

II. Als die Temperatur des Bades jedoch auf 200° gesteigert wurde, änderten sich die Zahlen wie folgt:

0.1806 g Sbst.: 0.2295 g AgJ. — 0.1665 g Sbst.: 0.2048 g AgJ.

$C_{21}H_{30}O_4$. Ber. $(CH_3O)_2$ 16.85. Gef. $(CH_3O)_2$ 16.78, 16.23.

$C_{14}H_{14}O_4$. » (CH_3O) 12.60.

Das in diesem Fall Uebergehende hatte einen scharfen Geruch, der von dem des Methyljodids ganz verschieden war.

III. Es wurde nunmehr eine Probe Curcumin zunächst durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 120° von Methylresten befreit und dann mit dem gleichen Reagens auf 200° erhitzt. Hierbei wurde ein farbloses Oel gewonnen, das einen starken und durchdringenden Geruch aufwies, der mit dem des Methyljodids nicht zu verwechseln war.

Wie die folgenden Jodbestimmungen erkennen lassen, ist die neue Verbindung sehr wenig beständig.

I. Nach 2 Stdn.: Farblos; Jodgehalt 75.75 pCt;

II. » 4 » : Grünlich; » 68.96 » ;

III. » 6 » : Grün; » 62.78 » .

Aus diesen Eigenschaften folgt mit Sicherheit, dass die betreffende Verbindung kein Methyljodid ist. Hiermit fallen zugleich die einzigen Stützen der Formel von Ciamician und Silber, und es ergibt sich die Richtigkeit der Formel $C_{14}H_{14}O_4$.

Da die erste der oben mitgetheilten Analysen für das bei 200° gewonnene Jodderivat einen Halogengehalt erkennen lässt, der dem für C_3H_5J berechneten Werth $J = 75.60$ nahe kommt, so sind wir zur Zeit damit beschäftigt, festzustellen, ob es sich hier lediglich um eine zufällige Uebereinstimmung handelt oder nicht.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Cambridge (Mass), Harvard-University, 15. Mai 1906.

361. Alb. Vesterberg:

Künstliche Pseudomorphosenkrystalle von Ferrihydroxyd und von wasserfreiem Ferrioxyd nach Ferrisulfat.

(Eingegangen am 25. Juni 1906.)

Als ich im vorigen Jahre bei einer Serie Untersuchungen über den Stickstoffgehalt in Jauche einige Versuche machte, einen eventuellen Gehalt von »Nitratsstickstoff« nach der Methode von Ulsch (Reduction durch »Ferrum reductum«) zu bestimmen, bekam ich, nachdem die Proben in üblicher Weise nach Kjeldahl behandelt worden waren, im Rückstande nach Abdestilliren des Ammoniaks ein

unlösliches, schön glitzerndes Krystallmehl von fast kupferrother Farbe. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass die Krystalle hauptsächlich aus Ferrihydroxyd bestanden, nebst kleineren Mengen von Mangan, Natrium und Silicium. Offenbar waren dieselben durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Ferrisulfat entstanden, und der Mangangehalt rührte vom Kaliumpermanganat her, das nach dem Kochen mit Schwefelsäure, zur Oxydation der organischen Substanz, zugesetzt worden war.

Die näheren Bildungsbedingungen der Krystalle konnten indessen erst durch mehrere Versuchsreihen klargelegt werden. Gewöhnliches Ferrisulfat in festem oder gelöstem Zustande giebt mit Natronlauge verschiedener Concentration nur das gewöhnliche, rothbraune, amorphe Ferrihydroxyd. Es erwies sich als nothwendig das Ferrisulfat in der eigenthümlichen, wasserfreien Modification zu verwenden, welche im Wasser nur äusserst langsam löslich ist, und welche erhalten wird, wenn man Eisenpulver längere Zeit mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure kocht. Wie ich später fand, ist schon von Loczka¹⁾ gezeigt worden, dass dasselbe krystallisirte Ferrisulfat nicht nur aus metallischem Eisen, sondern auch aus Ferroverbindungen und aus Schwefelkies gebildet wird, wenn dieselben mit concentrirter Schwefelsäure gekocht werden, während Ferriverbindungen unter den gleichen Umständen pulverförmiges Ferrisulfat geben. Loczka betrachtet daher auch Schwefelkies als Ferroverbindung:



Aber auch das wasserfreie, trüg lösliche Ferrisulfat giebt nur unter gewissen Umständen mit Natriumhydroxyd das fragliche, krystallinische Ferrihydroxyd. Wenn man z. B. das Sulfat erst mit Wasser oder Alkohol auswäscht, trocknet und dann mit Natronlauge von verschiedener Concentration, kalt oder warm, behandelt, bekommt man ein Gemisch von amorphem, mit mehr oder weniger grossen Mengen des krystallisirten Ferrihydroxyds, und dazu zeigen die Krystalle oft ein aufgeschwollenes Aussehen. Auch ausgewaschenes, aber nicht getrocknetes Sulfat verhält sich etwa ebenso. Nach mehreren vergeblichen Versuchen habe ich gefunden, dass es wesentlich ist, das nicht ausgewaschene Sulfat, in verdünnter Schwefelsäure aufgeschlämmt, in die Natronlauge zu bringen. Wahrscheinlich verhindern die Schwefelsäure-Ionen ein partielles Auflösen des Sulfats, sodass die Lauge nur mit festem Salz, und nicht mit einer Lösung derselben, in Berührung kommt. Folgendes Verfahren führt sicher zum Ziel:

¹⁾ Berg- u. Hüttenm. Zeitung 52, 209 [1893]. Nach Dammer's Handbuch 4, 764.

In einem Kolben von etwa 250 ccm werden 50 ccm Wasser mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. In die noch heisse Flüssigkeit werden 5 g Eisenpulver (*Ferrum reductum*) eingeführt. Nachdem die erste heftige Gasentwicklung nachgelassen hat, wird der Kolben in geneigter Stellung (wie bei einer Kjeldahl-Analyse) über einer kleinen Flamme erhitzt, bis das Wasser weggekocht ist. Dann wird so stark erhitzt, dass die Schwefelsäure gelinde kocht und sich Säuredämpfe in dem Kolbenbalse verdichten. Das Kochen muss so lange fortgesetzt werden, bis das Eisenpulver vollständig in ein schönes, schwach röthliches Krystallmehl von Ferrisulfat verwandelt worden ist, was nach ein bis zwei Tagen der Fall zu sein pflegt. Nach dem Erkalten wird die überschüssige Schwefelsäure so weit als möglich abgegossen. Die von concentrirter Schwefelsäure noch durchtränkte Krystallmasse wird dann, ohne ausgewaschen zu werden, in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und in concentrirte Natronlauge (etwa 100 ccm der Concentration 1:2) unter fleissigem Umrühren allmählich eingegossen. Es verwandelt sich dabei das Sulfat fast augenblicklich in ein schönes, fast kupferglänzendes Krystallmehl, das nach einigem Stehen mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Weil Natron theilweise sehr hartnäckig von den Krystallen zurückgehalten wird, kann man, nachdem das Krystallmehl einige Male mit Wasser decantirt worden ist, das Auswaschen am besten so fortsetzen, dass man nach jedem Zusatz von kochendem Wasser das Gemenge einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann decantirt, u. s. w., bis die alkalische Reaction des Waschwassers nur noch ganz minimal ist. Zuletzt wird bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet.

Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskope als sechs- oder acht-eckige Tafeln, je nach der Dicke von gelbbrauner bis rothbrauner Farbe. Weil das Sulfat dieselben Formen zeigte, schien es mir wahrscheinlich, dass die Krystalle des Hydroxyds, obgleich durchsichtig, nichts anderes als Pseudomorphosen nach dem Sulfate wären. Diese Vermuthung hat mir Hr. Helge Bäckström vom Mineralogischen Institute der Stockholmer Hochschule durch optische Untersuchung bestätigt. Er fand die Substanz isotrop, während das Sulfat anisotrop ist und nach Lo czka rhombische Formen zeigt.

Die Krystalle des Hydroxyds, welche sich durch einen schönen Metallglanz auszeichnen, sind indessen, wohl in Folge ihrer Pseudomorphosennatur, äusserst locker. Schon zwischen den Fingern kann man sie zu einem feinen Pulver von rein gelbbrauner Farbe zerreiben. Dieses Pulver hält sich wie Thon in Wasser sehr lange Zeit aufgeschlämmt.

Das spec. Gewicht der lufttrocknen Substanz wurde nach der Schwebemethode in Methylenjodid mittels Westphal's Waage zu

3.234 bei 15° gefunden. Es ist aber nicht unmöglich, dass während der Berührung der Substanz mit Methylenjodid im Vacuum ein Theil des, wie unten gezeigt wird, theilweise sehr locker gebundenen Wassers entfernt worden ist. Indessen schwimmt auch die exsiccatorrockne Substanz im Methylenjodid, hat also ein niedrigeres spec. Gewicht als 3.34.

Die Substanz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell in 20-procentiger Chlorwasserstoffsäure.

Analyse von drei verschiedenen Bereitungen:

I. 0.5010 g exsiccatorrockner Sbst. verloren beim Glühen 0.0572 g H_2O .

II. 0.5076 g exsiccatorrockner Sbst. hatten nach 2—3 Tagen an der Luft constantes Gewicht angenommen und dabei 0.0523 g H_2O aufgenommen. Bei 100—110° verlor die Substanz (gegen exsiccatorrockne) 0.0239 g, bei 150° 0.0088 g, bei 180° 0.0032 g, beim Glühen 0.0164 g H_2O ; nach 4 Tagen waren an der Luft wieder 0.0640 g H_2O aufgenommen.

III. 0.6387 g lufttrockner Substanz einer Bereitung, die besonders sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen worden war, gaben 0.0169 g SiO_2 , 0.4818 g Fe_2O_3 und 0.0180 g $NaCl$ (incl. merkbare Mengen von KCl). — 0.5557 g verloren beim Glühen 0.1150 g H_2O . — 0.2495 g verloren im Exsiccator 0.0285 g H_2O .

In Procenten der lufttrocknen Substanz:

	Fe_2O_3	Na_2O (incl. K_2O)	SiO_2	H_2O	Summe
II.	—	—	—	18.68	—
III.	75.44	1.49	2.64	20.69	100.26
Ber. $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$	81.60	—	—	18.40	—

In Procenten der exsiccatorrocknen Substanz:

$Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Ber. H_2O 10.13. Gef. H_2O I. 11.41, II. 10.31, III. 10.46.

Obgleich also der Wassergehalt der lufttrocknen Substanz sich demjenigen eines Dihydrates, $Fe_2O(OH)_4 (= Fe_2O_3 \cdot 2H_2O)$, nähert, muss es doch weiter untersucht werden, ob man es hier mit einem genau definirten Hydrate zu thun hat. Die leichte Wasserabgabe der lufttrocknen Substanz macht es wohl wahrscheinlicher, dass das im Exsiccator fortgehende Wasser in fester Lösung, wie z. B. in einigen der natürlichen Zeolithmineralien, zugegen ist. Das im Exsiccator abgegebene Wasser wird an der Luft bald wieder aufgenommen (siehe Analyse II).

Dagegen dürfte mit grösserer Wahrscheinlichkeit die exsiccatorrockne Substanz als ein Monohydrat, $FeO \cdot H (= Fe_2O_3 \cdot H_2O)$, betrachtet werden können. Der Wassergehalt der zwei letzten Bereitungen stimmt mit der Formel, so genau man es unter Berücksichtigung des Natrium- und Silicium-Gehaltes erwarten darf. Doch ist auch dieses Hydrat nicht sehr beständig. Es beginnt schon unter 100°, Wasser zu verlieren; bei 180° bleibt jedoch noch etwa $\frac{1}{4}$ des

Wassergehaltes zurück. Die bei 180° getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch, obgleich etwas weniger als die exsiccatorrockne.

Das geglühte, wasserfreie Eisenoxyd behält die Krystallform und den metallartigen Glanz des wasserhaltigen bei, nur ist die Farbe mehr rothbraun geworden. Unter dem Mikroskop zeigen sich die meisten Krystalle dunkelgrau gefärbt und sind nur wenig durchsichtig. Auch das wasserfreie Oxyd bildet also Pseudomorphosenkrystalle nach wasserfreiem Ferrisulfat. Es zeigte bei 15°, nach pyknometrischer Bestimmung, das spec. Gew. 5.06, was demjenigen des natürlichen Eisenglanzes (5.2 bis 5.3) sehr nahe kommt. Die Abweichung hängt offenbar von den oben genannten Verunreinigungen durch Natrium und Silicium ab.

Schon früher sind künstliche Pseudomorphosenkrystalle von Ferrihydroxyd erhalten worden. So beobachteten Brunck und Graebe¹⁾ an den Wänden eines gusseisernen Kessels, welche lange Zeit der Einwirkung von geschmolzenem Natron ausgesetzt waren, eine Masse von Krystallen, die nach Auswaschen mit heissem Wasser der Formel FeO.OH entsprachen. Nach van Bemmelen und Klobbie²⁾ sind Brunck und Graebe's Krystalle Pseudomorphosen nach Natriumferrit, Na.OFeO . Sie waren durchsichtig und von gelber bis gelbbrauner Farbe. van Bemmelen und Klobbie betrachten diese Pseudomorphosenkrystalle als wirkliches Monohydrat, obgleich es weit weniger beständig ist (es beginnt schon unter 100°, Wasser abzugeben und sich zu modificiren) als das natürliche, krystallisirte Monohydrat Göthit. Dagegen sollen die undurchsichtigen Pseudomorphosen, welche durch Einwirkung von Wasser auf Kaliumferrit (sowie auch auf gewisse Formen des Natriumferrits) entstehen, nicht aus Monohydrat, sondern aus amorphem, wasserhaltigem Ferrioxyd bestehen.

Von Brunck und Graebe's Monohydrat, das auch von van Bemmelen und Klobbie, und zwar aus Natriumferrit, dargestellt worden ist, unterscheidet sich das oben beschriebene Monohydrat dadurch, dass es 1. Pseudomorphosenkrystalle nach wasserfreiem Ferrisulfat bildet, und 2. dass es sowohl in exsiccatorrocknem Zustande wie auch nach dem Trocknen bei 100–180° stark hygroskopisch ist. Es lässt sich, wie noch hervorgehoben sei, leicht in beliebigen Mengen darstellen.

Ultuna bei Upsala, im Juni 1906.

¹⁾ Diese Berichte 13, 725 [1880].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 497 [1892].