

In der folgenden Tabelle sind die über den Kontrollansatz (ohne Phosphoglycerinsäure) gebildeten cmm CO₂ wiedergegeben, in Ansätzen von je 100 mg Trockenhefe unter Zusatz von 3×10^{-4} -m. Jodessigsäure, 10 mg Glucose und Phosphoglycerinsäure.

Benutzte Phosphoglycerinsäure	P ₂ O ₅ -Gehalt der Phosphoglycerinsäure	cmm CO ₂ nach	
		20 Min.	120 Min.
1. (—)	1.04	310	455
2. racemisch	1.32	118	197
3. racemisch	2.64	171	291
4. (+)	0.73	0	0
5. (+)	1.47	0	0
6. (+)	0.73	214	348
(—)	1.04		

Wie aus der obenstehenden Übersicht hervorgeht, wird in Gegenwart von (+)-3-Phosphoglycerinsäure kein CO₂ gebildet, während die Vergärbarkeit der (—)-3-Phosphoglycerinsäure durch Zusatz der Substanz zwar ähnlich wie mit racemischer Säure etwas verlangsamt, aber nicht wesentlich verringert wird (Versuch 6 im Vergleich zu 1 und 4).

Hydrolyse zu freier Glycerinsäure.

213 mg (+)-3-Phosphoglycerinsäure als Ba-Salz in 5 ccm *n*-HCl gelöst, Barium mit 1.5 ccm *n*-H₂SO₄ ausgefällt; α im 2-dm-Rohr: +0.40°. Nach 16-stdg. Hydrolyse bei 126° Phosphat völlig abgespalten. 3 ccm mit 1 ccm 25-proz. Bariumacetat und 0.3 ccm 10-*n*. NaOH neutralisiert, Bariumphosphat abgetrennt, mit Wasser gewaschen. α im 2-dm-Rohr: —0.12°. Die colorimetrische Glycerinsäurebestimmung entspricht 5.9 mg glycerinsaurem Ba; $[\alpha]_D^{20}$: —10°.

Ähnlicher Ansatz, 212 mg Sbst. von biologischer (—)-3-Phosphoglycerinsäure 23 Stdn. in *n*-HCl bei 126° hydrolysiert. Gesamtmenge (5 ccm) mit 2 ccm 25-proz. Bariumacetat und 0.6 ccm 10-*n*. NaOH neutralisiert. Nach Entfernung des Bariumphosphats α : +0.21°. Die Glycerinsäurebestimmung entspricht 8.7 mg glycerinsaurem Ba, danach berechnet $[\alpha]_D^{20}$: +12°. Die Genauigkeit der Messungen ist wegen der niedrigen Drehung und colorimetrischen Bestimmung der Glycerinsäure geringfügig.

21. Robert Fricke: Über das amorphe inaktive EisenIII-oxydhydrat von Alfons Krause. Nach Versuchen zusammen mit W. Schweckendiek.

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 6. Dezember 1937.)

Kürzlich veröffentlichte A. Krause eine Mitteilung, in der geschildert wird, wie man durch 3-stdg. Kochen der 1.25 g FeCl₃·6H₂O oder 1.8 g Fe(NO₃)₃·9H₂O entsprechenden Menge FeIII-hydroxyd mit 200 ccm 1-*n*. Natronlauge in einem 1-*l*-Glaskolben zu einem Oxydhydrat gelangt, das röntgeno-

graphisch amorph und gegen H_2O_2 wenig aktiv ist¹⁾. Man läßt hierbei in dem Kolben zuerst 100 ccm 2-n. Natronlauge stark sieden, gibt dann z. B. die in 100 ccm aufgelöste, oben angegebene Nitratmenge mit einem Gusse zu und kocht 3 Stdn. weiter, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit durch heißes Wasser ersetzt wird. Als SiO_2 -Gehalt des Präparates wird 0.15% angegeben.

Wir haben die Darstellung dieses Präparates vielfach wiederholt. Wir hielten uns dabei streng an die Vorschriften A. Krauses mit Ausnahme dessen, daß wir 1-l-Stehkolben aus Jenaer Geräte-Glas G 20 verwandten, weil nach Prüfungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt dieses Glas gegen Alkali widerstandsfähiger ist als die von Krause verwandten Glas-sorten „Alborex“ und „Eserco“²⁾. Es wurden sowohl häufig gebrauchte, als auch neue Kolben benutzt.

Wir erhielten stets das von Krause beschriebene dunkelbraune, schleimig und schlecht filtrierbare Gel, wuschen gründlich heiß aus und trockneten über $CaCl_2$. Der Wassergehalt war infolgedessen hinterher geringer als der der lufttrocknen Präparate von Krause (bei uns 16–17% gegen ~ 27%, bei Krause).

Die Präparate waren in Übereinstimmung mit Krause röntgenographisch amorph und gegen H_2O_2 erheblich weniger aktiv als das Ausgangsmaterial.

Aber sie enthielten viel mehr SiO_2 , als bei Krause angegeben. Der geringste von uns gefundene SiO_2 -Gehalt (bestimmt durch Abrauchen mit Flußsäure) betrug, bezogen auf die getrocknete Substanz, 2.5% (nach schwachem Sieden). Bei, wie vorgeschrieben, kräftigem Sieden erhielten wir Werte bis zu 5.5%. Wenn die Lösung zwischen Kochen und Dekantieren, bzw. Filtrieren, noch einige Stunden stehenblieb, so waren die SiO_2 -Gehalte noch höher, nämlich bis zu 8%. Dies hing offenbar mit dem hohen SiO_2 -Gehalt der Lösungen nach dem Kochen zusammen. Diese enthielten im Mittel 255 mg SiO_2 in der Gesamtlösg., also >70% der jeweiligen Menge Fe_2O_3 .

Krause gibt an anderer Stelle³⁾ eine ganz entsprechende Vorschrift, bei der aber nach dem Zugeben des in 100 ccm Wasser gelösten Nitrates oder aufgeschlämmten Hydroxydes zu 100 ccm siedender 2-n. Natronlauge nach dem Wiedererreichen der Siedetemperatur nur noch 3 Min. weiter gekocht wird. Auch dieses Präparat ist nach Krause röntgenographisch amorph und altert nicht.

Wir führten diesen Versuch, den Krause selbst u. a. auch in einem 1-l-Stehkolben aus Jenaer Geräteglas ausführt, ebenfalls mehrfach genau nach Krause durch. Wir erhielten dabei stets Präparate der von Krause angegebenen Eigenschaften. Doch war auch hier der Kieselsäuregehalt erheblich größer, als bei Krause angegeben. Wir erhielten, bezogen auf die über $CaCl_2$ getrocknete Substanz (Glühverluste zwischen 17.7 und 19.3%), SiO_2 -Gehalte zwischen 1.5 und 1.6%.

Die Ergebnisse sind nicht verwunderlich, da auch das beste Glas bei Kochen mit 1–2-n. Natronlauge erhebliche Mengen SiO_2 abgeben muß, und da junges EisenIII-oxydhydrat ein sehr wirksames Adsorptionssystem ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse lag der Verdacht nahe, daß die besonderen Eigenschaften der betr. von Krause beschriebenen nicht alternden FeIII-

1) B. 70, 1969 [1937].

2) Nach Mitteilung der Firma Schott & Gen., Jena.

3) A. Krause, St. Gawrych u. L. Mizgajski, B. 70, 393 [1937].

oxydhydrate mit den Beimengungen von gallertiger Kieselsäure zusammenhängen, da diese sehr schwer altert, gegen H_2O_2 wenig aktiv ist usw.

Wir wiederholten deshalb mehrfach die oben zuerst angegebene Darstellung des Oxydhydrates mit dem einzigen Unterschied, daß wir den Kochprozeß in einem entsprechend großen Gefäß aus Feinsilber mit untergelegtem Asbestdrahtnetz vornahmen. Die dabei erhaltenen Produkte enthielten nur noch 0.2—0.3% SiO_2 , welches wohl aus dem in einem Jenaer Geräteglaskolben vorerhitzten, bei der Kochung zum Ersatz des Verdampften nachgegebenen, bzw. Wasch-Wasser stammte. Diese Präparate hatten denn auch ganz andere Eigenschaften. Sie zeigten röntgenographisch die Interferenzen des α - Fe_2O_3 schon ziemlich scharf und auch intensiv bis zu hohen Ablenkungswinkeln. Es handelte sich also um schon recht gut durchkristallisiertes α - Fe_2O_3 . Wassergehalt nach dem Trocknen über $CaCl_2$ \sim 6%. Die Aktivität gegen H_2O_2 war noch kleiner als die des SiO_2 -haltigen röntgenographisch amorphen Oxydhydrates.

Ganz entsprechende Ergebnisse erhielten wir bei der analogen Darstellung des Präparates unter Kochen in einem mit 10% Pt legierten Goldgefäß.

Damit entfällt der Beleg Krauses gegen die angeblich von mir „verfochtene These“⁴⁾, „wonach der amorphe oder schlechte Ordnungszustand des Gitters unbedingt auf einen aktiven Zustand hinweisen müsse“. Außerdem ist eine „These“ dieser Art von mir nicht aufgestellt worden. Zu der mir von Hrn. A. Krause zgedachten These wäre aber zu bemerken, daß hier zunächst der Begriff der Aktivität klargestellt werden müßte. Wird aktiv gleichbedeutend mit energiereich gesetzt, so ist der amorphe Zustand gegenüber dem kristallinen stets aktiv, wird dagegen die Aktivität katalytisch gemessen, so kann sehr wohl ein amorpher Körper wenig aktiv sein, wenn er z. B., wie etwa grobstückiges Glas, eine zu geringe Oberfläche hat oder wenn er chemisch für die betreffende Katalyse nicht so geeignet ist wie z. B. das SiO_2 -haltige amorphe FeIII-oxydhydrat Krauses gegenüber H_2O_2 . Außerdem kann ein Stoff einerseits in wirklich amorphem, andererseits in gestört kristallisiertem Zustand sicher ganz verschiedenartige katalytische Wirksamkeit haben.

Auf die durch Hrn. Krause in letzter Zeit verschiedentlich vorgenommenen Kritiken⁵⁾ von seine Arbeiten berührenden Stellen usw. in einem von mir verfaßten Buchkapitel über FeIII-oxydhydrate⁶⁾ möchte ich hier nicht eingehen, weil wohl kaum Aussicht besteht, daß Hr. Krause und ich uns in theoretischen Dingen einigen werden⁷⁾, wenn ich auch stets gerne anerkenne, daß Hr. Krause die Chemie der FeIII-hydroxyde präparativ um vieles Wertvolle bereichert hat.

Stuttgart, den 4. November 1937.

⁴⁾ A. Krause, l. c., S. 1973.

⁵⁾ A. Krause, Z. Ernst u. T. Grzeškowiak, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **234**, 56 [1937], Anm. 1); A. Krause u. K. Dobrzyńska, Kolloid-Ztschr. **81**, 51; [1937], Anm. 2), sowie A. Krause, l. c., S. 1969 u. 1974.

⁶⁾ Fricke-Hüttig, „Hydroxyde und Oxydhydrate“, Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 1937.

⁷⁾ vergl. hierzu auch die Diskussionen: A. Krause, Ztschr. Elektrochem. **41**, 337 [1935] u. R. Fricke, ebenda, S. 340, sowie A. Krause, Kolloid-Ztschr. **72**, 18 [1935], R. Fricke, Kolloid-Ztschr. **73**, 300 [1935] u. A. Krause, Kolloid-Ztschr. **75**, 288 [1936].