

14. Richard Siegfried Hilpert, Alex Hoffmann und Robert Schacht: Die Bromierung der verschiedenen Formen des Magnetits. (Röntgenographischer Teil A. Hoffmann.)

[Aus d. Institut für Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 15. Dezember 1937.)

Wie wir kürzlich mitteilten¹⁾, hängt das Verhalten des Magnetits gegen Chlor von seiner Vorgesichte und insbesondere von den Temperaturen ab, welche bei seiner Darstellung durchlaufen worden sind. Lagen diese Temperaturen über 700^o, so bildet sich direkt Eisenoxyd, unter Verflüchtigung von Eisenchlorid. Die Modifikationen dieses Eisenoxydes hängen wieder von der Temperatur ab, auf welche der Magnetit erhitzt worden ist. In der ersten Veröffentlichung haben wir hierfür noch sehr weite Temperaturbereiche angegeben, die wir jetzt durch genauere Versuche eingegrenzt haben. War der Magnetit nur bis 700^o erhitzt worden, so bildet sich beim Überleiten von Chlor noch reines γ -Fe₂O₃. Nach dem Erhitzen auf 800^o erfolgt bereits die Bildung von α -Fe₂O₃ neben γ -Fe₂O₃, während Erhitzen auf 900^o beim Chlorieren zum reinen α -Fe₂O₃ führt. Wir haben diese Verschiedenheit der Magnetitformen als latente Allotropie bezeichnet, ohne damit die Ursache dieser Erscheinung näher erklären zu wollen. Sind bei der Darstellung des Magnetits höhere Temperaturen vermieden worden, so addiert er Chlor unter Bildung einer Verbindung der empirischen Zusammensetzung Fe₃O₄Cl, die verhältnismäßig stabil ist. Diese völlig verschieden verlaufenden Reaktionen haben uns veranlaßt, die Verschiedenheit der Magnetitformen als Isomerie zu bezeichnen. Wir waren uns dabei wohl bewußt, daß wir auf diesem Gebiet damit einen den heutigen Ansichten völlig fremden Gesichtspunkt gebracht haben, indem außer der Anordnung der Ionen und Moleküle im Gitter noch eine besondere chemische Bindung zwischen ihnen angenommen wird. Bei einer rein chemischen Betrachtung würde man nie daran zweifeln, daß es sich um Substanzen mit verschiedener chemischer Konstitution handelt.

Um hier noch weiteres Experimentalmaterial zu schaffen, haben wir das Verhalten des Magnetits gegen Brom untersucht. Die charakteristische Abhängigkeit von der Vorgesichte zeigte sich auch hier. Ein Magnetitpräparat, das durch Reduktion von hoch erhitztem Eisenoxyd hergestellt worden war, ging unter Abspaltung von Eisenbromid in Eisenoxyd über. Ebenso trat die Addition von Brom bei den Präparaten ein, bei deren Darstellung keine hohen Temperaturen angewandt worden waren. Der Einfluß der Temperatur bestimmt also das chemische Verhalten des Magnetits allgemein. Ein Unterschied zwischen den beiden Halogenen besteht nur insofern, als das Reaktionsbild bei Anwendung von Brom komplizierter ist. Bei Anwendung von Bromdampf gelang es nicht, die gesamte dem zweiwertigen Eisen entsprechende Menge Brom einzuführen. Die Reaktion blieb immer stehen, wenn zwei Drittel der zu erwartenden Menge aufgenommen waren. Das Produkt besaß also die Zusammensetzung (Fe₃O₄)₃Br₂.

Wenn man nicht annehmen will, daß der Magnetit aus zwei Anteilen besteht — zwei Dritteln mit ungesättigtem und einem Drittel mit gesättigtem Charakter — so bleibt die Erklärung übrig, daß der Magnetit in Gruppen von mindestens drei Molekülen reagiert, die zwei Atome Brom addieren können. Daß das dritte Molekül nicht ganz reaktionsunfähig ist, geht aus

¹⁾ B. 70, 1437 [1937].

dem Verhalten gegen Chlor hervor, das glatt addiert wird. Die Abstufung tritt erst bei der Wechselwirkung mit dem trägeren Brom hervor.

Das Röntgendiagramm der Verbindung zeigt im wesentlichen die Linien des Spinells, nur mit dem Unterschied, daß innerhalb der innersten Linie noch eine Anzahl von Linien auftritt, deren Ursache eine Vergrößerung der Elementarzelle sein könnte. Die neue Verbindung ist etwas schwächer ferromagnetisch als der Magnetit.

In Wasser und auch in feuchter Luft wird das Bromid langsam zersetzt. Rascher reagieren Natronlauge und Sodalösung. Die zunächst entstehenden Hydroxyde gehen nach dem Entwässern in Oxyd über. Soweit verhält sich das Bromid genau wie das Chlorid. Ein wesentlicher Unterschied liegt darin, daß das aus dem Bromid entstehende Oxyd die Struktur des γ -Eisenoxydes behält, während die Hydrolyse des Chlorids nach dem Entwässern des Hydroxyds zu α -Eisenoxyd führt.

Es war anzunehmen, daß ein dem Chlorid analog zusammengesetztes Bromid auch in α -Eisenoxyd übergehen würde. Es mußte dann ein Mischdiagramm von Magnetit und α -Eisenoxyd erhalten werden, da bei der Bromierung auf drei Moleküle Fe_3O_4 nur zwei Moleküle Brom eingetreten sind. Da aber die bromierten Anteile nicht in α -Eisenoxyd übergehen, muß man schließen, daß sie nicht frei vorhanden sind, sondern mit den nicht bromierten Magnetitmolekülen in Zusammenhang stehen.

Sehr auffällig ist das Verhalten des Bromids gegen Äther. Es bildet sich nämlich sofort eine Lösung von Eisenbromid, und zwar so rasch, daß man den Eindruck hat, daß das Eisenbromid bereits vorgebildet ist. Wenn aber die ersten Teile entfernt sind, verlangsamt sich die Reaktion, so daß es Stunden in Anspruch nimmt, bis weiteres Eisenbromid in Lösung geht. Zuletzt hinterbleibt $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Es handelt sich also nicht um einen einfachen Lösungsvorgang, sondern um eine Reaktion, die vermutlich zunächst über ein Additionsprodukt des Äthers an das basische Bromid verläuft, das in zweiter Phase gespalten wird. Daß in dem Additionsprodukt kein freies Eisenbromid vorhanden ist, beweist zunächst das Röntgendiagramm, in dem die Linien des Eisenbromids nicht auftreten. Das bisher nicht bekannte Diagramm wurde an einem reinen Präparat festgestellt, das durch Bromieren von Magnetit dargestellt worden war. Hierüber soll noch späterhin eingehend berichtet werden.

Ferner hätte freies Eisenbromid bei der Hydrolyse und nach dem Trocknen $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ergeben müssen, dessen Linien im Röntgendiagramm des entwässerten Hydrolysenproduktes nicht auftreten. Alle Beobachtungen sprechen also gegen das Vorhandensein von Eisenbromid. Seine leichte Bildung ist nur so zu erklären, daß im Magnetit größere Komplexe vorliegen, welche die Bildung des Bromids erleichtern. Beim Erhitzen an der Luft wird Brom frei unter Bildung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Wir haben nun weiter versucht, das Brom unter höherem Druck einzuführen, indem Magnetit mit einem Überschuß von flüssigem Brom im Einschlußrohr erhitzt wurde. Es gelang uns auch, bei 240—250° ein Umsetzungsprodukt zu erhalten, das kein zweiwertiges Eisen mehr enthält und dessen Bromgehalt nur unwesentlich unter dem für ein normales Bromid theoretisch geforderten liegt. Die Zusammensetzung ist also danach $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Br}$. Die Substanz ist etwas weniger ferromagnetisch als das Ausgangsmaterial; daß eine tiefere Veränderung vorgegangen ist, ergeben

sowohl das Röntgendiagramm als auch das chemische Verhalten. Das Röntgendiagramm zeigt ein ausgesprochenes Mischgitter von Spinell mit α -Eisenoxyd. Die Anwesenheit von Krystallen mit Spinellgitter ist durchaus verständlich, denn sowohl das analoge Chlorderivat als auch das oben erwähnte Zwischenprodukt bei der Bromierung zeigen dasselbe Gitter.

Sehr viel schwieriger ist aber die Erklärung, wie die Linien des α -Eisenoxydes entstehen können. Es fragt sich zunächst, ob sie überhaupt auf die Anwesenheit von α -Eisenoxyd zurückzuführen sind. Wenn α -Eisenoxyd vorhanden ist, muß das Brom entweder als FeBr_3 oder als Oxybromid FeOBr vorhanden sein. Die Abwesenheit größerer Mengen von freiem Eisenbromid geht daraus hervor, daß diese in Äther leicht lösliche Verbindung aus dem vollständig bromierten Produkt nur ganz langsam und in geringer Menge abgespalten wird. Auch gegen Alkalien ist die Verbindung erheblich beständiger als das oben beschriebene unvollständig bromierte Produkt. Beides spricht entschieden gegen die Gegenwart von freiem Eisenbromid. Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß ein Gemisch von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit dem noch nicht bekannten Oxybromid vorliegt. Wir haben versucht, diese Verbindung auf demselben Wege darzustellen, auf dem Eisenoxychlorid erhalten wird, nämlich durch Umsetzung von Eisenbromid und Eisenoxyd. Da Eisenbromid schwer in reinem Zustand darzustellen ist, wurde Carbonyleisen mit Eisenoxyd gemischt und im Schießrohr mit Brom, und zwar in etwas größerer Menge, als der Theorie entspricht, erhitzt. Die Anwesenheit von Eisen zeigte, daß die Umsetzung nicht vollständig war. Das Röntgendiagramm des Gemisches ließ auch die Linien von α -Eisenoxyd und Eisen erkennen. Am stärksten ausgeprägt waren aber die Linien eines Bestandteils, die denen des FeOCl zum mindesten sehr ähnlich waren. Es ist also anzunehmen, daß das Oxybromid in erheblichen Mengen vorhanden war. Während nun das Eisenoxychlorid mit Äther nur ganz langsam reagiert, wird das Oxybromid augenblicklich gespalten unter Bildung von Eisenbromid und bromfreiem Eisenoxyd. Als wir weiter versuchten, durch Anwendung eines größeren Überschusses von Brom das Gemisch vollständig in Oxybromid überzuführen, erhielten wir statt dessen ein Gemisch von reinem Eisenbromid mit Eisenoxyd. Dies Eisenoxyd war aber nicht ganz identisch mit dem Ausgangsmaterial, das, obwohl es reines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ war, eine zwar geringe, aber doch deutlich feststellbare Magnetisierbarkeit besaß. Die ferromagnetischen Eigenschaften waren bei der Behandlung vollständig verschwunden. Da das magnetische γ -Eisenoxyd mit Brom sich bei dieser Temperatur noch nicht umlagert, ist anzunehmen, daß es sich bei dem ganz unmagnetischen Eisenoxyd um ein Reaktionsprodukt handelt und nicht um das ursprüngliche Eisenoxyd. Eisenoxybromid ist also jedenfalls weit weniger stabil als die entsprechende Chlorverbindung und hätte sich bei den Bedingungen, unter denen der Magnetit bromiert wurde, wahrscheinlich zersetzt. Aber selbst in den Präparaten, in denen es bei einer Zwischenphase der Reaktion noch vorhanden war, wurde das Oxybromid durch Äther rasch zersetzt, so daß nach kurzem Extrahieren im Rückstand kein Brom zurückblieb. Da also das Eisenoxybromid durch Äther zersetzt wird, kann man darauf schließen, daß es in dem vollständig bromierten Magnetit nicht vorhanden ist. Dasselbe gilt für α -Eisenoxyd, so daß man hier zu einem Widerspruch zwischen chemischem Verhalten und kristallographischem Befund kommt. Im Gitter des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ läßt sich ein chemischer Körper der Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Br}$ nicht anordnen.

Im chemischen Verhalten ist zwischen den beiden Modifikationen kein Unterschied festzustellen. Die beiden Gitter bleiben auch erhalten, wenn das Bromid durch Alkalien hydrolysiert wird. Erst nach der Entwässerung zum Oxyd verschwinden die Linien des Spinells, so daß nur noch α -Eisenoxyd vorhanden ist, und zwar mit ferromagnetischen Eigenschaften. In dieser Beziehung besteht hier volle Analogie mit der Chlorverbindung des Magnetits. Beim Erhitzen an der Luft bildet sich ein Gemisch von γ - und α - Fe_2O_3 .

Die Einwirkung des Broms auf Magnetit hängt von der Temperatur ab. Die Bromierung tritt nur etwa bei 240—300° ein. Als wir weiter bei 400° flüssiges Brom mit Magnetit erhitzen, erhielten wir zu unserer Überraschung ein gänzlich unmagnetisches Eisenoxyd neben Eisenbromid, das sich nach Abdampfen des Broms in gut sichtbaren Krystallen abschied.

Die Entstehung des α -Eisenoxydes ist sehr auffällig, denn wir hatten früher bei der Spaltung immer nur γ -Eisenoxyd erhalten. Als wir dann γ -Eisenoxyd mit Brom auf 400° erhitzen, wurde auch dieses in kurzer Zeit in α -Eisenoxyd umgewandelt, also bei einer Temperatur, die weit unter derjenigen liegt, bei der sonst an der Luft die gleiche Umwandlung vor sich geht. Versuche ergaben, daß weder beim Überleiten von Bromdampf bei gewöhnlichem Druck noch von Chlor bei 400° die gleiche Umwandlung eintritt. Es müssen also die Bedingungen im Schießrohr die Ursache der Umwandlung sein, möglicherweise auch flüssiges Brom, wenn dies noch vorhanden war.

Wir wollen noch die Beziehungen zwischen den beiden Bromierungsstufen des Magnetits kurz erörtern. Man konnte zunächst annehmen, daß die Schwierigkeit bei der Einführung des dritten Bromatoms lediglich eine Frage des Druckes sein würde, und daß das eingeführte Brom einen höheren Dissoziationsdruck besitzen würde. Das ist nicht der Fall. Die erste Stufe ist mit der Addition von zwei Bromatomen gesättigt. Bei der erzwungenen Einführung des dritten Bromatoms findet vielmehr eine tiefgreifende Veränderung statt. Das dritte Bromatom ist nicht lockerer sondern fester gebunden. Ebenso ist auch die Bindung der anderen Bromatome fester geworden. Diese Erscheinung ist nur erklärlich, wenn der Magnetit als Komplex einer größeren Zahl von Molekülen reagiert, die chemisch zusammenhängen.

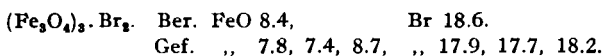
Beschreibung der Versuche.

1) Spaltung von Magnetit durch Brom: Fe_2O_3 (Kahlbaum, auf über 800° erhitzt) wurde bei 400° mit Ammoniak zu reinem Fe_3O_4 (31% FeO) reduziert und mit Bromdampf behandelt. (Die Apparatur wird weiter unten beschrieben.) Bei 280° begann die Bildung dunkler Dämpfe, die sich im kälteren Teil des Ofens als Krystalle abschieden. Sie waren im durchfallenden Licht dunkelrot, im auffallenden grünlich glänzend. Nach Steigerung der Temperatur auf 500° wurde im Bromdampf abgekühlt und danach das Brom durch getrocknetes Kohlendioxyd verdrängt. Die dunkleren Krystalle waren außerordentlich hygroskopisch und mußten deshalb sehr schnell in ein verschlossenes Gefäß übergeführt werden. Da es trotzdem nicht möglich war, die Einwirkung der Feuchtigkeit völlig zu vermeiden, wurde die Substanz in Wasser gelöst und das Verhältnis Fe:Br bestimmt. Es ergaben sich hierbei die folgenden Zahlen:

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0.0373 \text{ g} & \text{AgBr} &= 0.2608 \text{ g} \\ \text{Fe} : \text{Br} &\doteq 1 : 2.974. \end{aligned}$$

Zur Röntgenaufnahme wurden kleine Substanzmengen unter Vermeidung jeder Feuchtigkeit in Capillarröhrchen eingefüllt. Die ganzen Operationen wurden in einem Trockenschrank vorgenommen.

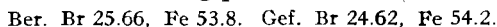
2) Magnetite, welche Brom addieren: Die Bromierung wurde in folgender Weise durchgeführt. Ein Jenaer Rundkolben von 250 ccm Inhalt hatte am Hals zwei einander gegenüberliegende Rohransätze, von denen der eine in das Innere des Kolbens bis zur Mitte weitergeführt war. In den Hals war ein Trichter eingeschliffen, der zur Einführung des Broms diente. Bei dem Rohr, durch welches Kohlendioxyd eingeleitet wurde, war ein Dreiweghahn angebracht, vermittels dessen das Kohlendioxyd um den Kolben herum direkt in die Abgasleitung eingeführt werden konnte. Das Gemisch von Kohlendioxyd mit Bromdampf wurde in einen elektrischen Röhrenofen eingeleitet. Die zur Abdichtung verwandten Kautschukstopfen waren nach innen durch festgestopfte Asbestwolle gegen die Wirkung des Bromdampfes geschützt. Vor der Erhitzung wurde der Apparat nebst Ofen mit Kohlendioxyd gefüllt. Bei Beginn des eigentlichen Versuches wurde dann Brom tropfenweise in den Kolben eingebracht, der auf dem Wasserbade bei 80° gehalten wurde. Bei 230° trat im Ofen die Reaktion ein, welche durch Aufhellung über der Substanz zu erkennen war. Der Versuch wurde nach 1/2 Stde. abgebrochen und der Bromdampf im Röhrenofen wieder durch reines Kohlendioxyd ersetzt, worauf abgekühlt wurde. Das Reaktionsprodukt war dunkel braunrot und stark magnetisch. Bei Erhitzen an der Luft gab es Brom ab.



Die Substanz war schwach hygroskopisch und wurde von Wasser, Natronlauge und Soda rasch angegriffen unter Bildung von Eisenoxyd, das wegen seines Oxydulgehaltes dunkelgefärbt war.

Die Röntgenaufnahme ergab das Spinellgitter, das auch beim Trocknen an der Luft bei 400° erhalten blieb. Hierbei trat gleichzeitig die Oxydation zum Eisenoxyd ein. Beim Übergießen mit Äther trat sofort die dunkelrote Färbung des Eisenbromids auf, die nach wiederholtem Erneuern des Äthers immer schwächer wurde. Nach erschöpfender Behandlung im Soxhlet hinterblieb reines $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3) $\text{FeOBr} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$: Zur vollständigen Bromierung wurde 1 g Magnetit im Schießrohr mit etwa 2—3 ccm trockenem Brom auf 240—250° erhitzt. Der Überschuß wurde im Vak. abgedampft, wobei ein dunkel braunrotes Produkt zurückblieb, das kein zweiwertiges Eisen mehr enthielt. Die Substanz war ferromagnetisch und an der Luft stärker feuchtigkeitsempfindlich als das oben beschriebene Bromierungsprodukt.



Bei der Behandlung mit Äther trat nur im ersten Augenblick eine Gelbfärbung auf, die beim Erneuern des Äthers ausblieb. Nach Weiterbehandlung im Soxhlet war der Bromgehalt nach drei Tagen nur um 2% heruntergegangen.

4) Umwandlung des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit Brom und Chlor: Fe_3O_4 nach Haber-Kauffmann wurde an der Luft bei 200° 5 Stdn. erhitzt, bis der Oxydulgehalt verschwunden war. Beim Überleiten von Chlor- und Bromdampf (vergl. obige Apparatur) blieb das Präparat unverändert. Nach der Behandlung mit Brom im Schießrohr bei 250° war noch keine Veränderung eingetreten, bei 400° dagegen hinterblieb ein völlig unmagnetisches Eisenoxyd,

das auch auf ein starkes Magnetfeld nicht mehr reagierte. Nach dem Röntgen-diagramm lag reines α -Eisenoxyd vor.

5) Ersatz des Broms durch Sauerstoff: $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3\text{Br}_2$. Die Substanz wurde im trocknen Luftstrom 5 Stdn. auf $270\text{--}380^\circ$ erhitzt. Hierbei wurde Brom abgespalten, wobei die Gewichtsabnahme bei einem Produkt mit 17.7% Brom (ber. 16.0%) betrug. Das Röntgendiagramm des Produktes zeigt noch das Spinellgitter.

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{Br}$. Bei der Behandlung im trocknen Luftstrom trat die Abspaltung von Brom bei 210° ein. Es wurde dann bei 280° noch weiter 5 Stdn. erhitzt. Das Endprodukt enthielt kein Brom mehr und zeigte wie das Ausgangsmaterial die Linien des Spinells und des α -Eisenoxys. Die Gewichtsabnahme betrug 22.2%, ber. auch 22.2%.

15. Wolfgang Huber und Harald A. Hölscher: Über einige neue Pyrimidin-Abkömmlinge.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. in Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1937.)

Im Laufe der Arbeiten über das Aneurin (Vitamin B_1) haben wir eine große Anzahl Pyrimidin-Abkömmlinge dargestellt, die mit Abbauprodukten des Vitamins B_1 verglichen werden oder als Modellsubstanzen oder Vorstufen der Synthese dienen sollten. Daneben haben wir eine Reihe bisher noch nicht beschriebener Salze bereits bekannter Pyrimidinderivate dargestellt und untersucht. Nachdem das Aneurin synthetisch zugänglich geworden ist, haben diese Stoffe nur noch beschränktes Interesse; sie sollen darum nur kurz beschrieben werden.

In Tab. 1 führen wir die neuen Pyrimidinderivate auf, die wir im Zusammenhang mit der Konstitutionsaufklärung von Abbauprodukten des Aneurins dargestellt haben.

Tabelle 1.

| Nr. | Name | Schmelzpunkt |
|-------|--|---------------------------|
| I. | 2-Äthyl-4.6-dioxy-pyrimidin | 299° (Zers.) |
| II. | 2-Äthyl-4.6-dichlor-pyrimidin | Sdp. ₁₄ 86—87° |
| III. | 4-Äthyl-6-chlor-2-amino-pyrimidin | 119—119.5° |
| IV. | 4-Äthyl-2.6-diamino-pyrimidin | nur als Salz |
| V. | 2.5-Dimethyl-4.6-dioxy-pyrimidin | 360° |
| VI. | 2.5-Dimethyl-4.6-dichlor-pyrimidin | 39° |
| VII. | 2.5-Dimethyl-4 (6) -chlor-6 (4) -amino-pyrimidin | 196—197° |
| VIII. | 2.5-Dimethyl-4.6-diamino-pyrimidin | 225—226° |
| IX. | 4.6-Dimethyl-5-brom-2-amino-pyrimidin | 183—184° |
| X. | 2-Methyl-5-nitro-4.6-dioxy-pyrimidin | 270—280° (Zers.) |
| XI. | 2-Methyl-5-nitro-4.6-dichlor-pyrimidin | 37° |
| XII. | 2-Methyl-5-nitro-4.6-diamino-pyrimidin | 234—235° (Zers.) |
| XIII. | 2-Methyl-4-oxy-5-carbäthoxyamino-pyrimidin | 260—261° |
| XIV. | 2-Methyl-4.5-dioxy-pyrimidin | 231° (Zers.) |
| XV. | 6-Oxy-pyrimidin-carbonsäure-(2) | 225° (Zers.) |
| XVI. | 2-Äthylmercapto-4-oxy-6-methyl-pyrimidin-essigsäure-(5)-äthylester | 163° |