

Ton getrocknet, diesen Glanz längere Zeit, indem sie kaum nach Ammoniak riechen.

0.4332 g Sbst.: 0.1331 g CdSO₄. — 0.3438 g Sbst.: 19.30 ccm $\frac{v}{10}$ -H₂SO₄,
— 0.4429 g Sbst.: 24.20 ccm $\frac{v}{10}$ H₂SO₄.

C₁₂H₆O₆S₂Cl₄Cd, 4NH₃, 2H₂O. Ber. Cd 16.82, NH₃ 9.83.

Gef. » 16.56, » 9.57, 9.35.

Zinksalz. Das Zinksalz wurde genau entsprechend dem Cadmiumsalz erhalten. Die Krystallisation beginnt etwas später und dauert etwas länger. Die Ausbeute betrug hier nur 2.3 g. Das Salz bildet Nadeln, die z. T. nicht frei ausgebildet sind, sondern von einem Krystallisationszentrum ausgehen.

0.5065 g Sbst.: 0.1542 g Zn(NH₃)PO₄. — 0.4575 g Sbst.: 27.0 ccm $\frac{v}{10}$ -H₂SO₄.

C₁₂H₆O₆S₂Cl₄Zn, 4NH₃, 2H₂O. Ber. Zn 10.49, NH₃ 10.91.

Gef. » 11.16, » 10.01.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

48. Oskar Baudisch: Zur Kenntnis der besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Ferrohydrat-Peroxydes: Reduktion von Alkalinitrat.

[Vorläufige Mitteilung.]

Eingegangen am 4. Dezember 1920.

An anderer Stelle¹⁾ wurde durch ausführliche experimentelle Tatsachen der Beweis erbracht, daß Ferrohydrat in neutraler oder schwach alkalischer Lösung nicht imstande ist, Nitrate zu Nitriten zu reduzieren, sondern daß diese altbekannte Reduktion lediglich der Mitwirkung von Sauerstoff zu verdanken ist²⁾. Die Frage, welche Rolle der im Wasser gelöste oder der vom gefällten Ferrohydrat nachträglich aus der Luft aufgenommene Sauerstoff spielt, ist bis heute eine Streitfrage geblieben.

Meine ursprüngliche Annahme, die Reduktion würde auf einer Peroxyd-Entladung beruhen, ähnlich wie Permanganat von Wasserstoffsuperoxyd reduziert wird, hat sich durch weitere Experimente nicht bestätigt. Von anderer Seite³⁾ wurde die Vermutung ausgesprochen, daß nur das in Wasser gelöste Ferrohydrat Nitrate reduziere und Sauerstoff die Löslichkeit desselben bedinge.

¹⁾ Bio. Z. 107, 1 [1920]; Inaug.-Dissertat. Paul Mayer, Techn. Hochschule, Zürich.

²⁾ Im experimentellen Teil dieser Abhandlung werden lediglich sauerstoff-freie Versuche bei Zimmertemperatur angeführt, die bisher noch fehlten.

³⁾ Privat-Mitteilung.

Abgesehen davon, daß die Löslichkeit des Ferrohydrats in Wasser sehr gering und in verdünntem Alkali praktisch Null ist, sprechen die experimentellen Ergebnisse absolut gegen die obige Annahme, was an einem Beispiel gezeigt werden soll:

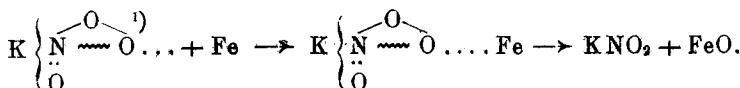
Fällt man in einer Salpeter- und Natronlauge-haltigen Lösung mit der berechneten Menge Ferrosulfat das Hydroxydul aus und bestimmt nach einmaligem Umschwenken des Kolbens das reduzierte Nitrat, so ergeben sich 25 %, reduziertes Nitrat (I.). Fällt man unter sonst gleichen Bedingungen, aber in Abwesenheit von Nitrat und gibt man sofort nach der Fällung den in wenig Wasser gelösten Salpeter hinzu und schwenkt hierauf wie oben wieder einmal den Kolbeninhalt um, so ergeben sich nur 13 % reduziertes Nitrat (II.). Öfters Wiederholung des Versuches ergab, daß in Anwesenheit von Salpeter immer doppelt oder dreifach so viel Nitrat reduziert wurde als in Abwesenheit, obwohl man die Salpeterlösung unmittelbar nach der Fällung des Fe(OH)_3 -Niederschlages unter Umschütteln hinzufügte, was nach den oben gegebenen Ausführungen der zweiten Versuchsanordnung entspricht.

Das Ferrohydrat im status nascendi (I.) wirkt somit viel stärker reduzierend, und zwar nicht in gelöster, sondern in fester Form. Das ergibt sich auch daraus, daß es auf die prozentuale Stärke der Reduktion keinen Einfluß ausübt, ob das reduzierte Nitrat sofort nach der Fällung, oder erst nach langem Stehen des Reduktionsgemisches bestimmt wird. Was anderes ist es natürlich, wenn man in das Ganze Luft oder Sauerstoff einleitet. In diesem Falle werden neue, noch unangegriffene Ferrohydrat-Moleküle oxydiert und somit auch neue Nitrat-Moleküle reduziert. Die ausführlichen experimentellen Belege zu dem hier Ausgeführten sind aus der Arbeit mit Paul Mayer¹⁾ zu ersehen.

Um zu beweisen, daß auch ein in Wasser unlöslicher Körper Salpeter bis zu Nitrit reduzieren kann, wurde folgender Versuch mit metallischem Eisen angesetzt. Man schüttelt eine sauerstoff-freie, neutrale Salpeterlösung im Vakuum mit ferrum reductum gut durch und prüft nach dem Absitzenlassen des Eisenpulvers die darüber stehende Flüssigkeit auf Nitrite. Alle Salpetrigsäure-Reaktionen sind stark positiv. Dieser Versuch beweist, daß metallisches Eisen Salpeter in der Kälte in Abwesenheit von Sauerstoff, also unter Bedingungen, bei welchen das Eisenpulver von Wasser nicht im geringsten angegriffen wird, oder mit anderen Worten naszierender Wasserstoff nicht in Frage kommt, glatt zu Nitrit reduziert.

Hier muß man füglich annehmen, daß das Eisen ein Nitrat-Sauerstoffatom, höchstwahrscheinlich unter primärer lockerer Bindung, glatt abspaltet, was im Schema folgendermaßen aussieht:

¹⁾ I. c.



Würde auch das Eisenatom im Ferrohydrat-Molekül das »Nitrat-Sauerstoffatom« koordinativ binden, wie es zweifellos beim metallischen Eisen der Fall ist, dann müßte füglich Ferrohydrat Alkalinitrat reduzieren, was es aber bekanntlich nicht tut.

Es schließt sich hier sofort die Frage an: Warum verhält sich Ferrohydrat-Peroxyd in seiner Reduktionskraft gegenüber Salpeter wie metallisches Eisen, während Ferrohydrat selbst eine Ausnahmestellung einnimmt?

Bevor ich die Frage chemisch näher beleuchte, möchte ich auf darauf bezügliche physikalische Zusammenhänge aufmerksam machen: Sowohl metallisches Eisen als auch Ferrohydrat-Peroxyd zeigen stark magnetische Eigenschaften, während Ferrohydrat und auch Ferrihydrat fast unmagnetisch sind.

Leitet man — nach S. Hilpert¹⁾ — in eine Fällung von Ferrohydrat Luft oder Sauerstoff, so steigen die magnetischen Eigenschaften des Niederschlages in hohem Maße.

Nach A. Quartaroli²⁾ entstehen aus fast unmagnetischem Ferrohydrat durch Luft-Oxydation gemischte Ferro-ferrí-oxyde, die eine außerordentlich hohe, fast hundertmal größere Susceptibilität besitzen als selbst die Ferrisalze. Die magnetische Susceptibilität des Fe_3O_4 nähert sich der des Metalles.

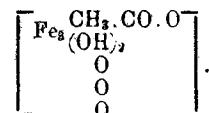
Zwischen den physikalischen Eigenschaften des metallischen Eisens und des Ferrohydrat-Peroxydes bestehen somit auffallende Zusammenhänge, und es ist die Frage überaus bedeutungsvoll, ob man damit auch die chemischen Eigenschaften dieser Stoffe in Verbindung bringen kann. Im Folgenden werden die besonderen Eigenschaften des Ferrohydrat-Peroxydes näher beleuchtet werden: Wir wissen, daß Ferrohydrat und Ferrosalze überhaupt durch die lockere Bindung von Sauerstoff-Molekülen (Autoxydation) die Eigenschaft erhalten, noch unveränderte Ferrohydrat-Moleküle koordinativ zu binden und mehrkernige Eisensalze zu bilden⁴⁾. Die koordinative Bindung erfolgt nach Werner nicht von Eisen zu Eisen, sondern es binden sich

¹⁾ Über diese Nitrat-Formel siehe: O. Baudisch, B. 49, 1176 [1916].

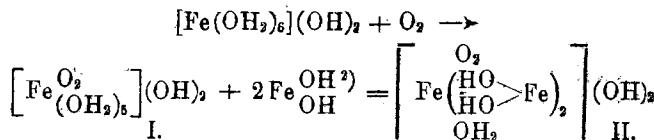
²⁾ B. 42, 2248 [1909]. ³⁾ C. 1917, I 729.

⁴⁾ So bildet sich z. B. durch Einleiten von Luft in einer Ferroacetat-Lösung ein Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

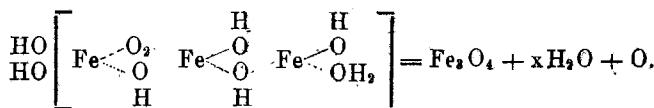
Scheurer-Kestner, J. 1868, 258. — Weinland und Gußmann, Z. a. Ch. 66, 157 [1910].



Nebenvalenzen der Hydroxylsauerstoff-Atome der Ferrohydrat-Moleküle an den zentralen Eisenkern des Ferrohydrat-Peroxydes. Es können sich aber auch Eisenatome durch ein Peroxyd-Sauerstoffmolekülketten, wie das beim Kobalt durch die A. Wernerschen Untersuchungen¹⁾ klar gelegt worden ist. Die Vorgänge bei der Autoxydation von Ferrohydrat und die Bildung von stark magnetischem $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{xH}_2\text{O}$ möchte ich im Schema folgendermaßen darstellen:



oder wenn wir die Formel II näher ausführen



Aus dieser graphischen Darstellung lässt sich ersehen, daß aus Ferrohydrat durch Aufnahme von Sauerstoff ein energiereiches Peroxyd (I.) entsteht, dessen Eisenkern, wie die Erfahrung lehrt, die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff-Nebenvalenzen anderer, gleichzeitig anwesender Körper zu aktivieren und locker zu binden.

Als logische Folgerung und Analogieschluß ergibt sich daraus, daß Ferrohydrat-Peroxyd auch befähigt ist, die Nebenvalenzen des Nitrat-Sauerstoffatoms an sich zu ziehen und infolge dieser primären lockeren Bindung imstande ist, ein Atom Sauerstoff aus Salpeter abzuspalten. In diesem Lichte aber erscheint die Reduktion von Nitrat zu Nitrit mit Ferrohydrat-Peroxyd als ein Parallelvorgang der Reduktion von Nitrat mit metallischem Eisen.

Es wäre zweifellos von besonderem Interesse, den Zusammenhang zwischen den magnetischen Eigenschaften des Ferrohydrat-Peroxydes und seiner stärkeren chemischen Affinität gegenüber Nitrat- und Hydroxyl-Sauerstoff, im Vergleich zu dem unmagnetischen Ferrohydrat, welches diese Eigenschaften nicht besitzt, näher zu untersuchen.

Anschließend sollen noch die oxydative Eigenschaften des Ferrohydrat-Peroxydes gegenüber organischen Substanzen besprochen werden.

¹⁾ A. 375, 15 [1910].

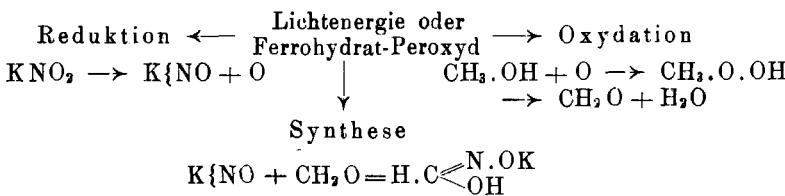
²⁾ Die beiden $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Moleküle werden der Übersicht halber ohne Aquo-Moleküle geschrieben.

Ferrohydrat-Peroxyd oxydiert, wie ich fand, Alkohole zu Aldehyden, ferner werden Zucker und Stärke oxydativ abgebaut. Es verhält sich in dieser Beziehung wie Lichtenergie für sich oder in Gegenwart von Spuren Eisen. Da Ferrohydrat-Peroxyd Salpeter schließlich bis zu Ammoniak reduziert, so war die Vermutung naheliegend, daß man mit dem Ferrohydrat-Peroxyd in ein und derselben Lösung Reduktion und Oxydation vereinigen könnte. Das ist nun in der Tat der Fall.

Außerdem treten noch die labilen Zwischenprodukte der Oxydation und Reduktion unter Bildung neuer C- und N-haltiger organischer Verbindungen zusammen. Beides wird an einem Beispiel demonstriert werden: Versetzt man eine Eisensulfat- und Methylalkohol-haltige, wäßrige Nitrit-Lösung mit überschüssigem Natriumbicarbonat und schüttelt mit Luft, so bildet sich in dem Gemisch Formaldoxim neben Spuren Nitro-methan.

Die Entstehung dieser Verbindungen ist in der gleichen Weise zu erklären, wie die Bildung von Formhydroxamsäure aus Salpeter und wäßrigem Methylalkohol durch den Einfluß von Lichtenergie^{1).}

Aus Alkalinitrit bildet sich durch Sauerstoff-Abspaltung Stickstoffssäure NO_3H , die nun in statu nascendi mit dem aus Methylalkohol im Licht oder durch Einwirkung von Ferrohydrat-Peroxyd entstandenen Formaldehyd reagiert. Die entstandene Formhydroxamsäure wird hierauf zum Teil zu Formaldoxim reduziert, welches aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation entfernt und identifiziert werden kann. Das Reaktionsschema ist kurz folgendes:



Die verschiedenen Lichtumlagerungen von Nitromethan, Formhydroxamsäure und von aliphatischen Aldoximen sind früher ausführlich beschrieben worden^{1).}

Die hier kurz angedeutete neue Methode der Einführung von Stickstoff in kohlenstoffhaltige Verbindungen mit Hilfe von Ferrohydrat-Peroxyd an Stelle von Lichtenergie, ist zweifellos vielseitiger Anwendung fähig und wird später weiter verfolgt werden.

¹⁾ B. 44, 1009 ff. [1911].

Versuche.

1. Versuche mit Alkalinitraten und Alkalinitritten in Gegenwart von Ferrohydroxyd bei Zimmertemperatur.

Um bei Zimmertemperatur vollkommen sauerstoff-frei arbeiten zu können, wurde der folgende einfache Apparat benutzt: Ein Jenaer Rundkolben von ca. 2 l Inhalt erhielt in der Halöffnung einen langen Schliff, in welchen ein ebenfalls geschliffener Glasaufsatz mit daran geschmolzenem Hahnrohr gut einpaßt. Bei Gebrauch wird der Kolben über $\frac{3}{4}$ seines Volumens mit destilliertem Wasser gefüllt, in welchem man zuvor die auf Ferrosulfat berechnete Menge Alkalihydroxyd oder Soda und eine bestimmte Menge Nitrat auflöste.

Auf der Lösung läßt man ein Reagensglas schwimmen, welches das fein pulverisierte Ferrosulfat enthält. Man kocht hierauf bei offenem Kölben $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Wasservolumens ab, schließt hierauf mit dem Aufsatz bei offenem Hahn und kocht noch ca. 10 Min. Nach dieser Zeit löscht man den Brenner und schließt den Hahn noch während des Kochens. Nach dem vollständigen Erkalten des Inhalts wird der Kolben umgekehrt und dadurch das Ferrosulfat in Lösung gebracht. Es schied sich sofort ein vollständig weißer Niederschlag ab, der im Falle des Nitrat-Versuches auch bei stundenlangem Schütteln unverändert weiß blieb, wodurch man augenscheinlich sehen kann, daß Alkalinitrate Ferrohydroxyd nicht im geringsten verändern. Das Filtrat vom Ferrohydroxyd-Niederschlag enthält auch weder salpetrige Säure noch Ammoniak. Arbeitet man ganz gleich, aber in Gegenwart von Alkalinitrit an Stelle von Nitrat, so tritt sehr rasch Verfärbung des anfangs weißen Ferrohydrats in ein Dunkelblau-grün auf.

Ohne Zweifel addiert sich das Alkalinitrit-Molekül mit seinem ungesättigten Stickstoffatom primär in innerer Sphäre um den zentralen Eisenkern des Ferrohydrats und bildet sekundär Ferronitrit. Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Komplexverbindung relativ beständig, denn man kann selbst nach Schütteln und stundenlangem Stehen in der darüberstehenden Flüssigkeit höchstens Spuren von Ammoniak nachweisen.

2. Versuche mit Alkalinitraten und Ferrum reductum in Abwesenheit von Sauerstoff.

Man kocht in dem erwähnten Apparat eine verdünnt-wäßrige Alkalinitrat-Lösung (5 g NaNO₃ in 1 l H₂O) aus, während man gleichzeitig 25 g Ferrum reductum im oben erwähnten schwimmenden Reagensgläschen hat.

Man schließt den Kolben wieder während des Kochens und bringt das Eisen erst nach dem vollständigen Erkalten des Inhalts durch Umkehren in Berührung. Durch kräftiges Schütteln mit der Hand wird das Eisenpulver in möglichst innigen Kontakt mit der Alkalinitrat-Lösung gebracht.

Das Filtrat vom Eisen gibt mit Indol eine tiefe Rotfärbung nach dem Ansäuern. Die Eisen-Rhodan-Reaktion ist nur äußerst schwach.

Durch diesen Versuch wird bewiesen, daß Eisenpulver auch in praktisch vollkommener Abwesenheit von Sauerstoff Alkalinitrat zu Nitrit reduziert. Ammonjak war in der Lösung nicht nachweisbar.

3. Synthese von Formaldoxim aus Alkalinitrit und Methylalkohol in Gegenwart von Ferrobicarbonat.

Man löst 100 g Ferrosulfat in ca. 1 l Wasser (Lösung A) und 200 g Natriumbicarbonat + 10 g Natriumnitrit in ebenfalls 1 l Wasser und fügt noch 50 ccm Methylalkohol hinzu (Lösung B). Man gießt hierauf in einem 5 l-Rundkolben Lösung A in Lösung B und schüttelt das Ganze kräftig mit der Hand. Das ausfallende grauweiße Ferrobicarbonat wird allmählich durch Sauerstoffabsorption grünlich gefärbt und geht nach stundenlangem Stehen vollkommen in rotbraunes Ferrihydrat über.

Man destilliert den Inhalt des Kolbens und prüft die Destillate: Mit den ersten Tropfen gehen neben Wasser Methylalkohol, Formaldehyd und Spuren NO über. Die bekannten Reaktionen auf diese Verbindungen sind bald negativ, und es geht mit dem Destillationswasser für längere Zeit nur Formaldoxim über, welches durch die folgenden typischen Reaktionen nachgewiesen wurde:

1. Fügt man zu dem klaren, wasserhellen Destillat Eisenchlorid, so tritt anfangs keine sichtbare Reaktion auf. Allmählich färbt sich die Flüssigkeit tief violettrot. Das ist die typische Färbung des formhydroxamsauren Eisens, welches sich durch Oxydation aus der komplexen Eisenverbindung des Formaldoxims beim Stehen an der Luft (im Dunkeln) bildet.

2. Das Destillat gibt fernér typisch die von mir gefundene Reaktion mit Alkali und Indol. Erwärmt man nun ein paar Kubikzentimeter des Destillats mit verd. Natronlauge in Gegenwart von Indol und säuert nach dem Erkalten an, so tritt eine vorübergehende schwache Rotfärbung auf, und erst nach längerem Stehen bildet sich eine weiße Trübung.

3. Mit Fehlingscher Lösung tritt beim Erwärmen eine Reduktion unter Bildung einer grün gefärbten Trübung ein.

4. Mit Pepton und konz. HCl in Gegenwart von geringen Mengen Eisenchlorid erhält man beim Kochen als Folge abgespaltenen Formaldehyds die typische Violettfärbung.

Alle Reaktionen wurden zum Vergleich mit einer sehr verdünnten wässrigen Formaldoxim-Lösung ausgeführt.

Destilliert man das erwähnte Reaktionsgemisch 1 Stde. lang, so geht hierauf mit dem wäßrigen Destillat eine geringe Menge Nitromethan über, welches durch die typische Reaktion mit Indol und durch die Konowalowsche Eisenreaktion nachgewiesen wurde. Das klare Destillat wird jetzt auf Zusatz von Alkali und Indol und darauf folgendes Ansäuern zuerst gelbgrün gefärbt, welche Farbe aber ganz rasch in ein intensives Rot umschlägt. Die Eisenreaktion ist nicht mehr violettrot, sondern braunrot.

49. Oskar Baudisch: Über die Beeinflussung von sogenannten Austausch- oder Verdrängungs Reaktionen durch Lichtenergie: Reduktion von Alkalinitrit.

(Eingegangen am 4. Dezember 1920.)

Ich habe früher nachgewiesen¹⁾, daß man Nitrat- von Nitrit-Stickstoff mittels komplexer Eisensalze quantitativ trennen kann. Th. Pfeiffer und W. Simmerbacher²⁾ haben auf Grund meiner Angaben eine Bestimmungsmethode des Nitrit- und Nitrat-Stickstoffs neben anderen Stickstoff-Verbindungen ausgearbeitet. Das Wesen der Reduktion und Trennung besteht nach meiner Auffassung darin, daß das ungesättigte, dreiwertige Stickstoffatom des Alkalinitrits sich mit seinen Nebenvalenzen an den zentralen Eisenkern des jeweiligen Komplexsalzes locker bindet und hierauf unter NO-Bildung zerfällt, während dem gesättigten Nitrat-Stickstoff das Vermögen der koordinativen Bindung nicht zukommt. In den früheren Abhandlungen ist ausführlich beschrieben worden, auf welchem Wege sich die prinzipiell neue Anschauung entwickelt hat, nämlich daß das komplex gebundene Eisen Alkalinitrit-Moleküle primär in innerer Sphäre locker bindet, worauf sekundär ein Zerfall des Nitrits erfolgt.

Ich habe ferner gezeigt, daß es sich dabei um typische Komplexsalz-Reaktionen handelt, die ich ganz allgemein als Austausch- oder Verdrängungs-Reaktionen bezeichnet habe. Zum näheren Verständnis wird hier an das Beispiel der Reduktion von Alkalinitrit mit Ferrocyanikalium und Sauerstoff erinnert, dessen Reaktionsverlauf kurz beschrieben folgender ist: Durch Sauerstoff wird in der Wärme ein Cyanrest aus der inneren Sphäre verdrängt, worauf ein Alkalinitrit-Molekül an dessen Stelle tritt. Das Nitrit zerfällt hierauf, und das zunächst an Eisen gebundene Spaltungspro-

¹⁾ B. 50, 652 ff. [1917].

²⁾ L. V.-St. 1919, 65.