

womit die Inaktivität des Dimeren erklärt wäre. Die leichte Spaltbarkeit des Dimeren läßt sich vielleicht besser erklären, wenn man ihm die Konstitution eines Dioxanderivates zuschreibt (II). Eine solche Konstitution haben Dirscherl und Braun (a. a. O.) für das sowohl aus monomerem wie aus dimerem Acetoin nach M. Bergmann und S. Ludewig⁸⁾ dargestellte dimere Methylacetal des Acetoin (III) angenommen. Die Absorption der Ketobande ist bei diesem Derivat, wie wir (a. a. O.) feststellten, nicht mehr vorhanden. Eine Entscheidung, ob dem dimeren Acetoin die Konstitution eines Cyclobutanderivates (Lowry) oder eines Dioxanderivates, wie wir glauben, zukommt, ist bis jetzt nicht möglich. Handelt es sich um ein Cyclobutanderivat, so sollte man ein Tetramethylacetal an Stelle eines Dimethylacetals erwarten. Die Entscheidung wäre aber gegeben, wenn es gelänge, das dimere Acetoin optisch zu spalten. Das würde für die Dioxanformulierung sprechen, denn bei der völlig symmetrischen Cyclobutanformel ist das Molekül selbst inaktiv. Vorläufig ist aber nur erwiesen, daß das dimere Acetoin optisch inaktiv ist. Es ist aber noch nicht klar, ob diese Inaktivität dadurch bedingt ist, daß ein Racemat vorliegt, oder daß das Molekül selbst symmetrisch ist.

72. Alfons Krause und B. Niklewski jun.: Hemmungskörper, welche die Alterung und Wasserabgabe des röntgenographisch amorphen Eisen III-hydroxyd-Gels verhindern. Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde (XXXVIII. Mittel.¹⁾).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]

(Eingegangen am 3. Januar 1938.)

Die Alterung des röntgenographisch amorphen und dunkelbraunen Orthoferrihydroxyd-Gels bzw. seine Umwandlung in den kristallinen Goethit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)_n verläuft besonders schnell bei mittlerer OH'-Konzentration. Unter diesen Umständen findet die Goethit-Alterung sogar bei Zimmertemperatur (20°) statt, wobei folgende, gut definierte Zwischenstufen durchlaufen werden²⁾. Orthohydroxyd (amorph) → Polyorthohydroxyd (amorph) → amorphe eisenige Säure und α -eisenige Säure (Keime) → polyeisenige Säuren (kristallin) → Goethit (kristallin). Bereits nach Ablauf eines Tages kann man in 1-n.NaOH (20°) den Fortschritt der Alterung an dem Gelwerden des Gels (Keimbildung) einwandfrei feststellen. Röntgenographisch läßt sich schon nach einigen Stunden, und zwar mit Sicherheit nach 6 Std., das Goethit-Diagramm deutlich erkennen³⁾.

Im Laufe unserer Untersuchungen gelang es uns, auch solche Versuchsbedingungen ausfindig zu machen, unter welchen die Alterung des Orthohydroxyds gehemmt oder verhindert wird. Bekannt ist die Tatsache, daß in Wasser und auch in schwach alkalischer Lösung (z. B. $n/1000\text{-NaOH}$) die Bildung des Goethits unterbleibt. Ähnlich verhält sich das Orthohydroxyd-Gel bei sehr hoher OH'-Ionen-Konzentration ($\geq 4\text{-n.NaOH}$), wobei es stabil

⁸⁾ A. 436, 178 [1924].

¹⁾ XXXVII. Mittel. vergl. A. Krause, Z. Ernst u. T. Grześkowiak, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 234, 51 [1937].

²⁾ A. Krause u. A. Lewandowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 206, 328 [1932]; A. Krause u. H. Torno, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 211, 104 [1933].

³⁾ A. Krause u. K. Dobrzyńska, Kolloid-Ztschr. 81, 47 [1937], Tab. 1, Anm.

bleibt und sogar sein Aussehen und seinen Wassergehalt praktisch nicht verändert⁴⁾. Die schnelle Veränderlichkeit des Gels bei mittlerer OH'-Konzentration entspricht durchaus den Krystallisationsregeln von G. Tammann⁵⁾, nach welchen bei mittlerer Unterkühlung die Geschwindigkeiten der Keimbildung und der Krystallisation am größten sind. Wird die Unterkühlung genügend schnell und möglichst vollkommen aufgehoben, was man im vorliegenden Fall z. B. durch hohe OH'-Konzentration bewirken kann, so kommt eine Krystallisation des Gels nicht mehr in Frage, und es bleibt stabil. Dabei arbeitet man mit Vorteil auch so, daß man das Gel rasch mit siedender 1-n.NaOH behandelt. Auf diese Weise konnten wir schon nach kurzer Einwirkung amorphe, nicht alternde EisenIII-hydroxyd-Gele herstellen, die auch ihren Wassergehalt behaupteten⁶⁾.

Neuerdings beobachteten wir, daß die Alterung des Orthohydroxyds auch durch andere Stoffe aufgehalten werden kann. Fügt man zu einer 1-n.NaOH, welche als solche das Gel schnell verändert, NaCl in entsprechender Menge bei 20° hinzu, so bleibt das dunkelbraune Gel auf Wochen hinaus unverändert. Außer NaCl können auch andere Salze eine ähnliche Wirkung hervorrufen. A. Krause und K. Dobrzyńska⁷⁾ haben den Einfluß der hohen Salzkonzentration als Folgeerscheinung der isoosmotischen Außenlösung gedeutet, in welcher das Gel keinen Wasserverlust erleidet und daher kein Interesse an der Alterung hat. Die erforderliche Normalität solcher Außenlösungen betrug etwa 4- bis 5-n. Diese Hemmungstoffe wirkten also erst in hohen Konzentrationen. Es gibt aber auch solche, die eine bedeutend stärkere Wirkung zeigen, indem bereits kleinere Mengen dieser Fremdstoffe genügen, um den Alterungsprozeß bei 20° aufzuhalten oder zu verhindern. Man kann solchenfalls natürlich auch von einer Hemmung der isothermen Krystallisation des Orthoferrihydroxyds sprechen.

Nach Untersuchungen von M. Kranz⁸⁾ im hiesigen Institut ist Natriumsilicat ein solcher Hemmungskörper, der die Goethitbildung deutlich verzögert. Enthält die über dem Gel befindliche 1-n.NaOH mehr als 0.02 g SiO₂, so geht die Alterung bei 20° sehr langsam vonstatten. Das röntgenographisch amorphe Iso-Orthoferrihydroxyd⁹⁾ ist in dieser Beziehung noch empfindlicher als das gewöhnliche Orthohydroxyd (A 1). Auch Lithiumsalze verhielten sich, wie gemeinsam mit K. Dobrzyńska¹⁰⁾ ermittelt wurde, ganz ähnlich, indem schon eine <1-n.LiCl-Lösung¹¹⁾ etwa dieselbe Wirkung hervorrief wie eine etwa 4-n.NaCl. Weitere Untersuchungen lehrten, daß es viele solcher Stoffe gibt, die entweder als Kationen oder Anionen die alterungshemmende Rolle spielen. Auch manche organische „Nicht-

⁴⁾ vergl. Fußnote 2 sowie A. Krause, W. Świątkowska, H. Torno u. J. Stock, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 221 [1934]; A. Krause u. I. Garbaczówna, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 301 [1933], Tab. 3.

⁵⁾ „Krystallisieren und Schmelzen“, Leipzig 1903, S. 148 ff.

⁶⁾ A. Krause, St. Gawrych u. L. Mizgajski, B. **70**, 393 [1937].

⁷⁾ Kolloid-Ztschr. **81**, 45 [1937].

⁸⁾ Dissertat. Poznań 1937. Die Rolle der Kieselsäure ist auch erwähnt in der Diplomarbeit von B. Niklewski jun. (vorgelegt der hiesigen Prüfungskommission am 6. XI. 36.).

⁹⁾ Iso-Orthoferrihydroxyd nach Krause u. Garbaczówna, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 296 [1933].

¹⁰⁾ Unveröffentlichte Versuche.

¹¹⁾ Es ist einerlei, ob man LiCl oder LiBr benutzt.

elektrolyte“ erwiesen sich in dieser Hinsicht als sehr wirksam. Welche Bedeutung diese Stoffe in der Natur haben dürften, geht offenbar daraus hervor, daß es röntgenographisch amorphes, natürliches EisenIII-hydroxyd (z. B. Raseneisenerz) gibt¹²⁾, das hohen Wassergehalt hat (25—30%) und seine Existenz wahrscheinlich der Anwesenheit solcher „Mangelstoffe“ verdankt.

Zwecks näherer Untersuchung derselben wurden folgende Versuche angestellt: $\frac{1}{2}$ Portion¹³⁾ Orthohydroxydgel (A 1) brachten wir in 200 ccm NaOH-Lösung, deren Normalität so reguliert wurde, daß sie insgesamt 1-n. war und zugleich den gewünschten Hemmungsstoff enthielt, dessen Konzentration in der Regel 0.1-molekularnormal war. Nach 5-tägigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches im Thermostaten bei 20° wurde die Alkalität der Mutterlauge titrimetrisch bestimmt, das Gel gründlich ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Die gepulverten Trockenkörper (0.2 g) behandelten wir bei 20° 1 Stde. unter öfterem Umschwenken mit 32.5-proz. HNO₃ (25 ccm), um den unlöslichen, meist gelben Rückstand (α -eisenige Säure und Goethit) zu bestimmen¹⁴⁾, dessen Prozentsatz wir als Alterungsgrad bezeichnen. Der Gesamteisengehalt wurde dabei = 100% Fe₂O₃ gesetzt.

Zunächst wurde die Alterung des Orthohydroxyds in verschiedenen Laugen untersucht. Dabei zeigte es sich, daß das Gelwerden des Gels am schnellsten in NaOH erfolgt; in LiOH altert es langsamer und in Ba(OH)₂ am langsamsten (praktisch nicht). Die gleiche Alterungsverzögerung beobachtet man, wenn man die betreffende Natronlauge mit LiOH oder Ba(OH)₂ versetzt (Tab. 1). Auch das 5 Tage in 1-n. Lithiumlauge aufbewahrte Orthohydroxydgel zeigte nach seiner Überführung in 1-n. NaOH keine oder nur schwache Alterungserscheinungen, auch wenn es zuvor vom anhaftenden LiOH durch Auswaschen befreit wurde. Sicherlich werden aber geringe Mengen Li durch Sorption hartnäckig festgehalten. Denn in den gut ausgewaschenen Alterungs-Endprodukten konnten wir durch die Flammprobe deutlich Li, aber kein Natrium nachweisen, das in diesen Konzentrationen keine alterungshemmende Wirkung hat.

Tabelle 1. 5-tägige Alterung des amorphen Orthoferrihydroxyds in verschiedenen Laugen bei 20°.

Nr.	Medium	Alkalität	Farbe des gealterten Gels	Alterungsgrad %	% H ₂ O (Diff.)
1	NaOH	0.35-n.	gelb	94.0	19.5
2	LiOH	0.35-n.	gelblich-braun	31.9	22.3
3	Ba(OH) ₂	0.32-n.	dunkelbraun	3.5	33.0
4	NaOH	1.10-n.	gelb	89.0	17.0
5	NaOH + 0.1-mol. LiOH	1.16-n.	fast gelb	58.5	18.7
6	NaOH + 0.1-mol. Ba(OH) ₂	1.14-n.	braun	7.2	34.2

¹²⁾ I. Böhm, Ztschr. Kristallogr. Mineral. **68**, 567 [1928]; vergl. Abeggs Handb. d. anorgan. Chem. IV, Bd. 3, Abt. II, Tl. B, Lfg. 1 [1930], S. 222ff.

¹³⁾ $\frac{1}{1}$ Portion Orthoferrihydroxyd (A 1) wird aus einer Lösung von 5 g FeCl₃·6H₂O in 100 ccm Wasser mit 15 ccm 25-proz. NH₃-Lösung bei etwa 20° gefällt und innerhalb 20—24 Stdn. ausgewaschen (Dauerwaschung).

¹⁴⁾ A. Krause u. H. Torno, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 104 [1933].

Weitere Versuchsergebnisse, welche die Alterung von Orthohydroxyd-
gelen in 1-n. NaOH im Beisein von verschiedenen, in der Lösung befindlichen
Hemmungskörpern betreffen, sind in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2. 5-tägige Alterung des Orthoferrihydroxyds in 1-n. NaOH im
Beisein von gelösten Hemmungskörpern, deren Konzentration, falls
nicht anders vermerkt, 0,1-molekularnormal war. $t = 20^\circ$.

Nr.	Hemmungskörper	Alkalität	Farbe des gealterten Gels	Alterungs- grad; %	% H ₂ O (Diff.)
1	ohne Hemmungskörper	1.02-n.	gelb	89.5	17.2
2	As ₂ O ₃ 0.0025-mol.	0.89-n.	dunkelbraun (unver- ändert)	0.9	27.3
3	Na ₂ HAsO ₄ · 12H ₂ O	1.22-n.	gelb	60.1	20.1
4	Glycerin (20 Tropfen)	0.99-n.	unverändert	0.0	31.1
5	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	1.18-n.	unverändert	0.0	—
6	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	1.16-n.	dunkelbraun	1.2	27.0
7	V ₂ O ₅	0.91-n.	dunkelbraun	12.6	26.5
8	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	1.12-n.	dunkelgelb	53.5	19.9
9	H ₂ WO ₄	1.02-n.	gelb	75.1	17.3
10	Na ₂ HPO ₃ · 5H ₂ O	1.16-n.	gelb	80.8	18.0
11	Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	1.12-n.	gelb	83.9	16.9
12	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	1.00-n.	gelb	87.5	17.7
13	K ₂ Cr ₂ O ₇	1.08-n.	gelb	89.5	16.7
14	Na ₂ SeO ₃	1.21-n.	gelb	89.0	16.8
15	KCN	1.09-n.	gelb	89.1	16.9
16	Pyridin (10 Tropfen)	1.06-n.	gelb	96.5	17.5

Anm. zu Tab. 2. Frisch gefälltes, ungealtertes Orthoferrihydroxyd enthält im luft-
trocknen Zustand rund 30 % H₂O.

Durch eine besonders starke Wirkung zeichneten sich die Verbindungen
des dreiwertigen Arsens sowie organische Hydroxylverbindungen, wie
Glycerin und Saccharose¹⁵⁾, aus. Die betreffenden Gele blieben unter
diesen Umständen röntgenographisch amorph, wogegen das in reiner 1-n. NaOH
aufbewahrte bereits nach 6 Stdn. ein deutliches Goethit-Diagramm zeigte¹⁵⁾.
Fünfwertiges Arsen wirkt ebenfalls hemmend, aber bedeutend schwächer als
As^{III}. Auch Verbindungen des Aluminiums und des Zinks machten un-
erwartet im gleichen Sinne ihren starken Einfluß geltend. Am schwächsten
wirkte in dieser Versuchsreihe Natriumphosphat und Molybdat, während
Bichromat, Selenit, Cyanid und Pyridin praktisch wirkungslos waren. Auf-
fallend ist, daß die den Alterungsprozeß am stärksten hemmenden Stoffe
(Natriumarsenit, Glycerin, Saccharose) unter geeigneten Versuchsbedingungen
auch peptisierend auf das Gel wirken können. Bereits eine 0.0025-mol.
As₂O₃-Lösung in 1-n. NaOH verhindert die Alterung, eine 0.025-mol. As₂O₃-
Lösung ruft Gallertbildung des Gels hervor, und vergrößert man weiter die
NaOH- und As₂O₃-Konzentrationen, so kann man das Orthohydroxyd voll-
ständig peptisieren. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei Anwendung
von Glycerin und Saccharose, wobei auch mit der Bildung von Komplex-

¹⁵⁾ A. Krause u. K. Dobrzyńska, l. c.; H. B. Weiser erwähnt in seinem Buch
„The Hydrus Oxides and Hydroxides“ [1935], S. 163ff. als Stabilisatoren des blauen
Co(OH)₂ Zucker und ähnliche Stoffe, die von dem Gel adsorbiert werden.

verbindungen zu rechnen ist. Auch mit Hilfe des alterungshemmenden Natriumsilicats (+ NaOH) gelingt die Herstellung des dunkelroten Alkalisols¹⁶⁾. Zumindest aber unterliegen die Hemmungsstoffe einer mehr oder weniger starken Sorption durch das Gel, was wir in der Tat qualitativ nachweisen konnten. Bekanntlich kann man die Sorption als Vorstufe der Peptisation ansehen, falls man diese und jene als notwendige Glieder einer verzögerten chemischen Reaktion¹⁷⁾ im Sinne Zsigmondys¹⁸⁾ betrachtet. Als bekanntes Sorptionsbeispiel sei die von W. Biltz¹⁹⁾ und anderen²⁰⁾ untersuchte Sorption der arsenigen Säure durch EisenIII-hydroxyd angeführt. Auch die Versuche Lichtenwalners²¹⁾ sind in diesem Zusammenhang beachtenswert. Danach adsorbiert das Gel Phosphate stärker als Sulfate oder Nitrate. Tatsächlich wirkte in unseren Versuchen Natriumphosphat etwas hemmend, während entsprechende Sulfat- und Natriummengen wirkungslos waren. Letztere lassen sich durch Auswaschen leicht entfernen, nicht dagegen das Phosphat, das mit dem Orthohydroxydgel unlösliche Produkte bildet. Mit der Bildung unlöslicher Sorptionsverbindungen dürfte übrigens die hemmende Wirkung der meisten Hemmungsstoffe zusammenhängen.

Die Sorption der Hemmungsstoffe verursacht offenbar eine mehr oder weniger starke „Blockierung“ der aktiven Wasserstoffe, die in den OH-Gruppen der Orthohydroxyd-Moleküle vorhanden sind. Dadurch werden die Moleküle an der für die Alterung notwendigen polymolekularen Vereinigung gehindert²²⁾. Während der normalen Alterung gehen also die OH-Gruppen in inaktive OIgruppen über, woraufhin dann weitere Veränderungen folgen²³⁾. Eine Inaktivierung der OH-Gruppen kann aber auch dann eintreten, wenn das Orthohydroxyd und der Hemmungsstoff assoziieren. Eine solche „Verolung“ ist aber verfrüht und geschieht vor allem an falscher Stelle, nämlich zwischen Orthohydroxydmolekül und Hemmungsstoff, statt zwischen Orthohydroxydmolekülen. Unter solchen Umständen ist eine Alterung natürlich nicht mehr möglich oder stark verzögert.

Die Blockierung der erwähnten reaktionsfähigen Wasserstoffe durch Natriumarsenit ist so stark, daß auch die katalytische H_2O_2 -Zersetzung sehr gehemmt wird, selbst wenn man das betreffende Gel zuvor auswäscht. Andere „Fremdstoffe“ wiederum, wie z. B. Glycerin, sind, obwohl alterungs-

¹⁶⁾ vergl. weitere Literatur in Abeggs Handb. d. anorgan. allgem. Chem. IV, Bd. 3, Abt. 2, Tl. B [1935], S. 796.

¹⁷⁾ Als Beispiel einer verzögerten chemischen Reaktion wurde seinerzeit das System: Orthoferrihydroxyd/Essigsäure näher untersucht. A. Krause, Bull. int. Acad. polon. Sciences Lettres, Ser. A 1927, 249.

¹⁸⁾ R. Zsigmondy, „Kolloidchemie“, Tl. I, Leipzig 1925, S. 93.

¹⁹⁾ B. 37, 3138 [1904].

²⁰⁾ vergl. Gmelins Handb. d. anorgan. Chem., 8. Aufl., Tl. B, Lfg. 1 [1929], S. 128, auch 355ff. u. 388ff.

²¹⁾ vergl. J. W. Mellor, „A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry“, Bd. 13, Tl. II [1934], S. 870.

²²⁾ A. Krause u. A. Lewandowski, l. c.; A. Krause u. H. Torno, l. c. Eine modellmäßige Veranschaulichung dieser Vorgänge findet man bei A. Krause, St. Gawrych u. L. Mizgajski, l. c.

²³⁾ Die weiteren Veränderungen beruhen im Falle von α - Fe_2O_3 -Bildung auf Kondensation (Entwässerung), bei der Goethit(α -Hydrat)-Bildung neben einer teilweisen Entwässerung auf der Entstehung von Sauerstoffbrücken nebst komplex gebundenen Wassermolekülen; vergl. darüber auch Fußnote 22.

hemmend, doch nicht imstande, die H_2O_2 -zersetzende Wirkung des Ferrihydroxyd gels nennenswert zu beeinträchtigen²⁴⁾ (Tab. 3).

Tabelle 3. H_2O_2 -Zersetzung bei 20° durch luftgetrocknete und ausgewaschene Orthohydroxyde, die zuvor in 1-n. NaOH in Gegenwart von gelösten Hemmungskörpern bei 20° lagerten.

Nr.	Untersuchtes Orthohydroxyd	H_2O_2 -Zersetzung
		in ccm
1	ohne Hemmungsstoff und ungealtert	10.5
2	1 Stde. ohne Hemmungsstoff gealtert	10.8
3	1 Stde. in 0.1-mol. As_2O_3	1.7
4	1 Stde. in 0.1-mol. Glycerin	10.1
5	1 Stde. in 0.1-mol. KCN	10.7
6	5 Tage in 0.01-mol. As_2O_3	2.8
7	5 Tage in 0.1-mol. Al-Hydroxyd	6.5
8	5 Tage in 0.1-mol. $Ba(OH)_2$	12.1

Anm. zu Tab. 3. Die katalytische H_2O_2 -Zersetzung wurde bei 0.2 g Eisen-III-hydroxyd und 210 ccm 0.2-n. H_2O_2 gemessen, indem die nach 100 Min. mit n_{10} -KMnO₄ titrierte 10-ccm-Probe vom Anfangs-KMnO₄-Wert der H_2O_2 -Lösung abgezogen wurde. Der Anfangswert betrug 20.00 bis 20.18 ccm n_{10} -KMnO₄. Näheres vergl. A. Krause u. D. Kaniowska, B. 69, 1986 [1936], Tab. 3.

Trotz dieser bedeutenden Unterschiede hatten die alterungsgehemmten Präparate insofern ein gemeinsames Merkmal, als sie gut Silber banden²⁵⁾, wobei sogar das mit Arsen behandelte Orthohydroxyd keine Ausnahme machte. Offenbar ist die „Verolung“ bzw. „Blockierung“ der genannten Wasserstoffe doch nicht so stark, als daß sie nicht durch Silber ausgetauscht werden könnten, und zwar deshalb, weil die Silberferritsynthese²⁶⁾ im alkalischen Medium bei Siedetemperatur ausgeführt wird und dabei mit einer verstärkten Aktivierung der zeitweilig inaktivierten Wasserstoffe zu rechnen ist.

Überblickt man die Wirkungsweise der besprochenen Hemmungsstoffe, die man, beginnend mit den am stärksten wirkenden, in der folgenden Hemmungsreihe²⁷⁾ unterbringen kann: AsO_2' , Glycerin (u. Zucker), SiO_3'' , Al''' , Zn'' , Ba'' , VO_4''' , Li' , AsO_4''' , B_4O_7'' , WO_4'' , HPO_3''' , PO_4''' , MoO_4'' , Cr_2O_7'' , SeO_3''' , CN' , Br' , Cl' , Na' , so erscheint eine gewisse chemische Verwandtschaft bzw. Reaktionsfähigkeit zwischen Hemmungskörper und Gel als entscheidender Faktor, wobei letzteres — abgesehen von Alterungserscheinungen — keine grundsätzlichen Änderungen erfährt. Tiefergreifende Veränderungen des Gels sind natürlich auch möglich; sie gehören aber schon nicht mehr zum eigentlichen Thema der vorliegenden Abhandlung. Ein solcher Fall wurde z. B. bei der Einwirkung von Natriumstannitlösung in 1-n. NaOH beobachtet,

²⁴⁾ Auch SiO_2 vermag die Aktivität des Orthoferrihydroxyds nur wenig herabzusetzen. Wir werden darüber in einem anderen Zusammenhang in Kürze berichten.

²⁵⁾ $Ag_2O:Fe_2O_3 = 1:1$ bis $1:1.2$.

²⁶⁾ A. Krause u. K. Pilawski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 197 301, [1931].

²⁷⁾ Die Hemmungsreihe macht natürlich keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Die letzten Glieder, wie Na' , Cl' , Br' , wirken hier nicht hemmend, sondern erst bei sehr hohen Konzentrationen.

wobei das Orthohydroxydgel nach einigen Tagen in schwarzes Ferroferrit überging. Unsere Diskussion wäre nicht vollständig, wenn man nicht berücksichtigt, daß die in das Gel hineindringenden Hemmkörper den Dampfdruck des osmotischen Gelwassers erniedrigen können, so daß der Wasserverlust des Hydrogels aufgehalten wird und die Alterung im wäßrigen Milieu unterbleibt²⁸⁾. Jedes Mittel, das imstande ist, die beginnende Peptisation des hydrophilen Orthoferrihydroxyd-Gels einzuleiten oder auch nur seine Entquellung zu verhindern, ist als alterungshemmendes Mittel recht. Der Turgor des Gels darf unter diesen Umständen nicht abnehmen.

73. Josef Unterzaucher und Karl Bürger: Über die mikroanalytische Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 12. Januar 1938.)

In unserer vorläufigen Mitteilung¹⁾ haben wir lediglich kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindungen berücksichtigt. Die Weiterführung der Versuche ergab auch für stickstoff- und schwefelhaltige Substanzen befriedigende Ergebnisse. Die Methode sei im folgenden beschrieben.

Einleitung.

Der Gedanke der direkten, quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen ist durchaus kein neuer, und verschiedene Autoren haben bereits mit Erfolg versucht, zu einer brauchbaren analytischen Bestimmungsmethode zu gelangen. Allerdings wurden die meisten dieser bekannten Methoden für den Maßstab der Makroanalyse ausgearbeitet, was für die heutigen Bedürfnisse nicht mehr zureicht. Die steigende Bedeutung der Mikroelementaranalyse für die synthetische und präparative organische Chemie erfordert demnach, die brauchbaren Makromethoden möglichst zu verfeinern oder überhaupt neu zu gestalten. So ist denn auch der Gedanke der Mikro-Sauerstoffbestimmung mehr ein Erfordernis geworden als ein Wunsch.

Es wurden daher in letzter Zeit von verschiedenen Seiten erfolgreiche Versuche unternommen, eine der bestehenden Sauerstoffbestimmungsmethoden in den Mikro-Maßstab überzuführen^{2) 3)}. Nachstehende Arbeit soll ebenfalls ein Beitrag dazu sein. Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, daß die vorliegende Arbeit unabhängig und ohne Kenntnis von der unter ³⁾ erwähnten Arbeit von J. Lindner und W. Wirth ausgeführt wurde.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, den Sauerstoff einer organischen Verbindung quantitativ zu ermitteln. Abgesehen von der klassischen indirekten Methode der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes aus der Differenz zu 100%, nach Ermittlung sämtlicher anderen Bestandteile des betreffenden Körpers, seien hier 5 bekannte Methoden erwähnt.

²⁸⁾ vergl. darüber A. Krause u. K. Dobrzyńska, l. c.

¹⁾ B. 70, 1392 [1937].

²⁾ C. Weygand u. H. Hennig, Chem. Fabrik 9, 8 [1936].

³⁾ J. Lindner u. W. Wirth, B. 70, 1025 [1937].