

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 33—36

Aufsatzteil

3. Februar 1920

Über die Eisenverbindungen einiger Phenole und organischer Säuren.

Von R. WEINLAND, Tübingen.

(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung in Würzburg.)

(Eingeg. 5.8. 1919.)

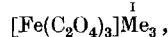
Im letzten Jahrzehnt ist es möglich gewesen, die Träger einiger Phenol-Ferrisalzfärbungen zu ermitteln und ebenso die Konstitution einer Reihe von gleichfalls gefärbten Ferrisalzen organischer Säuren festzustellen.

Was die Phenole betrifft, so gelang dies beim Brenzcatechin und seinen Abkömmlingen, sowie beim Pyrogallol, bei anderen noch nicht.

Brenzcatechinlösungen werden durch Ferrisalze bekanntlich grün gefärbt; versetzt man diese Lösungen mit Alkalihydroxyden, so nehmen sie eine tiefrote Farbe an, ohne daß Ferrihydroxyd gefällt wird. Aus diesen Lösungen lassen sich bronzeglänzende, schwarzrote, krystallisierte Alkalosalze einer Brenzcatechin-Ferrisäure abscheiden¹⁾, welcher folgende Zusammensetzung zukommt:



Diese Säure entspricht der Ferrioxalsäure in den grünen Alkaliferrioxalaten,



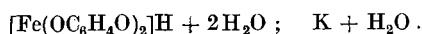
wobei die drei Oxalsäurereste durch drei Brenzcatechinreste ersetzt sind.

Diese rote Säure ist in alkalischer Lösung überaus beständig, sie erreicht darin die Ferrocyanwasserstoffsäure, denn Natrium-sulfid und Kaliumcyanid wirken erst bei längerem Kochen zerstörend. Dagegen wird der Komplex durch verdünnte Säuren sogleich gespalten, es tritt Entfärbung ein und man kann das gesamte Brenzcatechin mit Äther ausziehen.

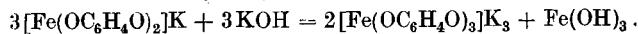
Das Bestreben zur Bildung dieser Säure in alkalischer Lösung ist so groß, daß, wenn man zu einer Fällung von Ferrihydroxyd durch überschüssiges Alkali Brenzcatechin hinzufügt, sogleich die tiefrote Lösung ihrer Alkalosalze entsteht. Ebenso erhält man diese Salze, wenn man zur farblosen, schwachsäuren Lösung von Ferrisalz und Brenzcatechin Alkalihydroxyd hinzufügt; die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft verläuft so rasch, daß man blaßrote alkalische Ferrosalz-Brenzcatechinfösungen nur in einer reinen Wasserstoffatmosphäre darstellen kann. Es ließ sich hierauf ein scharfer Nachweis von Sauerstoff in Gasen gründen²⁾.

Man kann die Säure auch als Ferrihydroxyd ansehen, in dem die drei Sauerstoffatome durch drei Brenzcatechinreste ersetzt sind; durch diesen Ersatz ist somit aus Ferrihydroxyd eine Säure geworden.

Das Brenzcatechin bildet aber mit dem dreiwertigen Eisen noch eine zweite Säure, die in den violetten Lösungen enthalten ist, welche auf Zusatz von Natriumacetat zu der grünen Ferrisalz-Brenzcatechinlösung entstehen (diese Violett-färbung hat zuerst W. Wislicenus beobachtet). Wir konnten hier nicht nur die Alkalosalze, sondern auch die freie Säure darstellen³⁾. Diese enthält auf 1 Atom Eisen 2 Brenzcatechinreste und ist einbasisch:



Durch Alkalien gehen die Salze unter Abscheidung von einem Drittel des Eisens als Ferrihydroxyd in die Salze der roten Säure über:



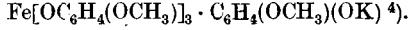
Um solche komplexe Ferrianionen handelt es sich auch bei den Verbindungen der Derivate des Brenzcatechins, nämlich des Guajacols, Eugenols und Vanillins mit

¹⁾ Weinland, und Binder, Ber. 45, 148 [1912].

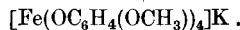
²⁾ Binder und Weinland, Ber. 46, 255 [1913].

³⁾ Weinland und Binder, Ber. 45, 1113 [1912].

dreiwertigem Eisen und Alkalimetallen. Der roten Guajacol-verbindung kommt als Doppelsalz geschrieben die Formel zu:



Da das Salz aber aus alkalischer Lösung sich abscheidet, muß es sich um ein komplexes Anion handeln:



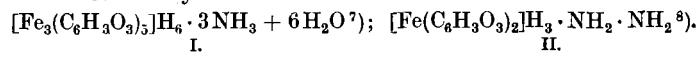
Ein Vanillin-Kalium-Ferrisalz besitzt die Zusammensetzung: $[\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CHO})(\text{OCH}_3))]_5\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾.

Von fernerstehenden Derivaten des Brenzcatechins bildet das Alizarin Salze einer Triazolizarin-Ferrisäure⁶⁾, die man aus alkalischer Lösung erhält (in Alkohol), und die den roten Tribrenzcatechinferriaten (s. oben) entsprechen:



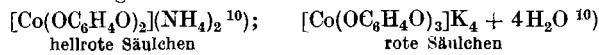
Es sind dunkel schwarzrote, krystallinische Pulver, die sich in Alkohol mit tiefvioletter Farbe lösen.

Auch vom Pyrogallol haben wir bis jetzt nur komplexe Anionen feststellen können, nämlich ein Ammoniumsalz der Formel I in rotvioletten Blättchen, also mit mehrkernigem Komplex, und ein Hydrazinsalz (II) aus methylalkoholischer Lösung in dunkel schwarzroten Krystallen:



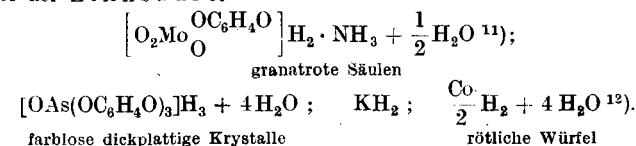
So viel ist bis jetzt über die Phenoleisenverbindungen ermittelt worden. Es handelt sich durchweg um komplexe Anionen mit Eisen als Zentralatom.

Hierbei hat sich außerdem gezeigt, daß das Brenzcatechin zur Bildung von komplexen Anionen überhaupt eine überaus große Neigung besitzt, z. B. gibt es mit Aluminium⁹⁾ dieselben Anionen wie mit dreiwertigem Eisen, ferner mit zweiseitigem Kobalt und Nickel Anionen der Formen:



alle gegen Alkali beständig. Die Mehrzahl der Salze dreiwertiger und zweiseitiger Metalle werden durch Brenzcatechin gegen Alkali hydroxyde maskiert. In allen diesen Fällen liegen solche Anionen vor.

Sodann haben wir neuerdings gefunden, daß auch die Hydroxylgruppen von Metallsäuren mit Brenzcatechin reagieren und zwar schon in konzentrierter wässriger Lösung, z. B. bei der Molybdänsäure, bei der Arsensäure und bei der Zinnsäure:



Namentlich die Brenzcatechinarsensäure ist selbst ausgezeichnet krystallisiert, und man kann von ihr so gut wie mit sämtlichen Metallen und organischen Basen krystallisierte Salze darstellen. Von anderer Seite wurde konstatiert, daß auch die Borsäure¹³⁾ mit Brenzcatechin komplexe Anionen bildet, sowie die Kieselsäure¹⁴⁾ und die Titansäure¹⁵⁾.

⁴⁾ Weinland und Binder, Ber. 45, 2498 [1912].

⁵⁾ Weinland und H. Neff, Arch. Pharm. 522, 600 [1914].

⁶⁾ Weinland und Binder, Ber. 47, 977 [1914].

⁷⁾ Weinland und Denzel, Ber. 47, 2755 [1914].

⁸⁾ Weinland und N. Prost, Unveröffentlichte Arbeit.

⁹⁾ Weinland und Denzel, Ber. 47, 737 [1914].

¹⁰⁾ Weinland und Anna Döttinger, Z. anorg. Chem. 102, 223 [1918].

¹¹⁾ Weinland und Fr. Gaißer, Z. anorg. Chem. 108, 231 [1919].

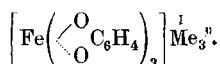
¹²⁾ Weinland und J. Heinze, Ber. 52, 1316 [1919].

¹³⁾ J. Bösecken, Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas 37, 184 [1917]; Chem. Zentralbl. 1918, I, 918.

¹⁴⁾ Private Mitteilung von Herrn Arthur Rosenheim in Berlin.

¹⁵⁾ Weinland, Fiederer, Schumann und Dinkelscher, Ber. 41, 3236 [1908]; 42, 2997 [1909]; A. Werner, Ber. 41, 3447 [1908].

Faßt man alles zusammen, so sieht man, daß ganz verschiedene Komplexe die Träger der Farben sind — komplexe Anionen, komplexe Kationen und Nichteletrolyte, aber bei allen spielen Nebenvalenzen eine Rolle und zwar auch bei den Brenzatechinferrionen, bei welchen man in Analogie mit den blauen Oxalatochromaten annehmen muß, daß vom Eisenatom eine Nebenvalenz gegen dasjenige Sauerstoffatom des Brenzatechins geäußert wird, das nicht durch eine Hauptvalenz an das Eisen gebunden ist:



Außerdem ist zu bemerken, daß Ferrisalze der organischen Säuren und auch der anorganischen im bisher üblichen Sinne nicht vorkommen, es sind stets Verbindungen mit irgendeinem komplexen Kation oder Anion. Wenn sie die Zusammensetzung eines einfachen Ferrisalzes zeigen, können sie, wie das Ferribenzhydroxamat oder das Ferriacetylacetonat, innere Komplexsalze sein, oder wie gewisse Chromiacetate, Salze eines komplexen Kations:



Was das Geschichtliche betrifft, so wurden zuerst die grünen Chromiacetate mit dem mehrkernigen Kation aufgefunden, dann gingen wir zur Untersuchung der roten Ferriacetate über, und hierauf erst wandten wir uns den Phenoleisenfärbungen zu. [A. 159.]

Über die Sauerstoffbestimmung mit Kupferammoniak.

Von W. HAEHNEL u. M. MUGDAN.

(Aus dem Laboratorium des Consortium für elektrochemische Industrie, München.)

(Eingeg. 17.11. 1919.)

Als Absorptionsflüssigkeit für die Sauerstoffbestimmung mit Kupferoxydulammoniak wird in den gasanalytischen Lehrbüchern eine Mischung gleicher Volumteile einer kaltgesättigten Ammoniumcarbonatlösung und einer Ammoniaklösung vom spez. Gew. 0,93 vorgeschrieben. Für ungenaue Analysen spielt der Ammoniakpartialdruck, der sich bei der Berührung des zu analysierenden Gases mit der Absorptionsflüssigkeit in dem Gase einstellt, vielfach keine erhebliche Rolle. Er wird aber bei Präzisionsanalysen, wie sie beispielsweise in der Sauerstoff- und Wasserstofftechnik zur Betriebskontrolle auszuführen sind, von Bedeutung. Die Verwendung von angesäuerten Wasser als Sperrflüssigkeit genügt erfahrungsgemäß nicht zu einer quantitativen und hinreichend raschen Beseitigung des Ammoniakpartialdruckes. Man ist deshalb genötigt, den nach der Absorption des Sauerstoffs verbleibenden Gasrest in eine Absorptionspipette mit verdünnter Schwefelsäure überzuführen, um das Ammoniak zu binden. Aber auch bei Anwendung dieser Maßnahme fällt das Resultat in vielen Fällen falsch aus. Es läßt sich nämlich, namentlich bei oft und rasch auszuführenden Betriebsanalysen, kaum vermeiden, daß beim Überführen des Gasrestes aus der Sauerstoffabsorptionspipette in die Meßbürette etwas von der ammoniumcarbonathaltigen Absorptionsflüssigkeit in die letztere mit übergeht, und daß dann beim Übertreiben des Gasrestes in die Säurepipette eine gewisse Menge Carbonatlösung in die Schwefelsäure gelangt. Es entsteht dann in der Schwefelsäurepipette etwas Kohlendioxyd, das jetzt durch ein abermaliges Übertreiben des Gasrestes in eine Kalipipette beseitigt werden muß. Die Erzielung eines genauen Sauerstoffwertes hat also eine dreimalige Behandlung des Gases in drei verschiedenen Pipetten zur Voraussetzung.

Diese Komplikation der Analyse infolge der Bildung des Kohlendioxyds läßt sich dadurch vermeiden, daß man in der Absorptionsflüssigkeit für den Sauerstoff die kaltgesättigte Ammoniumcarbonatlösung durch eine kaltgesättigte Ammoniumchloridlösung, die mit dem gleichen Volumen Ammoniaklösung vom spez. Gew. 0,93 vermischt wird, ersetzt. Der Verlauf und die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption werden durch diese Modifikation in keiner Weise beeinflußt.

Analysen von Luft.

I. Verwendung von Ammoniumcarbonatlösung.		
	Analyse I	Analyse II
1. Gasrest nach der Kupferpipette	81,6 ccm	81,0 ccm
2. " " " Schwefelsäurepipette	80,6 ccm	80,8 ccm
3. " " " Kalipipette	79,6 ccm	79,6 ccm
Differenz zwischen 2 und 3	1,0 ccm	1,2 ccm

II. Verwendung von Ammoniumchloridlösung.

	Analyse I	Analyse II
1. Gasrest nach der Kupferpipette	82,4 ccm	83,4 ccm
2. " " " Schwefelsäurepipette	79,6 ccm	79,6 ccm
3. " " " Kalipipette	79,6 ccm	79,6 ccm
Differenz zwischen 2 und 3	0,0 ccm	0,0 ccm

[A. 185.]

Über die Analyse von Aluminiumasche.

Von Dr. HEINRICH HILLER, Steeg am Hallstättersee.

(Eingeg. 2/12. 1919.)

Beim Umschmelzen von Rohaluminium auf die handelsüblichen Gußstücke (C-, I-Barren usw.) ergibt sich zu einem gewissen Prozentsatz ein Abbrand, der aus mehr oder minder großen Stücken, bis zu feinem Staub besteht. Durch Sieben wird der grobe, hauptsächlich aus Metall bestehende Anteil vom Staub getrennt. Während das Metall neuerlich ohne weiteres im elektrischen Ofen eingeschmolzen wird, ist der Staub, der zur Hauptsache Verunreinigungen enthält, direkt nicht verwendbar. Er hat meist folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	2,5%
Al ₂ O ₃	53,6%
Al	30,6%
Fe ₂ O ₃	1,0%
CaCO ₃ ¹⁾	6,3%
Na ₂ CO ₃	1,1%
Glühverlust	2,3%
Rest C usw.	2,6%

Das Carbid, hauptsächlich Al₄C₃, kann durch Auskochen mit Wasser zu Al₂O₃ bzw. Al(OH)₃ zersetzt werden.

Wenngleich die Bestimmung der Kieselsäure und des Eisens wie üblich vorgenommen wird, so bietet doch die Bestimmung des molekularen Aluminiums manigfache Schwierigkeiten. Anscheinend müßten die für die Zinkstaubanalyse im Gebrauch stehenden Methoden auch für die Aluminiumaschenanalyse unmittelbar übertragbar sein, allein die ganz anderen Löslichkeitsverhältnisse des Aluminiums erfordern, einen anders gerichteten Weg zu beschreiten.

Das Verfahren nach K o h n - A b r e s t²⁾ beruht darauf, das molekulare Aluminium mit einer neutralen Ferrisulfatlösung in CO₂-Atmosphäre in Lösung zu bringen, die nach erfolgter Reduktion angesäuert und das gebildete Ferrosulfat mit $1/10$ -n-KMnO₄ titriert wird. Diese, für Aluminiumpulver sehr gut anwendbare Methode, eignet sich aber nicht für Materialien, die molekulares Aluminium von Oxyd eingeschlossen enthalten. Es wurde versucht, das Verfahren derart zu modifizieren, daß gleich der Säurezusatz erfolgt, um das Ferrisulfat reaktionsfähiger zu gestalten. Leider lieferte diese Methode keine quantitativen Ergebnisse, da neben der Reduktion auch Wasserstoffentwicklung auftrat. In Bezug auf vorgenannte Analyse mit einem Gehalt von 30,6% Al schwankte das Resultat zwischen 18—26%, je nach der Menge der zugesetzten Säure. Auch das für die Zinkstaubanalyse empfohlene K₂Cr₂O₇ als Sauerstoffüberträger würde hier nicht am Platze sein, abgesehen davon, daß es die Verwendung von Jodpräparaten erforderlich macht. Es blieb nichts übrig, als das Prinzip der oxydinitritischen Bestimmungsmethode zu verlassen und den Gehalt an molekularem Aluminium mit Hilfe des entwickelten Wasserstoffs zu ermitteln. Damit eröffnen sich zwei Wege, nämlich den Wasserstoff volumetrisch oder nach der Verbrennung über Kupferoxyd als Wasser zu ermitteln.

Die volumetrische Wasserstoffbestimmungsmethode kam wegen ihrer umständlichen Ausführbarkeit nicht in Betracht. Nur die Methode nach K l e m p³⁾ wurde einer Überprüfung und kleinen Abänderungen unterzogen.

Der Aufschluß erfolgte einmal mit KOH (35%), ein anderes Mal mit H₂SO₄ (D. 1,6). Beide Methoden ergaben gleiche Resultate. Der Grund, weshalb vom Laugenaufschluß abgegangen wurde, liegt darin, daß es sich aus Gründen der Sicherheit als notwendig erwies, vor Beginn des Versuches die Luft durch CO₂ zu verdrängen, um Explosionen durch entstehende Wasserstoff-Luftgemische zu

¹⁾ Ist bloß ein akzessorischer Bestandteil, der sich notwendigerweise in der Asche nicht findet.

²⁾ Bull. Soc. Chim. Paris [1] 31, 232 [1904].

³⁾ Z. anal. Chem. 1890, 388.