

4 Brom-ätiocholan-dion-(3.17): 100 mg Ätio-cholandion wurden, in 5 ccm Eisessig gelöst, mit 8 Tropfen Bromwasserstoff-Eisessig und 0.2 ccm Brom-Eisessig (55.46 mg Brom; 1 Mol) versetzt. Nach 2 Min. trat Entfärbung der Bromlösung ein. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gefällt, abfiltriert und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Wir erhielten 60 mg einer Substanz vom konstanten Schmp. 195<sup>0</sup> (unkorr.) unt. Zers.

4.560 mg ·Sbst.: 10.310 mg CO<sub>2</sub>, 3.010 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 62.10, H 7.41. Gef. C 61.69, H 7.39.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus 4 Brom-ätiocholan-dion-(3.17): 48 mg des bromierten Diketons wurden in 2 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und 13 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die mit Wasser verdünnte angesäuerte Reaktionslösung wurde mit Äther ausgeschüttelt; die ätherlöslichen Anteile wurden aus Äther und verdünntem Aceton umkrystallisiert: 8 mg reines Δ<sup>4</sup>-Androstendion vom Schmp. 168—169<sup>0</sup> (Mischprobe).

## 27. Oskar Glemser: Über Darstellung und katalytische Wirksamkeit von reinem γ-FeOOH<sup>1)</sup> und daraus gewonnenem γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (XXIV. Mitteil. über aktive Stoffe von R. Fricke und Mitarbeitern<sup>2)</sup>).

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]  
(Eingegangen am 17. Dezember 1937.)

Für die exakte Erforschung der Brauchbarkeit von Kontakten gilt als erste Forderung die Reinheit der Kontaktsubstanz. Oft wird die Wirkungsstärke, ja sogar die Wirkungsart eines Katalysators durch Zusatz kleiner Mengen Fremdschubstanz stark verändert<sup>3)</sup>.

Ein interessanter Kontakt ist das ferromagnetische γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>4)</sup>, das z. B. durch vorsichtige Entwässerung aus γ-FeOOH erhalten wird, welches selbst als aktives krystallisiertes Hydroxyd aufgefaßt werden kann<sup>5)</sup>.

Die Herstellungsweise des γ-FeOOH ist bislang nicht zufriedenstellend. Man geht von Ferrosalzlösungen aus und führt sie durch „gesteuerte Oxydation“ (in γ-FeOOH über<sup>6)</sup>7)<sup>8)</sup>. (Andere Methoden<sup>9)</sup>.) Ändert man die Oxydationsbedingungen, so kann einerseits nur α-FeOOH entstehen<sup>10)</sup>, andererseits bilden sich Gemische von α-FeOOH und γ-FeOOH oder γ-FeOOH allein<sup>6)</sup>7)). Die Methode von Baudisch und Albrecht, die Ferrochlorid in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Pyridin oder Natriumazid mit Luftsauerstoff oxydierten, führt z. B. u. U. zu Mischungen von γ-FeOOH mit α-FeOOH,

1) Dtsch. Reichs-Pat. angem.

2) XXIII. Mitteil. von R. Fricke u. Ch. Feichtner, B. **71**, 131 [1938].

3) vergl. die Arbeiten von A. Mittasch, W. N. Ipatiew und vielen anderen Forschern.

4) vergl. z. B. O. Baudisch, B. **70**, 218 [1937] und frühere Arbeiten von O. Baudisch u. Mitarbeitern.

5) R. Fricke u. W. Zerrweck, Ztschr. Elektrochem. **48**, 52 [1937].

6) W. H. Albrecht, B. **62**, 1475 [1929].

7) O. Baudisch u. W. H. Albrecht, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 943 [1932].

8) G. Schikorr, Ztschr. anorgan. Chem. **191**, 322 [1930].

9) vergl. Fricke-Hüttig, „Hydroxyde und Oxyhydrate“, Leipzig 1937, S. 320ff.

10) O. Glemser, B. **70**, 2118 [1937].

wie Versuche in unserem Laboratorium ergaben<sup>5)</sup>. Die Herstellung über das Ferrobicarbonat durch Luftoxydation ist umständlich und gibt nur bei strenger Einhaltung der Versuchsbedingungen  $\gamma$ -FeOOH, das aber immer noch einen FeII-Gehalt besitzt<sup>6)</sup>. (Vergl. hierzu auch die Darstellung des  $\gamma$ -FeOOH durch Luftoxydation von Ferrocarbonat oder Ferrohydroxyd nach A. Krause und Mitarbeitern<sup>11)</sup>.) W. H. Albrecht<sup>6)</sup> gibt daher für präparative Zwecke der Darstellung nach Hahn und Hertrich den Vorzug<sup>12)</sup>: Man versetzt eine Ferrosalzlösung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und fügt dann Natriumthiosulfat und  $\text{KJO}_3$  unter Erwärmen zu. Trotz sorgfältigsten Auswaschens des gebildeten  $\gamma$ -FeOOH ist es aber unmöglich, dieses ganz von den Verunreinigungen zu befreien, die teils von den Ausgangslösungen stammen, teils durch die Reaktion entstanden sind. Die Analyse eines in dieser Weise aus Ferrochlorid hergestellten, bis zur Chlorfreiheit des Präparates gewaschenen und bei 60° getrockneten  $\gamma$ -FeOOH findet sich in Tab. 1.

Verwendet man also katalytisch  $\gamma$ -Eisenoxyde, die aus einem  $\gamma$ -FeOOH nach Hahn und Hertrich durch Entwässerung entstanden sind, so können u. U. starke Beeinflussungen der Katalyse durch die Verunreinigungen erwartet werden.

Es wurde deshalb eine Darstellung für ein reines  $\gamma$ -FeOOH ausgearbeitet. Als Ausgangslösung wurde Ferrochlorid gewählt, weil die Cl-Ionen verhältnismäßig leicht auszuwaschen sind.

Aus den oben erwähnten Methoden ersieht man, daß bei den Verfahren zur Herstellung des  $\gamma$ -FeOOH eine Pufferung der Lösung zweckmäßig ist, weil die H-Ionen Konzentration für die Darstellung des  $\gamma$ -FeOOH offenbar „in der Nähe“ des Neutralpunktes bleiben muß. Ich suchte deshalb nach Substanzen, die diese puffernden Eigenschaften aufwiesen und deren Reaktionsprodukte durch Auswaschen leicht entfernt werden konnten. Besonders geeignet erschien Urotropin, das unter Einwirkung von H-Ionen in Ammoniak und Formaldehyd zerfällt. Urotropin wird ja seit einiger Zeit in der analytischen Chemie, z. B. als Trennungsmittel für Eisen und Mangan, benützt<sup>13)</sup>. Gibt man Urotropin z. B. zu einer Ferrisalzlösung, so wird nur in dem Maße Ammoniak abgespalten, wie die Hydrolyse fortschreitet, d. h. Urotropin liefert nur die für die Fällung nötigen Mengen von Ammoniak und nicht mehr. Die Lösung bleibt nahe beim Neutralpunkt.

Die Wahl des Oxydationsmittels für das Ferrosalz fiel nach vielen Versuchen auf Natriumnitrit. Es ist hier nicht gleichgültig, was zur Oxydation herangezogen wird, z. B. gab Wasserstoffperoxyd allein mit Ferrochlorid und Urotropin kein  $\gamma$ -FeOOH.

#### Darstellung von reinem $\gamma$ -FeOOH.

120 g  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 3 l Wasser, werden filtriert und zu einer filtrierten Lösung von 168 g Urotropin (Hexamethylentetramin, Perlform Merck Nr. 4342) in 600 ccm Wasser gegeben. Es fällt blaugrünes Ferrohydroxyd aus (Ferrohydroxyd mit wenig Ferrihydroxyd). Unter stetem Umrühren gibt man eine Lösung von 42 g  $\text{NaNO}_2$  in 600 ccm Wasser zu und erhitzt auf etwa 60°. Bei dieser Temperatur setzt die Oxydationsreaktion ein, und es beginnen reichlich Stickoxyde zu entweichen. Man läßt etwa 3 Stdn. stehen, währenddessen man ab und zu umschwenkt. Danach gießt man

<sup>11)</sup> A. Krause, K. Moroniówna u. E. Przybylski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 203 [1934].

<sup>12)</sup> F. L. Hahn u. M. Hertrich, B. **56**, 1729 [1923].

<sup>13)</sup> P. R.ây u. A. K. Chattopadhyaya, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **169**, 99 [1928].

das überstehende Wasser ab und wäscht so lange aus, bis im Präparat Cl-Ionen nicht mehr nachzuweisen sind. Trocknung bei 60° im Trockenofen.

Längeres Stehenlassen als 3 Stdn. bringt Sekundärreaktionen zwischen den Reaktionspartnern und -produkten mit sich, wie z. B. Bildung von Aminen.

Das so mit Urotropin hergestellte  $\gamma$ -FeOOH zeigt eine tieforangerote Farbe. Seine Sekundärstruktur ist so fein, daß es stäubt wie feinsten Puder. Das Röntgenogramm erwies physikalisch reines  $\gamma$ -FeOOH mit fast denselben Linienbreiten und rel. Intensitäten wie auf einer ganz entsprechend hergestellten Aufnahme des  $\gamma$ -FeOOH nach Hahn und Hertrich. Die Photometrierung ergab folgende Halbwertsbreiten (Stäbchendicke in beiden Fällen 0.8 mm, FeK $\alpha$ -Strahlung):

Index	$\gamma$ -FeOOH	$\gamma$ -FeOOH
	nach Hahn u. Hertrich	mit Urotropin
031	1.5	1.5
051	1.3	1.25
080	1.5	1.6

Beide Präparate haben also praktisch die gleiche Primärteilchengröße<sup>14)</sup>.

Die Analysenergebnisse an einem mit der Urotropinmethode hergestellten, bis zur Chlorfreiheit des Präparates gewaschenen und bei 60° getrockneten  $\gamma$ -FeOOH finden sich neben den Analysenergebnissen für das Präparat nach Hahn und Hertrich in Tab. 1.

Tabelle 1.

	Fe	Glühverlust	Cl'	S	S''	SO <sub>4</sub> ''	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	J <sub>2</sub>	JO <sub>3</sub> '	C	CO <sub>2</sub>
	%	%						%		%	
$\gamma$ -FeOOH Hahn u. Hertrich	60.4	16.6	Opaleszenz	+	+	+	+	+0.67	+	—	—
				zusammen 0.2% S					(wenig)		
$\gamma$ -FeOOH Urotropinmeth.	60.5	15.47	Opaleszenz	—	—	—	—	—	—	0.053	—

Anmerkung zu Tab. 1: Die Prozentzahlen geben Mittelwerte von quant. Bestimmungen wieder, die +- oder — Zeichen das positive oder negative Ergebnis der qual. Analyse.

Für die C-Analyse wurden etwa 3 g  $\gamma$ -FeOOH im Sauerstoffstrom verbrannt. (Quarzrohr und Bunsenbrenner.) Als Absorptionsflüssigkeit diente 50-proz. Kalilauge. Jod wurde bestimmt durch Extraktion mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff.

Aus Tab. 1 ergibt sich, daß das aus FeCl<sub>2</sub> nach der Darstellungsmethode von Hahn und Hertrich gewonnene  $\gamma$ -FeOOH als Hauptverunreinigungen Schwefel in verschiedener Bindungsart und Jod enthält.

Zur Nachprüfung des Unterschiedes im katalytischen Wirkungsgrad beider Präparate benutzte ich die Wasserstoffperoxyd-Katalyse, die für die Prüfung von FeIII-oxyd- und -hydroxydpräparaten viel verwendet wird<sup>15)</sup>:

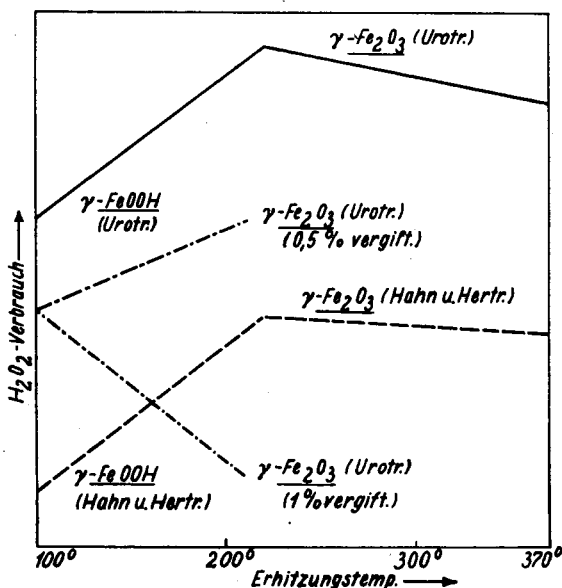
<sup>14)</sup> betr. der Primärteilchengröße des  $\gamma$ -FeOOH nach Hahn u. Hertrich vergl. Fricke u. Zerrweck, l. c., S. 61.

<sup>15)</sup> vergl. diesbezügl. Arbeiten von O. Baudisch, H. W. Kohlschütter, A. Krause u. a.

Zu 250 ccm frisch bereitetem 0.012-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  von  $20^\circ$  wurden 2 g des zu untersuchenden Präparates gegeben. Sofort anschließend wurde kräftigst und andauernd gerührt. Nach  $\frac{1}{4}$  Stde. wurde das unverbrauchte  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch potentiometrische Titration mit  $\frac{n}{10}$ - $\text{KMnO}_4$  bestimmt. Untersucht wurden sowohl die Hydroxyde selbst, als auch daraus in je 1 Stde. bei  $220^\circ$  und  $370^\circ$  bzw.  $200^\circ$  und  $400^\circ$  gewonnene  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Präparate.

Folgende Versuche wurden ausgeführt: a) Mit frisch hergestellten Präparaten. b) Mit länger gelagerten Produkten. Die Lagerung geschah in verschlossenen Jenaer Glasstöpselflaschen oder in verschlossenen Wägegölchen aus Thüringer Glas, wobei diese an der Luft oder im Exsiccator über konz. Schwefelsäure oder über Calciumchlorid standen. c) Mit vergifteten Präparaten.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbild. 1 und 2 wiedergegeben. Auf den Figuren ist in Richtung der Abszisse die Trockentemperatur des Präparates, in Richtung der Ordinate die zersetzte Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  angegeben.

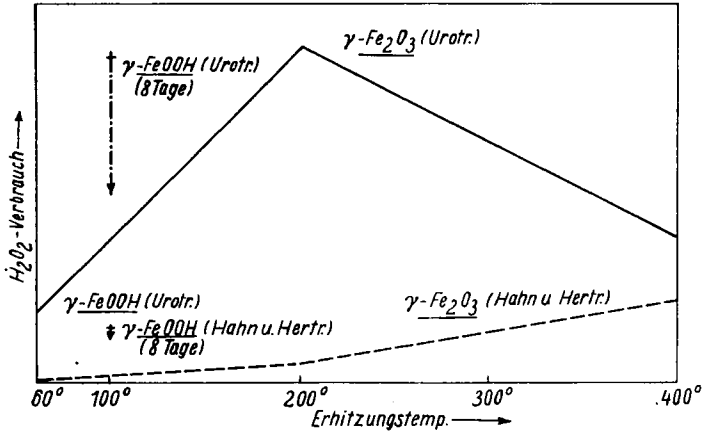


Abbild. 1.

Abbild. 1 gibt die Versuche zu a) und c) wieder. Zu a) ergibt sich: Sowohl das  $\gamma$ -FeOOH, das mit Urotropin hergestellt wurde (hier nachgetrocknet bei  $100^\circ$ ), als auch dessen bei  $220^\circ$  und  $370^\circ$  hergestellte Entwässerungsprodukte zeigen eine weitaus höhere Aktivität als die ganz entsprechend getrockneten, bzw. entwässerten Produkte nach Hahn und Hertrich. Zu c) vergl. weiter unten.

Abbild. 2 zeigt Versuche mit gelagerten Präparaten [b)]. Das auf die beiden Darstellungsarten hergestellte  $\gamma$ -FeOOH befand sich vor den Versuchen zwei Monate in verschlossenen Jenaer Glasstöpselflaschen an der Luft. Aus diesen Präparaten erhielt ich durch 12-stdg. Erhitzen auf  $100^\circ$  im Trockenschrank die  $\gamma$ -FeOOH-Präparate, die zu den in Abbild. 1 wiedergegebenen

Versuchen benutzt wurden. Das bei 200° aus dem Urotropin- $\gamma$ -FeOOH gewonnene Oxyd (Abbild. 2) stand 2 Monate in einer verschlossenen Glasstöpselflasche im Exsiccator über konz. Schwefelsäure. Das aus dem Hahn und Hertrichschen  $\gamma$ -FeOOH bei 200° gewonnene Oxyd (Abbild. 2) stand die gleiche Zeit in einer verschlossenen Glasstöpselflasche an der Luft. Bei den 400°-Oxyden (Abbild. 2) war es umgekehrt. Hier befand sich das H.- u. H.-Oxyd in verschlossener Flasche im Exsiccator und das Urotropin-Präparat in verschlossener Flasche an der Luft. Der Gang der



Abbild. 2.

beiden Kurven in Abbild. 2 zeigt, daß die in verschlossener Flasche im Exsiccator aufbewahrten Präparate rel. aktiver waren als die in verschlossener Flasche an der Luft aufbewahrten. Der Zutritt von Luftfeuchtigkeit durch die minimalen Undichtigkeiten des Glasstopfens konnte offenbar für die geringere Aktivität der in verschlossenem Glas an der Luft stehenden Präparate verantwortlich gemacht werden.

Zur Klärung dieses Befundes wurden die bei 100° nachgetrockneten Ausgangshydroxyde von Abbild. 1 nach der Entnahme der Proben zur Bestimmung des  $H_2O_2$ -Verbrauches (Abbild. 1) im verschlossenen Wägegias in einen Exsiccator über  $CaCl_2$  gestellt und 8 Tage stehen gelassen. Hinterher war der Wasserstoffperoxyd-Verbrauch beim Urotropinpräparat von 8.63 ccm auf 4.94 ccm beim H.- u. H.-Präparat von 1.42 ccm auf 1.19 ccm  $n/10$ - $KMnO_4$  gesunken (strichpunktierte Senkrechten von Abbild. 2).

Zusammengefaßt ergab sich: Das  $\gamma$ -FeOOH beider Herstellungsmethoden, das ursprünglich bei 60° getrocknet war (Beginn der Kurven von Abbild. 2) und danach längere Zeit lagerte, gab nach 12-stdg. Erhitzen auf 100° einen Mehrverbrauch an  $H_2O_2$ , der aber nach 8 Tagen Lagerung bereits wieder stark zurückging (strichpunktierte Senkrechten von Abbild. 2).

Bei dieser 8-tägigen Lagerung hatte das  $\gamma$ -FeOOH (Urotr.) um 4.0 mg, das nach H. u. H. um 2.0 mg zugenommen (auf je 2 g). Die Gewichtszunahme kann durch Wasseraufnahme gedeutet werden, welche beim Öffnen der Gefäße (vergl. oben) aus der Luft und aus der Glaswand des Wägegias erfolgt ist. Man kann sich vorstellen, daß dieses Wasser die aktiven Stellen zuerst besetzt, und daß diese Blockierung sich auch bei der  $H_2O_2$ -Katalyse auswirkt. Damit wäre der gemessene Aktivitätsabfall erklärt. Wieweit eine der Wasseraufnahme parallel gehende Oberflächenverkleinerung durch Sammelkristallisation mitspricht, wurde nicht entschieden.

Zu c): Da, wie wir oben sahen, die beiden Sorten von  $\gamma$ -FeOOH gleiche Teilchengröße besaßen, konnte die sehr viel geringere Aktivität der Präparate nach Hahn und Hertrich nur durch Verunreinigungen bedingt sein. Zum Beweis wurden Urotropin-Präparate künstlich vergiftet: Das Urotropin- $\gamma$ -FeOOH wurde mit einer 2-proz. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff getränkt und stehen gelassen. Dann wurde die überstehende Lösung abgossen und das geschwefelte Produkt 12 Stdn. im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Der Verbrauch an  $H_2O_2$  ging dabei von 8.63 auf 7.10 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> zurück (Anfangspunkt der strichpunktiierten Linien auf der Ordinate von Abbild. 1). Eine zweite Probe  $\gamma$ -FeOOH wurde einmal mit 0.5% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0.5% Jod, das andere Mal mit 1% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1% Jod locker mit dem Spatel vermischt<sup>16)</sup> und anschließend bei 210° im trockenen Luftstrom (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) getempert. Im ersten Fall ging der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbrauch gegenüber dem entsprechenden Präparat von 14.04 ccm auf 9.48 ccm, im zweiten Fall sogar auf 2.91 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> zurück. Damit ist eindeutig bewiesen, daß die in Tab. 1 angeführten Verunreinigungen des  $\gamma$ -FeOOH nach Hahn und Hertrich die Ursache der geringeren Aktivität gegenüber H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sind.

#### Zusammenfassung.

1) Es wird eine bequeme Methode für die Darstellung eines physikalisch und chemisch reinen  $\gamma$ -FeOOH angegeben. Die bisher bekannten Methoden sind entweder unbequemer oder bezügl. der physikalischen Reinheit des  $\gamma$ -FeOOH unzuverlässiger oder liefern unreinere Produkte als das neue Verfahren.

2) Das neue Präparat wird mit dem nach Hahn und Hertrich dargestellten analytisch, röntgenographisch und katalytisch verglichen.

3) An aktiven Stellen gebundenes Adsorptionswasser vermindert die katalytische Aktivität des  $\gamma$ -FeOOH gegen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Stuttgart, 15. Dezember 1937.

### 28. Bruno Breyer: Über den Einfluß der Kernsubstitution auf das Reduktionspotential, die Dissoziationskonstante und die Oberflächenaktivität der Phenylarsonsäure<sup>1)</sup>.

[Aus d. Pharmakolog. Institut u. d. Institut für biolog. Chemie d. kgl. Universität Padua.]

(Eingegangen am 26. November 1937.)

Im Verlaufe meiner Arbeiten über den Zusammenhang von chemischer Konstitution und pharmakologisch-chemotherapeutischer Wirkung sah ich mich veranlaßt, die Reduktionspotentiale, Dissoziationskonstanten und Oberflächenaktivität der Phenylarsonsäure und einiger ihrer Derivate in Abhängigkeit vom eingeführten Substituenten zu messen. Da es mir scheint, daß die Ergebnisse außer biologischem auch allgemein chemisches Interesse besitzen, möchte ich hier kurz über sie berichten.

<sup>16)</sup> Reiben in der Reibschale kann  $\gamma$ -FeOOH in  $\alpha$ -Oxyd verwandeln, O. Baudisch u. W. H. Albrecht, l. c.

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung Phenylarsonsäure wurde statt der bisher üblichen Benennung Phenylarsinsäure gemäß dem im Beilstein Ergänzungsbd. XV/XVI, S. 425, Anm., sowie S. 448 (Berlin 1934) gemachten Vorschlage gewählt.