde mit Kohlendioxyd, das durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet war, 5—6 Stdn. auf  $1000^\circ$  erhitzt. Das Material enthielt noch Metall, das auch bei einer weiteren Ausdehnung der Oxydationsdauer nicht verschwand. Die Substanz wurde daher bis zum Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, dann ausgewaschen und bei  $500^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom getrocknet. Zur Ausgleichung der Zusammensetzung wurde dann unter Kohlendioxyd auf  $850^\circ$  erhitzt, das für diese Versuche nicht besonders getrocknet wurde. Die Substanz zeigte reines  $\gamma$ -Gitter und enthielt 38% FeO.

b) Walzensinter zeigte zunächst im Röntgendiagramm sowohl die Linien des Spinells wie des  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die Substanz wurde durch Säure vom Metall befreit und dann unter Kohlendioxyd auf  $1000^\circ$  erhitzt, wobei die Linien des  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verschwanden. Gef. % FeO 28.0.

3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  durch Fällung von Ferri- und Ferrosalz:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wurde hergestellt aus EisenII- und EisenIII-salz. Ferrosulfat und Eisenaun wurden in äquivalenten Mengen gelöst, vereinigt und in überschüss. Natronlauge gegossen. Unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt, 15 Min. im Sieden erhalten und mit siedendem Wasser solange dekantiert, bis das Hydrat keine  $\text{SO}_4$ -Reaktion mehr gab. Die Substanz wurde bei  $300^\circ$  im sauerstofffreien  $\text{CO}_2$ -Strom getrocknet. Der FeO-Gehalt war durchschnittlich 18%, entspr. der Formel  $\text{FeO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Doch wurden auch bei weitem niedrigere FeO-Gehalte festgestellt (vergl. weiter unten).



4)  $Fe_3O_4$  durch Oxydation von Ferrohydroxyd:  $Fe_3O_4$  nach Haber und Kaufmann<sup>4)</sup>. Die FeO-Gehalte schwankten nach der Trocknung zwischen 18—28%.

Sowohl das durch Fällung wie auch die nach Haber und Kaufmann dargestellten Präparate wurden bei 300° mit Ammoniak in der oben beschriebenen Weise behandelt, wobei sich in allen Fällen genau die Zusammensetzung  $FeO \cdot Fe_2O_3$  ergab.

II) Chlorierung der verschiedenen  $Fe_3O_4$ -Präparate.

1) Magnetite, die Chlor addieren: Zu den Versuchen wurde ein Ofen verwandt, der aus einer hochschmelzbaren Glasröhre bestand, die auf einer Länge von etwa 20 cm mit Chromnickeldraht umwickelt war. Zum Festlegen des Drahtes war das Rohr auf der unteren Hälfte mit Asbestpapier beklebt worden, auf dem die Drahtwicklung mit Wasserglas-Talkum festgelegt wurde. Bei den Ferriten, welche Chlor addieren, begann die Reaktion wechselnd zwischen 180—250°. Die Aufnahme von Chlor war nach Beginn so rasch, daß es oft schwierig war, das Gas schnell genug nachzuliefern. (Wenn man nicht darauf achtet, kann es vorkommen, daß die Schwefelsäure aus der vorgelegten Waschflasche in das Rohr zurücksteigt.) Die chlorierten Produkte waren hellbraun und stark magnetisch. Zur Chlorbestimmung wurde mit heißer Sodalösung solange ausgekocht, bis der Rückstand chlorfrei war. Im wäßrigen Filtrat wurde dann das Chlor als Chlorsilber bestimmt. Wir haben auch mehrfach die Chlorbestimmung durch Glühen mit Soda durchgeführt. Eisenbestimmung in allen Fällen nach Zimmermann-Reinhard.

Die nachfolgenden Tabellen geben die Mengen an aufgenommenem Chlor gleichzeitig mit den vorhandenen FeO-Gehalten.

Tabelle 3.

Reduziertes Eisenoxyd (aus FeIII-salz mit  $NH_3$  gefällt, bei 300° getr.).

	FeO %	theor. FeO %	Gef. Cl %	Ber. Cl %
$Fe_2O_3$ red. mit $H_2 + H_2O$ bei 400° .....	30.2	31.03	12.5	13.3
$Fe_2O_3$ red. mit $NH_3$ bei 400° .....	14.2	—	4.8	5.9

Tabelle 4.

Gefälltes  $Fe_3O_4$ .

	FeO %	Gef. Cl %	Ber. Cl %
I .....	18.0	6.9	7.5
II .....	12.0	4.5	5.1
III .....	16.0	6.0	5.9

Tabelle 5.

(Haber-Kaufmann).

	FeO %	Gef. Cl %	Ber. Cl %
I .....	23.0	9.5	9.7
II .....	18.6	7.6	8.0
III .....	19.0	8.2	8.6

$Fe_3O_4$  (Haber) wurde durch Reduktion mit trockenem Ammoniak bei 300° genau auf die Zusammensetzung  $FeO \cdot Fe_2O_3$  gebracht und dann chloriert. Es ergab sich die Chlor-Anlagerung entsprechend der Formel  $FeOCl \cdot Fe_2O_3$ . Gesamteisen im  $Fe_3O_4Cl$ : ber. 62.8, gef. 63.3%. Chlor: ber. 13.3, gef. 13.0%.

2) Magnetite, die durch Chlor gespalten werden: Der Unterschied gegenüber den Magnetiten, welche Chlor addieren, macht sich dadurch bemerkbar, daß Eisenchlorid abdestilliert. Diese Reaktion ist im allgemeinen bei 260° beendet, also bei einer Temperatur, bei der die Chlor-Additions-

produkte noch völlig beständig sind. Die entstehenden Oxyde sind dunkelbraun bis violett und enthalten nur Spuren von Chlor. Die Ergebnisse und die entstehenden Modifikationen des Eisenoxyds sind im ersten Teil der Arbeit bereits aufgeführt.

Die beiden Reaktionsrichtungen, Addition oder Spaltung, sind so völlig verschieden, daß nie ein Zweifel darüber besteht, welche Art von Magnetit man vor sich hat. In einzelnen Fällen beginnt die Abspaltung von  $\text{FeCl}_3$  bereits bei ganz niedrigen Temperaturen. Ein typisches Beispiel dafür ist das aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Kahlbaum) durch Reduktion mit Ammoniak hergestellte Produkt, bei dem die Abspaltung von  $\text{FeCl}_3$  bereits bei  $190^\circ$  begann und bei  $320^\circ$  beendet war. Beim Magnetit setzte die Abspaltung von  $\text{FeCl}_3$  bei  $250^\circ$  ein und war ebenfalls bei  $320^\circ$  beendet.

### III) Spaltung des basischen Chlorids $\text{FeOCl} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Die Substanz ist an der Luft nur beschränkte Zeit haltbar. Sie wird nach etwa 8 Tagen langsam feucht. Zur vollständigen Abspaltung des Chlors wurde mit konz. Sodalösung 3—4 Stdn. gekocht. 1 g wurde mit etwa 100 ccm 20-proz. Sodalösung einige Stunden gekocht, abfiltriert und nach dem Auswaschen der Soda auf dem Wasserbad getrocknet. Die so erhaltenen Produkte enthielten noch wechselnde Mengen Wasser. Daß es sich um Hydrate handelt, ist sicher. Doch ist ihre Zusammensetzung schwierig zu bestimmen, da die Entfernung des Feuchtigkeitsgehaltes bereits zusammenfällt mit der Verflüchtigung des Hydratwassers. Wir haben bei  $400^\circ$  dann an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es ergab sich in allen Fällen die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Zur Verseifung mit Säure wurde mit etwa 5-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. gekocht, wobei ein Teil der Substanz in Lösung ging. Es ist auf diesem Weg schwieriger, das gesamte Chlor zu entfernen.

Alle auf diesem Weg erhaltenen Oxyde zeigen reines  $\alpha$ -Gitter und gleichzeitig starke ferromagnetische Eigenschaften.

---

## 249. Adolf Butenandt und Wilhelm Grosse: Über den Ersatz der 3-ständigen Hydroxylgruppe im Pregnenolon und Androstendiol durch Chlor.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 26. Mai 1937.)

Vor kurzem haben wir eine einfache Darstellung des Dehydro-androsteryl-chlorides (II) aus Dehydro-androsteron (I) nach einer von Beynon, Heilbron und Spring<sup>1)</sup> am Cholesterin ermittelten Methodik bekannt gegeben<sup>2)</sup>). Das Chlorketon (II) interessierte uns als Zwischen-

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London **1936**, 907.

<sup>2)</sup> B. **69**, 2776 [1937].

<sup>3)</sup> Wallis u. Fernholz haben soeben (Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 764 [1937]) mitgeteilt, daß entgegen den früher von uns gesammelten Erfahrungen auch der direkte Ersatz der Hydroxylgruppe im Dehydro-androsteron durch Chlor mit sehr guter Ausbeute möglich ist, wenn man mit Phosphorpentachlorid in Chloroform als Lösungsmittel arbeitet.