

397. E. Wedekind und W. Albrecht:

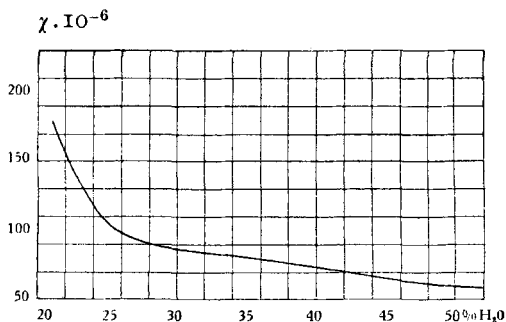
Die magnetische Kennzeichnung von Eisenoxydhydraten. (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule, Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 19. August 1927.)

Vor einiger Zeit haben wir mitgeteilt¹⁾, daß bei der magnetischen Kennzeichnung von Eisenoxydhydraten folgende Regelmäßigkeiten zutage treten: 1. Die Oxydhydrate sind immer stärker magnetisch als die wasser-freien Oxyde (Regel von Wedekind und Hausknecht); 2. diese Oxydhydrate zeigen Suszeptibilitäten, welche mit steigendem Wasser-Gehalt abnehmen; 3. die magnetischen Zahlenwerte stehen insofern mit den Darstellungsmethoden in Zusammenhang, als lediglich diejenigen Arbeitsweisen zu spezifischen und reproduzierbaren Werten führen, welche nicht zu den gewöhnlichen Fällungsmethoden (mit Ammoniak, Natronlauge usw.) gehören²⁾.

Die inzwischen fortgeführten Versuche haben nun zu weiteren Erkenntnissen geführt, über die nachstehend kurz berichtet werden soll. Eingehend haben wir uns zunächst mit dem Verhalten der nach den gewöhnlichen Fällungsmethoden erhältlichen Oxydhydrate beschäftigt, hauptsächlich mit dem Ziel, ein stöchiometrisch zusammengesetztes Hydroxyd als vermutlichen Träger der gegenüber dem wasser-freien Oxyd erhöhten Magnetisierbarkeit zu fassen. In unserer ersten Mitteilung haben wir bereits eine Tabelle veröffentlicht, aus welcher die Zunahme der Suszeptibilität mit abnehmenden Wasser-Gehalt deutlich hervorgeht. Aus der nebenstehenden graphischen Darstellung der inzwischen vervollständigten Zahlenwerte läßt sich über die Existenz eines stabilen Oxydes von der Formel $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nichts Bestimmtes entnehmen; denn bei dem der Verbindung $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entsprechendem Wasser-Gehalt (24.7%) ist lediglich eine Richtungsänderung der Kurve festzustellen. Wir versuchten nun zu ermitteln, bis zu welcher Höhe der Magnetismus bei weiterer Wasser-Abnahme steigen würde, und ob ein Maximum der Magnetisierbarkeit eintritt. Aus der Kurve ist ersichtlich, daß dasselbe unter 22% Wasser-Gehalt



¹⁾ vergl. B. 59, 1726 ff. [1926].

²⁾ Auf die seinerzeit in der vierten Regelmäßigkeit angeführten Beobachtungen soll erst später an der Hand neuer Versuche eingegangen werden.

liegen müßte. Alle Versuche, Präparate unter 22% Wasser durch längere Dauer der Aceton-Trocknung und durch Erhöhung der Versuchs-Temperatur bis auf 45° zu gewinnen, waren indessen vergeblich. Wir beschränkten uns deshalb auf die bekannte Methode der Dehydratisierung unter Wasser bei 100°. Die Versuche wurden sowohl im geschlossenen Rohr nach dem Vorgange von J. Böhm³⁾ als auch im offenen Gefäß am Rückflußkühler ausgeführt.

Die erste Versuchsreihe mit Präparaten, die in geschlossenen Röhren in Zeitabschnitten von 30 Min. bis 200 Stdn. erhitzt wurden, bestätigten unsere Erwartung, daß der Magnetismus mit abnehmendem Wasser-Gehalt nur bis zu einem bestimmten Wasser-Gehalt ansteigt, und von da ab bis nahe an die Suszeptibilität des wasser-freien Oxydes ($\chi = +21 \times 10^{-6}$) abzufallen. Stellt man die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit vom Wasser-Gehalt wiederum graphisch dar, so ergibt sich aus verschiedenen Versuchsreihen, daß das Maximum der Suszeptibilität bei einem Wasser-Gehalt von 14—15% liegt; das Maximum der Magnetisierbarkeit ist aber in unabhängigen Versuchsreihen — unter scheinbar gleichen Bedingungen — Schwankungen unterworfen, deren Ursache einstweilen noch nicht geklärt werden konnte. In der zweiten Versuchsreihe (Erwärmen im offenen Gefäß am Rückflußkühler) zeigte sich grundsätzlich dasselbe, d. h. Ansteigen der Suszeptibilität bis zu einem Maximum, und darauf ein Fallen der Magnetisierbarkeit; der Unterschied bestand lediglich darin, daß das Maximum nicht mehr bei 14—15%, sondern zwischen 10 und 11% Wasser-Gehalt lag. Außerdem fiel die Suszeptibilität viel langsamer ab, als bei den Versuchen im geschlossenen Rohr. Letztere führten zu einem höchsten Wert von $\chi = 286 \times 10^{-6}$ und einem Minimum (im Abfall) von $\chi = 70 \times 10^{-6}$ bei einem Wasser-Gehalt von 6.5%, während die Versuche im offenen Gefäß ein Maximum von $\chi = 420 \times 10^{-6}$ und ein Minimum⁴⁾ im Abfall von $\chi = 280 \times 10^{-6}$ bei einem Wasser-Gehalt von 3.2% ergaben. Die Endwerte wurden in beiden Versuchsreihen nach derselben Zeit (ca. 200 Stdn.) erreicht.

Diese Feststellungen lassen einstweilen nur den Schluß zu, daß mindestens ein stöchiometrisch zusammengesetztes Oxydhydrat für die hohe Magnetisierbarkeit dieser Hydrate verantwortlich zu machen ist; leider lassen sich aber keine bestimmten Aussagen darüber machen, welches Oxydhydrat der eigentliche Träger der erhöhten Suszeptibilität ist bzw. ob nicht etwa Gemische mehrerer Hydroxyde von verschiedener Magnetisierbarkeit vorhanden sind. Der graphisch dargestellte Verlauf⁵⁾ der ersten Versuchsreihe im geschlossenen Rohr ließ uns zunächst die Existenz eines magnetischen Oxydhydrates von der summarischen Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ vermuten; diese Ergebnisse ließen sich indessen, wie schon oben angedeutet, nicht vollständig reproduzieren, da das Maximum der Suszeptibilität zwar stets ungefähr bei demselben Wasser-Gehalt gefunden wurde, sein Zahlenwert aber Schwankungen außerhalb der Versuchsfehler zeigte. Auch die Versuche im offenen Gefäß⁵⁾ lassen keine eindeutigen Schlüsse zu. Die Ursachen für die aufgetretenen Schwierigkeiten dürften zum größten Teil in der von uns gewählten Arbeitsmethode, zu bestimmten Hydraten mit einem unter 22%

³⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 103 [1923].

⁴⁾ Zweifellos wäre auch dieser Wert bei längerer Ausdehnung der Versuche weiter gesunken; dieselben mußten aber aus äußeren Gründen abgebrochen werden. Die weitere Entwässerung unterhalb 3% Wasser-Gehalt geht erfahrungsgemäß äußerst langsam vor sich.

⁵⁾ vergl. das Diagramm in der Inaugural-Dissertation von W. Albrecht: „Magnetochemische Untersuchungen mit besonderer Berücksichtigung der Eisen(III)-oxyde und Eisen(III)-oxydhydrate“, Elberfeld 1925, Druck von Friedr. Müller Söhne A.-G., S. 16.

liegenden Wasser-Gehalt zu gelangen, liegen, denn durch die dauernde Zufuhr von Wärme werden die schon bei Zimmer-Temperatur bemerkbar werdenden Alterungs-Erscheinungen beschleunigt, welche zweifellos nicht nur auf Dehydratisierungs-Vorgänge zurückzuführen sind, sondern auch auf physikalische Zustands-Änderungen (Veränderung der Teilchengröße, Krystallinwerden der amorphen Grundmasse u. dergl.).

Wir haben uns davon überzeugt, daß tatsächlich bereits bei Zimmer-Temperatur Alterungs-Phänomene auftreten, welche mit einem Ansteigen der Suszeptibilität verbunden sind. Diese natürliche Alterung geht, wie nicht anders zu erwarten ist, sehr langsam vor sich; so ist die Suszeptibilität eines Präparates, das im März 1925 in der üblichen Weise dargestellt und dann von Zeit zu Zeit wieder gemessen wurde, allmählich gestiegen, und zwar in 10 Monaten um rund 50% des Anfangswertes, aber bis Anfang 1926 über einen Wert von $\chi = +150 \times 10^{-6}$ nicht hinausgekommen. Auch bei der natürlichen Alterung unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur konnten wir eine zeitliche Erhöhung der Suszeptibilität feststellen. Die mit der Zeit auftretenden Zustands-Änderungen machen sich auch dadurch bemerkbar, daß das amorphe Ausgangsmaterial allmählich krystallin wird. Schon J. Böhm (a. a. O.) zeigte, daß die sehr schwachen Interferenzringe, die nach kurzem Erwärmen des frisch gefällten Eisenoxydhydrates auftreten, beim künstlichen Altern erheblich zunehmen, um nachher wieder zu verschwinden und den Interferenzen des Eisen(III)-oxydes Platz zu machen. Böhm führt diese Erscheinung auf verhältnismäßig geringe Spuren von Verunreinigungen durch ein „basisches Chlorid“ zurück. Es ist bei dieser Annahme aber nicht einzusehen, warum dieses „basische Chlorid“ anfangs beim Altern zunimmt, um nachher bei längerer Dauer ganz zu verschwinden. Böhm begründet das Vorhandensein eines basischen Chlorides durch das Vorhandensein der erwähnten Interferenzen in einem 20 Jahre alten Sol. Wenn dieses basische Chlorid ein Oxychlorid von bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung sein sollte, so wäre dazu anzuführen, daß wir inzwischen die Suszeptibilität des von Rousseau⁷⁾ zuerst dargestellten, schön krystallisierenden Eisenoxychlorides, FeOCl , messen konnten. Es hat eine geringe Magnetisierbarkeit ($\chi = +35 \times 10^{-6}$), kann also nicht der Träger des erhöhten Magnetismus in den gefällten Eisenoxydhydraten sein, ganz abgesehen davon, daß unser Ausgangsmaterial völlig chlor-frei ist.

Unter diesen Umständen hielten wir es für angebracht, unsere eigenen Präparate einer systematischen Röntgen-Untersuchung zu unterwerfen. Dieselbe wurde in sehr entgegenkommender Weise durch freundliche Vermittlung von Hrn. Prof. Dr. W. Biltz von Hrn. Dr. K. Meisel im Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule in Hannover ausgeführt, dem wir auch an dieser Stelle recht herzlich danken möchten.

Die Untersuchungen wurden mit Chrom-K-Strahlung vorgenommen. Auch unser Ausgangsmaterial zeigte keine Linien, war also amorph. Bei den künstlich gealterten Präparaten (sowohl im geschlossenen Rohr als auch im offenen Gefäß) bilden sich allmählich schwache Interferenzlinien aus. Diese

⁶⁾ Die oben bereits angedeuteten Abweichungen gegenüber den Versuchen in geschlossenen Rohren sind auffällig, da stets dafür gesorgt wurde, daß in diesen kein Druck herrschte.

⁷⁾ vergl. Stirnemann: „Das System Eisenchlorid/Wasser bei höherer Temperatur“. Neues Jahrb. Mineralog., Abt. A, Beilage-Band 52, 334 [1925], 53, 59 [1926].

werden nach mehrstündigem Altern immer deutlicher und zeigen das Interferenzbild des wasser-freien Oxydes. Allerdings sind die Interferenzlinien auf bestimmte Art verändert, und zwar sind bei der Alterung im geschlossenen Rohr einige Linien des Oxydbildes aufgespalten, während bei der Alterung im offenen Gefäß gewisse Linien gegen die entsprechenden des Oxydbildes verschoben sind⁸⁾. Inwieweit diese Beobachtungen mit unseren Aufgaben zusammenhängen, wird vielleicht die rechnerische Auswertung der vorliegenden Röntgen-Spektrogramme zeigen. Übrigens gibt das durch Glühen aus unseren Oxydhydraten gewonnene Oxyd die normalen Interferenzen des Eisen-(III)-oxydes⁹⁾.

Da es uns von Bedeutung erschien, auf anderem Wege hergestellte Oxydhydrate magnetisch und röntgenspektroskopisch zu kennzeichnen, so haben wir zunächst das reversible Oxydhydrat untersucht, daß man durch Ultrafiltrieren einer möglichst weitgehend dialysierten kolloidalen Eisenoxydhydrat-Lösung (aus Eisen(III)-chlorid) und nachfolgende Trocknung mit Aceton und Äther gewinnen kann. Dieses Präparat zeigte unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen einen Wasser-Gehalt von 22.3 % und eine Suszeptibilität von $\chi = +32.5 \times 10^{-6}$; es sieht braun aus. Die Röntgen-Untersuchung ergab sehr verwaschene Linien, die bisher einem bestimmten Hydroxyd-Typus nicht zugeordnet werden konnten. Aber gerade dieses Präparat zeigte keine wesentlich erhöhte Magnetisierbarkeit. Gefällte Oxydhydrate mit einem durchschnittlichen Wasser-Gehalt von 24–25 % haben durchschnittlich eine Suszeptibilität von $\chi = +100 \times 10^{-6}$. Da auch dieses Präparat nicht schwächer magnetisch ist als das wasser-freie Oxyd, so ist es wiederum als ein besonderes Hydrat gekennzeichnet.

Ferner haben wir ein Oxydhydrat gewonnen, das uns insofern von Wichtigkeit erschien, als es nach seiner Herstellungsweise keine anionischen Verunreinigungen (s. o.), die eventuell störend wirken können, enthält, denn dieses Präparat wurde aus einer alkohol. Lösung von frisch filtriertem Eisenpentacarbonyl durch Zersetzung mit 30-proz. Hydroperoxyd-Lösung bei Zimmer-Temperatur hergestellt. Bei dieser Reaktion tritt spontane Erwärmung und mit steigender Temperatur fortschreitende Zersetzung des Hydroperoxydes auf. Eine vollständige Umsetzung ist schwer zu erreichen, da mit zunehmender Verdünnung der alkohol. Lösung durch die wäßrige Hydroperoxyd-Lösung sich immer mehr Eisencarbonyl abscheidet und der Reaktion entzogen wird. Das entstehende, ziemlich disperse Oxydhydrat muß auf dem Ultrafilter filtriert werden. Der Filter-Rückstand wird zuerst mit Alkohol zur Entfernung des anhaftenden Eisencarbonyls und schließlich mit Wasser gewaschen. Luft-trocken hatte das Präparat einen Wasser-Gehalt von 31.6 % und eine Suszeptibilität von $\chi = +46 \times 10^{-6}$, während es aceton-trocken nur noch 22.4 % Wasser hatte bei einer Magnetisierbarkeit von $\chi = +56 \times 10^{-6}$. Das aceton-trockne Präparat hat also denselben Wasser-Gehalt wie das aus kolloidalem Eisenhydroxyd ultrafiltrierte Oxydhydrat und wie ein auf die übliche Arbeit gefälltes Oxydhydrat. Dadurch ist ein unmittelbarer Vergleich der Magnetisierungszahlen möglich. Das letztgenannte Präparat hatte seinerzeit eine spez. Suszeptibilität von

⁸⁾ Von Interesse ist, daß Forster (Physikal. Ztschr. **28**, 915 [1927]) bei gealtertem SnO_2 -Hydrat ähnliche Erscheinungen beobachtet hat.

⁹⁾ vergl. J. Böhm, loc. cit.

$\chi = +150 \times 10^{-6}$ ergeben, gegenüber $\chi = +32.5 \times 10^{-6}$ für das ultrafiltrierte Eisenhydroxyd-Sol und $\chi = +56 \times 10^{-6}$ für das Oxydhydrat aus Eisencarbonyl. Magnetisch zeigen sich also deutliche Unterschiede für die auf verschiedenem Wege hergestellten Hydrate von gleichem Wasser-Gehalt.

Endlich haben wir noch Präparate untersucht, die durch eine lokalisierte Reaktion¹⁰⁾ (also topochemisch im Sinne von Kohlschütter)¹¹⁾ hergestellt worden waren. Zu dem Zweck wurden wasser-freies Ferrisulfat bzw. Ferriammoniumsulfat in 35-proz. Ammoniak-Wasser eingetragen. Die entstandenen beiden Oxydhydrate wurden filtriert, gewaschen und mit Aceton getrocknet. Aus Ferrisulfat erhielten wir ein Hydrat mit 22.3% Wasser und der spez. Suszeptibilität von $\chi = +224 \times 10^{-6}$, während aus Ferriammoniumsulfat ein Präparat gewonnen wurde mit 23.5% Wasser und einer Suszeptibilität von $\chi = +100 \times 10^{-6}$. Die beiden Präparate zeigen also magnetisch ebenfalls Abweichungen gegenüber den gewöhnlich gefällten Oxydhydraten. Der Wasser-Gehalt des Präparates aus wasser-freiem Ferrisulfat ist praktisch gleich demjenigen der oben erwähnten drei Präparate; wir hätten demnach bisher vier Oxydhydrate von praktisch gleichem Wasser-Gehalt, die auf verschiedenem Wege dargestellt, verschiedene Magnetisierbarkeit besitzen.

Endlich sei noch der merkwürdigen Tatsache gedacht, daß es Eisenoxydhydrate gibt, deren Magnetisierbarkeit kleiner ist als diejenige des wasser-freien Oxydes, aber trotz des scheinbaren Widerspruches mit der Regel von Wedekind und Hausknecht nicht als wasser-haltige Eisenoxyde angesprochen werden dürfen; über diese sog. „inversen“ Eisenoxydhydrate¹²⁾ soll später in einer besonderen Mitteilung Näheres berichtet werden.

Wie man sieht, haben unsere bisherigen Ergebnisse nur dazu geführt, die schon vorhandene Mannigfaltigkeit der magnetisch gekennzeichneten Eisen(III)-oxydhydrate weiter zu erhöhen, ohne daß es uns gelungen wäre, die eigentlichen Träger der gegenüber dem wasser-freien Oxyd erhöhten Magnetisierbarkeit zu isolieren. Wir haben mit neuen Versuchen in anderer Richtung begonnen, von denen wir hoffen, daß sie uns dem gesteckten Ziele näher bringen.

398. M. Busch und Robert Knoll: Über Phenol-Alkylierung; Einführung von Diphenylmethyl.

[Aus d. Institut für angewandt. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. August 1927.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit¹⁾ einen kurzen Bericht über das Verhalten der Diphenyl-methylhalogenide gegenüber Phenolen gegeben; die ausführliche Veröffentlichung wurde zurückgestellt, bis die

¹⁰⁾ Die Anregung zu diesen Versuchen stammt von Hrn. Kollegen Kohlschütter in Bern.

¹¹⁾ entsprechend einer Angabe von Ephraim, B. 59, 1219 [1926].

¹²⁾ Diese Präparate verdanken wir der I.-G.-Farbenindustrie A.-G. in Uerdingen a. Rh., welche uns eine größere Zahl von technischen Eisen(III)-oxydhydraten und Eisen(III)-oxyden zur magnetischen Untersuchung übergab, deren Ergebnisse in dieser Abhandlung nicht mit aufgenommen wurden.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 35, 1145 [1925].