

159. Oskar Baudisch: Fällung von rein weißem EisenII-oxydhydrat in Gegenwart von Kaliumnitrat. Ein Vorlesungsversuch.

[Aus d. Staatl. Wissenschaftl. Institut für Balneologie, Saratoga Springs, N. Y., U. S. A.]
(Eingegangen am 12. Februar 1938.)

Wir haben schon vor längerer Zeit einwandfrei festgestellt, daß rein weißes, frisch gefälltes EisenII-oxydhydrat in Gegenwart von Alkalinitraten im Dunkeln unverändert rein weiß bleibt, wenn das Reaktionsgemisch frei von molekularem Sauerstoff ist¹⁾ ²⁾). Da diese Tatsache von verschiedener Seite bestritten wurde²⁾, und da ferner die Wirkung von Spuren von Sauerstoff auf das genannte System von allgemein chemischem und auch biologischem Interesse ist, erscheint es wichtig genug, die Fällung von weißem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in Gegenwart von Nitraten im Vorlesungsversuch zu demonstrieren. Die Fällung von rein weißem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ist an und für sich eine Reaktion, die wert ist, den jungen Studenten der Chemie vorgeführt zu werden. Die frisch gefällten $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Niederschläge sind meistens grünstichig oder grauweiß. Es ist erstaunlich, daß frisch gefälltes EisenII-oxydhydrat, ein bekanntlich sehr kräftig wirkendes Reduktionsmittel, jedoch vom Sauerstoff des NO_3 -Ions in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff nicht verändert wird, während Alkalinitrite in An- oder Abwesenheit von Luft oder molekularem Sauerstoff bis zu Ammoniak reduziert werden, wobei sich rotes EisenIII-oxydhydrat ausscheidet. Über den Mechanismus dieser eigenartigen Reaktion haben wir in früheren Arbeiten berichtet¹⁾. Unsere Feststellung, daß frisch gefälltes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sehr schnell zu $\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ altert, wobei das primär chemisch gebundene Wasser unter bestimmten Bedingungen in die Bestandteile $\text{H} + \text{OH}$ (H_2O_2) zerfällt, bildet die erste sichere Grundlage für die Erklärung der Reduktion der Nitrate und der Oxydation gleichzeitig anwesender oxydabler organischer Verbindungen wie z. B. Pyrimidine oder Methylalkohol durch das System $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2$. Über die Rolle des molekularen Sauerstoffs selbst wissen wir noch wenig; es erscheint jedoch nahe liegend, daß dessen paramagnetische Eigenschaften für den Mechanismus dieser eigenartigen Reaktion maßgebend sind; darüber werden wir später berichten. Wenn $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in Abwesenheit von Sauerstoff zu $\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ altert, wird keine Spur Wasserstoff gebildet, und anwesende Nitrate bleiben unangegriffen. Wir besitzen von früheren Versuchen zugeschmolzene Ampullen, welche rein weißes Ferrohydrat bzw. Ferrooxyd + Nitrat enthalten und die im Dunkeln nach dreijährigem Lagern unverändert weiß geblieben sind. Ebenso bleibt eine klare farblose Ferrobicarbonatlösung, in der Na-, K-, Li-, Ca- oder Mg-Nitrate aufgelöst sind, im Dunkeln jahrelang unverändert, während die entsprechenden Nitrite unter gleichen Umständen rotes α -EisenIII-oxydhydrat ausfallen. Wie wichtig es ist, jede Spur von Sauerstoff in den genannten Systemen auszuschließen, wurde in einer früheren Arbeit gezeigt³⁾. Füllt man mehrere hundert, aus Jenaglas hergestellte Ampullen, mit klarer, farbloser $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung und setzt sie nach dem Zuschmelzen für Wochen direktem Sonnenlicht aus, so werden nur diejenigen Ampulleninhalte, welche wirklich frei von Sauerstoff sind, unverändert klar und farblos bleiben. Alterungserscheinungen sind durch Bestrahlung

¹⁾ s. Literatur-Zusammenstellung, Chem. Rev. **15**, No. 1, August 1934.

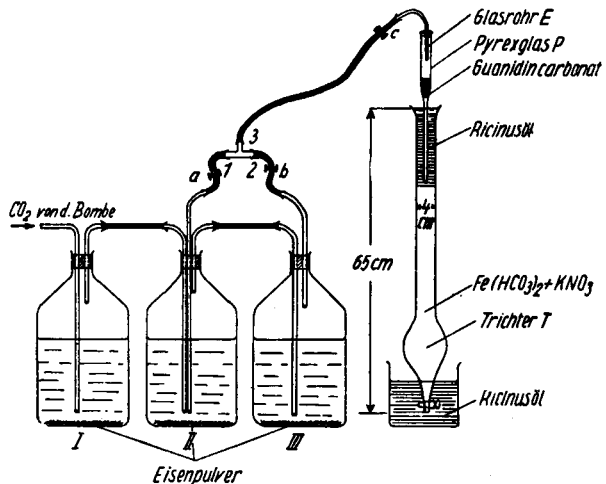
²⁾ S. H. Carsley, Journ. physic. Chem. **34**, 178 [1930]; A. Simon u. Th. Reetz, A. **485**, 73 [1930].

³⁾ O. Baudisch, B. **68**, 2046 [1935].

und Erwärmung insofern zu merken, als in einigen Gläsern aus der klaren Ferrobicarbonatlösung schneeweißes Ferrocarbonat in geringen Mengen auskristallisiert.

Ausgangsmaterial: Für die Herstellung der Ferrobicarbonatlösung diente Carbonyleisen-Pulver von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. und Kohlensäure aus einer Stahlbombe. Als Alkali wurde Guanidincarbonat gebraucht. Die Verwendung von nitritfreiem reinsten Merckschen Kaliumnitrat ist besonders wichtig, wenn das weiße $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dauernd unverändert rein weiß bleiben soll.

Apparatur: Drei große, je 25 l enthaltende Glasflaschen werden mit Pyrexglasröhren, neuen Gummistöpseln und Schläuchen hintereinander geschaltet, so daß durch das ganze System Kohlensäure geleitet werden kann. Die erste Flasche dient dazu, Spuren von Sauerstoff, welche stets in der Bomben-Kohlensäure enthalten sind, zu entfernen. Die zweite Flasche enthält die für die Versuche gebrauchte Ferrobicarbonatlösung, während die dritte Flasche den durch das Rohr E u. U. eintretenden Sauerstoff abfangen soll. Es ist nötig, das ganze System dauernd kräftig mit CO_2 zu durchströmen, um Diffusion von Luft durch die Schläuche zu vermeiden. Zur Herstellung der Ferrobicarbonatlösung, die vorteilhaft etwa 1 g Fe im l enthalten soll, um mit OH-Ionen eine reichliche Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu erhalten, verfährt man wie folgt: Man füllt je 12 l dest. Wasser in die drei Flaschen (I, II, III), leitet Kohlensäure in kräftigem Strom hindurch und gibt hierauf je 100 g Eisenpulver hinein. Sehr bald beginnt eine lebhaftere Zersetzung des Wassers unter Wasserstoffentwicklung und Eisen geht in Lösung. Man bereite die klare farblose Ferrobicarbonatlösung etwa drei Wochen vor dem Vorlesungsversuch. Im kontinuierlichen Kohlensäurestrom ist die Lösung vollkommen haltbar; nur die relativen Mengen von Eisen, welche als Bicarbonat in Lösung bleiben, wechseln. Alte Lösungen enthalten stets weniger Eisen, da sich unlösliches Ferrocarbonat ausscheidet. Man kann natürlich jederzeit aus der mittleren Flasche durch das Rohr E Proben entnehmen, und die Menge gelösten Eisens mit $n/10$ -Permanganatlösung bestimmen.



Abbild. 1.

Als Gefäß für die Fällung des EisenII-oxyhydrates dient ein besonders hergestellter Scheidetrichter T aus Pyrexglas (s. Abbild.). Vor jedem Versuch müssen Scheidetrichter samt Hahn stark erhitzt werden, um eingeschlossene Gase auszutreiben. Man läßt T im Kohlensäurestrom erkalten, indem man das kurze Rohr E in den oberen Rand einhängt und nun dauernd darin läßt. Der untere Teil des Hahnrohres wird direkt unterhalb des Hahnes abge-

schnitten, um Luftpolster zu vermeiden. Nach dem Erhitzen des Scheidetrichters taucht man den noch warmen Trichterhahn in ein Becherglas und bedeckt ihn mit leichtflüssigem warmen Ricinusöl. Diese Vorsichtsmaßregel ist notwendig, da durch Hähne leicht Spuren von Sauerstoff eindringen können. Alle diese Operationen werden vor Ausführung des Vorlesungsversuches vorgenommen.

1) Herstellung einer klaren farblosen Ferrobicarbonatlösung in Gegenwart von Kaliumnitrat: Man trägt in den Scheidetrichter 1—4 g festes Kaliumnitrat und 300 ccm ausgekochtes Wasser ein und kocht davon etwa 50 ccm ab, wobei dauernd ein schwacher CO_2 -Strom durch das einhängende Rohr E eingeleitet werden muß. Man läßt die Lösung hierauf in kräftigem CO_2 -Strom erkalten. Dadurch wird ein Eindringen von Luft in den Scheidetrichter T verhindert. Das Einfließen der Ferrobicarbonatlösung durch das dauernd einhängende Rohr E geschieht folgendermaßen:

Zuerst drosselt man den Quetschhahn a so weit, daß nur noch geringe Mengen CO_2 durch E austreten können, und öffnet den Hahn des Reduzierventils der Bombe etwas mehr. Das ganze System kommt dadurch unter einen erhöhten CO_2 -Druck. Man öffnet nun den vorher dauernd geschlossenen Quetschhahn a vollkommen, wodurch Ferrobicarbonatlösung aus Flasche II durch das Steigrohr und das einhängende Rohr E in den Scheidetrichter fließen kann. Wenn der Flüssigkeitsspiegel nur noch 15—20 cm vom oberen Rande des Trichters entfernt ist, läßt man warmes Ricinusöl am Rande rasch einfließen, bis das Scheidetrichterrohr damit gefüllt ist. Gleichzeitig hat man durch Schließen des Quetschhahnes a eine weitere Zufuhr von Flüssigkeit abgeschnitten. Geringe Mengen von CO_2 treten dabei dauernd aus E aus. Man nimmt nun das Rohr E aus dem Öl heraus, und der erste Teil des Versuches ist beendet. Der Inhalt des langhalsigen Scheidetrichters, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + \text{KNO}_3$, bleibt, vom Tageslicht geschützt, dauernd klar und farblos, d. h. Ferrobicarbonat und Nitrat reagieren nicht miteinander.

Der nächste Schritt, die Fällung des rein weißen EisenII-oxydhydrates, erfordert besondere Vorsichtsmaßregeln. Die im folgenden beschriebene einfache Apparatur hat sich ausgezeichnet bewährt. Die Verwendung von Guanidincarbonat als OH-Ionen-Quelle ist zu empfehlen, weil dieses relativ schwache Alkali das Ricinusöl nicht verändert; kaustisches Alkali hingegen vermindert die Adhäsion des Öles an die Glaswand des Trichters T, wodurch Luft zwischen Glas und Öl eintreten kann.

2) Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mit Alkali: Ein großes Pyrexglasrohr P wird stark erhitzt und am unteren Ende ausgezogen. Man füllt hierauf eine längere Zeit gekochte konzentrierte, noch heiße Guanidincarbonatlösung in das Rohr P und taucht es mit dem ausgezogenen Teil in die Ricinusölschicht. Durch stärkeres Erhitzen des Ricinusöls hält man den Inhalt des Pyrex-Reagensglases P eine Zeitlang im Kochen. Dabei muß das Rohr E in P eingehängt sein, um Luft durch den CO_2 -Strom abzuhalten (s. Abbild.). Man läßt P im starken CO_2 -Strom erkalten und bricht hierauf die Spitze des eingetauchten Pyrex-Reagensglases mit einer vorher stark erhitzten und noch heißen Tiegelzange in der Ricinusölschicht ab. Die Guanidincarbonatlösung fließt durch das Öl und erzeugt in der Ferrobicarbonatlösung rein weiße Wolken von EisenII-oxydhydrat, die sich langsam nach unten senken. Im Laufe von Stunden hat sich das gesamte $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im unteren Teil des Scheide-

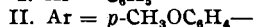
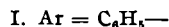
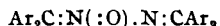
trichters abgesetzt. Unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln bleibt das abgesetzte $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bzw. das durch Alterung gebildete FeO monatelang rein weiß. Durch Öffnen des Scheidetrichterhahnes kann man einen Teil des weißen EisenII-oxydhydrates ausfließen lassen, herauspipettieren und seine spontane Autoxydation zu roten EisenIII-oxydhydraten demonstrieren. Die Beständigkeit des abgesetzten weißen EisenII-oxydhydrates gegenüber Luft wächst mit seinem Alter außerordentlich.

160. Alexander Schönberg und Mohamed Zaki Barakat: Notiz über die Konstitution des angeblichen Diphenyl-ketazin-oxyds.

[Aus d. Department of Chemistry d. Egyptian University, Kairo.]

(Eingegangen am 14. März 1938.)

Nach K. v. Auwers und H. Wunderling¹⁾ entsteht bei der Einwirkung von Ferricyankalium in Gegenwart von Alkali auf Benzophenon-oxim eine gelbe Substanz vom Schmp. 156—157°, für welche sie die Formel eines Diphenyl-ketazin-oxyds (I) in Vorschlag bringen. Dieselbe Substanz haben auch W. H. Hunter und W. S. Dyer²⁾ erhalten, welche die Frage nach der Konstitution genannter Verbindungen offen lassen. Wird I auf 170° erhitzt, so tritt nach v. Auwers und Wunderling Zerfall ein: Stickstoff (sauerstofffrei) wird abgespalten unter Bildung eines Gemisches gleicher Teile von Benzophenon und Diphenylketazin (IV). Bei dieser Reaktion (gedeutet nach v. Auwers und Wunderling) tritt also eine Wanderung der Sauerstoffatome von den Stickstoff- zu den Kohlenstoffatomen ein.



Im Zusammenhang mit den systematischen Untersuchungen des Einen von uns³⁾ über thermolabile Substanzen und über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Thermolabilität organischer Verbindungen interessierte uns das Diphenyl-ketazin-oxyd von v. Auwers und Wunderling. Wir haben das entsprechende p,p',p'',p''' -Tetramethoxy-Derivat dargestellt⁴⁾ welches auf Grund der Überlegungen von v. Auwers und Wunderling die Formel II haben sollte. Genanntes Tetramethoxy-Derivat erwies sich als thermolabil, es zerfiel schon in siedendem Benzol unter Bildung von p,p' -Dimethoxy-benzophenon. Einen Zerfall einer Verbindung II unter Bildung von p,p' -Dimethoxy-benzophenon unter solchen milden Versuchsbedingungen halten wir für wenig wahrscheinlich.

Wir schlagen vor, die als Diphenyl-ketazin-oxyd beschriebene Verbindung als einen „cyclischen Azokörper“, nämlich als 2.2.5.5-Tetraphenyl-

¹⁾ B. 66, 538 [1933]; 67, 497 [1934].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 5053 [1933].

³⁾ vergl. A. Schönberg u. Mitarbeiter, B. 58, 580 [1925]; A. 454, 47 [1927]; B. 60, 2344 [1927]; 61, 478, 2175 [1928]; 62, 2322, 2550 [1929]; 63, 178 [1930]; A. 483, 90, 107, 177 [1930]; B. 64, 2578, 2582 [1931]; 66, 567 [1933]; Journ. chem. Soc. London 1935, 1403.

⁴⁾ Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Ferricyankalium auf das Oxim des p,p' -Dimethoxy-benzophenons erhalten. Gelbe Krystalle, Schmp. ca. 174° (Zers.).