

## 42. Wilhelm Traube und Fritz Kuhbier: Über komplexe Ferriverbindungen mehrwertiger Alkohole<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1931.)

Komplexe Ferriverbindungen mehrwertiger Phenole sind bereits vor längerer Zeit von Weinland und seinen Mitarbeitern dargestellt worden. Darauf, daß auch aliphatische Polyhydroxylverbindungen zur Komplexbildung mit dreiwertigem Eisen befähigt sind, weist die Tatsache hin, daß, sobald eine derartige Verbindung einer Ferrisalz-Lösung zugefügt wird, beim Übersättigen der letzteren mit Alkali kein bleibender Niederschlag von Ferrihydroxyd ausfällt, sondern eine klare Lösung erhalten wird. Die helle Farbe der auf diese Weise entstehenden alkalischen Eisen(III)-Lösungen läßt erkennen, daß es sich hier nicht um kolloide Eisenlösungen handelt, sondern um Bildung von Ferrikomplexen. Die direkte Isolierung dieser letzteren in Gestalt von Alkalisalzen ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Wie wir gefunden haben, ist es aber in vielen Fällen möglich, derartige komplexe Eisenverbindungen sehr einfach als schwer lösliche Erdalkali-, insbesondere Bariumsalze, aus Lösungen abzuscheiden.

Versetzt man z. B. eine Lösung von Mannit (1 Mol.) in möglichst kohlensäure-freier, ca. 8 Mole Alkalihydroxyd enthaltender Alkalilauge mit wäßriger Ferrichlorid-Lösung (ca. 1 Mol.), so fällt aus der entstandenen bernsteingelben Lösung auf Zusatz von Bariumchlorid ein mikro-krystallinischer Niederschlag von Barium-Ferri-Mannit aus, der auf 1 Mol. Mannit je 1 Atom Eisen und Barium und außerdem Wasser enthält. Nach den Analysen-Ergebnissen kann man die bei 100° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung entweder  $\text{Ba}[\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8(\text{OH}) \cdot \text{O}_3\text{Fe}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ba}[\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2 \cdot \text{O}_2\text{Fe} \cdot \text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ba}[\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_3 \cdot \text{OFe}(\text{OH})_2]$  formulieren, je nachdem man die Annahme macht, daß das Ferrihydroxyd, unter Austritt von 1 bzw. 2 bzw. 3 Mol. Wasser, mit nur einem oder mit zwei oder mit drei Hydroxylgruppen des Mannits reagiert hat. In der vorliegenden Arbeit werden wir die von den 6-wertigen Alkoholen sich ableitenden Ferrikomplexverbindungen immer entsprechend der ersten Formulierung schreiben, ohne allerdings Beweise dafür beibringen zu können, daß das Eisen tatsächlich im Komplex 3-fach gebunden ist. Die von Alkoholen mit weniger als 6 Hydroxylgruppen sich ableitenden komplexen Ferriverbindungen sind komplizierter zusammengesetzt; in ihnen ist, wie aus ihrer Zusammensetzung hervorgeht, das Eisenhydroxyd offenbar nicht mit allen seinen Hydroxylgruppen in Reaktion getreten.

Versetzt man die alkalische Mannit-Lösung, nachdem man ihr Ferrichlorid zugefügt hat, mit Calciumchlorid an Stelle von Bariumchlorid, so bleibt sie klar. Erst beim Erwärmen scheidet sich der Calcium-Ferri-Mannit als schwach gelb gefärbter Niederschlag ab, der, wenn man die Flüssigkeit sich abkühlen läßt, wieder verschwindet, um bei abermaligem

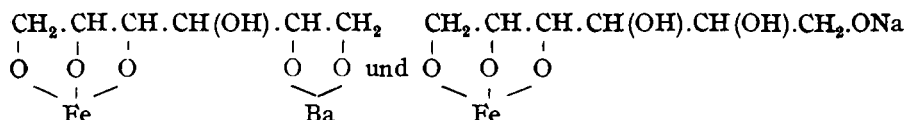
<sup>1)</sup> Die in Liebigs Annalen (486, 242) erschienene Arbeit von Wilhelm Franke: Über die Eisenkomplexe der Weinsäure veranlaßt uns, die obigen Versuche, die einen Teil einer uns seit längerer Zeit beschäftigenden Untersuchung über Metall-Komplexverbindungen aliphatischer Polyoxyverbindungen bilden, hier kurz zu veröffentlichen.



Prof. Dr. A. M. L. v. d. H. v. d. H. v. d. H.

Erhitzen erneut gefällt zu werden. Seine Zusammensetzung entspricht derjenigen der Bariumverbindung.

Setzt man den Barium-Ferri-Mannit mit der berechneten Menge Natriumsulfat oder Natriumbisulfat in konzentrierter wäßriger Lösung um, und vermischt man die vom Bariumsulfat getrennte Lösung mit Alkohol, so erhält man den Natrium-Ferri-Mannit als feinkristallinisches, gelbliches Pulver. Das Salz besitzt die Zusammensetzung  $\text{Na}[\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_2 \cdot \text{O}_3\text{Fe}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ; es entspricht in seiner Zusammensetzung also insofern nicht dem Bariumsalz, als es nicht, wie man nach der Zusammensetzung des letzteren erwarten sollte, zwei, sondern nur ein Atom Natrium enthält. Im Bariumsalz erscheint das Ferri-Mannit-Anion also zweiwertig, im Natriumsalz nur einwertig, und es liegt wohl am nächsten, die Salze vom Typus des Natriumsalzes als normale oder neutrale Salze zu bezeichnen, die Salze vom Typus des schwer löslichen Bariumsalzes aber als basische Salze. Die Bindungsverhältnisse in den beiden Salzreihen können durch die Formeln



veranschaulicht werden.

Die den oben beschriebenen Salzen des Ferri-Mannits entsprechenden Salze des Ferri-Sorbit sind gleichfalls unschwer zu erhalten. Doch ist zu bemerken, daß die mit Hilfe von Sorbit hergestellte alkalische Eisen(III)-Lösung auch durch Bariumchlorid in der Kälte nicht gefällt wird. Sowohl der Barium- wie der Calcium-Ferri-Sorbit scheiden sich erst beim Erhitzen der betreffenden Lösungen aus. In Gestalt eines schwer löslichen Bariumsalzes konnte u. a. auch die Ferrikomplexverbindung des Glycerins erhalten werden.

Über die Komplexverbindungen der mehrwertigen Alkohole und ähnlicher aliphatischer Polyoxyverbindungen mit andern Metallen werden wir später berichten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Barium-Ferri-Mannit.

Man fügte zu 770 ccm 4,5-proz. Natronlauge eine wäßrige Lösung von 14 g Bariumchlorid, erhitzte zum Sieden und filtrierte vom ausgeschiedenen Bariumcarbonat ab. In der noch heißen Flüssigkeit löste man sodann 18 g Mannit, erhitzte die Lösung wiederum zum Sieden und ließ zu ihr, während sie turbiert und gleichzeitig vor dem Zutritt der Luft möglichst geschützt, eine Lösung von 10 g Ferrichlorid in 300 ccm Wasser tropfen. Der hierbei ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt und mit 1-proz. Natronlauge und darauf mit Alkohol und schließlich Äther gewaschen. Die Oberfläche des an sich hellgelben Niederschlages nimmt hierbei — offenbar unter der Einwirkung der Luft-Kohlensäure — eine braune Färbung an. Man entfernt zweckmäßig diesen Teil des Niederschlages und trocknet letzteren sodann an kohlensäure-freier Luft auf Ton. Man erhält nach dieser Vorschrift den Barium-Ferri-Mannit in ca. 70-proz. Ausbeute.

Analyse der bei 100° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung. 0.2218 g Subst.: 0.1525 g  $\text{CO}_2$ , 0.0631 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3916 g Subst.: 0.2248 g  $\text{BaSO}_4$ .

0.0740 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 0.1080 g Sbst.: 0.0700 g  $\text{CO}_2$ , 0.0312 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0999 g Sbst.: 0.0566 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.0118 g Fe (titrim.).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{BaFe}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 17.72, H 3.22, Ba 33.50, Fe 13.74.  
Gef. „ 18.75, 17.68, „ 3.18, 3.23, „ 33.34, 33.78, „ 13.21, 12.01.

Analyse der luft-trocknen Verbindung. 0.1658 g Sbst.: 0.0973 g  $\text{CO}_2$ , 0.0621 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2908 g Sbst.: 0.1333 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.0478 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{BaFe}, 7\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 14.68, H 4.73, Ba 28.01, Fe 11.39.  
Gef. „ 16.00, „ 4.19, „ 26.95, „ 11.50.

Natrium-Ferri-Mannit: 5 g Barium-Ferri-Mannit wurden mit 4 ccm Wasser zu einem gleichförmigen Brei verrührt und dieser auf ca. 0° abgekühlt. Das so vorbereitete Bariumsalz wurde dann in 4 ccm einer 30-proz. Natriumbisulfat-Lösung möglichst schnell und gleichmäßig verteilt und die Mischung dann einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach erfolgter Umsetzung darf das Filtrat vom Bariumsulfat schwache Reaktion auf Sulfat-Ionen geben, während in Lösung übergegangenes Barium die weitere Verarbeitung stört. Aus der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit wurde durch Zusatz von zuerst 20 ccm Methyl- und darauf 15 ccm Äthylalkohol der Natrium-Ferri-Mannit als feiner gelblicher Niederschlag gefällt, der 3-mal mit Alkohol und dann je 1-mal mit Äther und Aceton ausgewaschen wurde. Ausbeute etwa 60% d. Th. Das Salz ist spielend leicht in Wasser löslich.

0.1905 g Sbst.: 0.1595 g  $\text{CO}_2$ , 0.0815 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3099 g Sbst.: 0.0749 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.0810 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NaFe}, 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 23.15, H 5.18, Na 7.39, Fe 17.96.  
Gef. „ 22.83, „ 4.78, „ 7.82, „ 18.28.

Calcium-Ferri-Mannit: 3.6 g Mannit wurden in 54 ccm 12-proz. Natronlauge gelöst, die Lösung auf 500 ccm verdünnt und mit 25 ccm 6.6-proz. Ferrichlorid-Lösung versetzt. Zu der Flüssigkeit fügte man darauf eine Auflösung von 4 g krystallisiertem Calciumchlorid und filtrierte von der danach auftretenden geringen Trübung ab. Erhitzte man nunmehr die Flüssigkeit zum Sieden, so trübte sie sich unter Abscheidung eines fast farblosen, zuerst voluminösen, dann sich rasch absetzenden Niederschlages, der sich gut absaugen ließ. Die Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit muß aus den oben angegebenen Gründen immer in der Hitze erfolgen. Den auf dem Filter befindlichen Niederschlag wäscht man mehrere Male mit heißem Wasser und darauf mit Alkohol und Äther aus und trocknet ihn auf Ton an kohlenensäure-freier Luft. Die Verbindung ist nur sehr wenig in Wasser löslich. Sie enthält, wie die Analysen zeigen, immer etwas Calciumcarbonat als Verunreinigung.

Analyse des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes. 0.2275 g Sbst.: 0.2059 g  $\text{CO}_2$ . — 0.3424 g Sbst.: 0.0640 g CaO, 0.0853 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{CaFe}, 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 23.30, Ca 12.96, Fe 18.06. Gef. C 24.68, Ca 13.36, Fe 17.42.

#### Barium-Ferri-Sorbit.

9.0 g Sorbit wurden in 360 ccm 4.5-proz. Natronlauge gelöst, die man vorher durch Aufkochen mit 10 ccm 15-proz. Bariumchlorid-Lösung von Kohlensäure befreit hatte. Der alkalischen Lösung wurden dann 6.0 g Bariumchlorid, in 30 ccm Wasser gelöst, und 65 ccm 6.6-proz. Ferrichlorid-Lösung zugefügt und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Der sich hierbei

ausscheidende Niederschlag wurde in der Hitze abgesaugt und mit 1-proz. Natronlauge und dann mit Alkohol und Äther gewaschen.

Analyse des auf Ton getrockneten Salzes. 0.2589 g Sbst.: 0.1306 g CO<sub>2</sub>, 0.0962 g H<sub>2</sub>O. — 0.3214 g Sbst.: 0.0590 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1581 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>BaFe, 6H<sub>2</sub>O. Ber. C 15.05, H 4.42, Ba 28.73, Fe 11.67.

Gef. „ 13.76, „ 4.15, „ 28.95, „ 12.84.

Die Darstellung des Natrium-Ferri-Sorbitats aus dem Bariumsalze erfolgte auf demselben Wege wie die oben beschriebene Gewinnung des Natrium-Ferri-Mannits aus der Bariumverbindung. Das Salz ist gelblich gefärbt und äußerst leicht in Wasser löslich.

0.1919 g Sbst.: 0.1581 g CO<sub>2</sub>, 0.0949 g H<sub>2</sub>O. — 0.2744 g Sbst.: 0.0559 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.0726 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>NaFe, 4H<sub>2</sub>O. Ber. C 21.89, H 5.51, Na 6.99, Fe 16.97.

Gef. „ 22.47, „ 5.53, „ 6.59, „ 18.50.

#### Barium-Ferri-Glycerat.

22 g Glycerin wurden mit 48 ccm 10-proz. Natronlauge gemischt und der Flüssigkeit 32 ccm 6-proz. Ferrichlorid-Lösung zugefügt. Zu dieser Mischung setzte man sodann eine Auflösung von 5 g Bariumchlorid in 40 ccm Wasser und erwärmte auf etwa 65°. Man hielt die Flüssigkeit, aus der sich alsbald ein Niederschlag auszuschcheiden begann, so lange auf dieser Temperatur, bis der Niederschlag sich nicht weiter vermehrte, und saugte ihn dann schnell ab. Der auf der Nutsche befindliche Niederschlag darf nicht mit Wasser ausgewaschen werden, da er sonst zersetzt wird. Man saugt ihn deshalb sehr scharf ab und wäscht ihn darauf gleich mit Alkohol und sodann Äther aus.

Analyse der luft-trocknen Verbindung. 0.2959 g Sbst.: 0.1400 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g H<sub>2</sub>O. — 0.4524 g Sbst.: 0.3495 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0670 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>FeOH]Ba<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O. Ber. C 12.82, H 2.69, Ba 48.91, Fe 9.94.

Gef. „ 12.91, „ 2.11, „ 45.42, „ 10.36.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit durch Mittel und Apparate zu größtem Dank verpflichtet.

### 43. Wilhelm Traube und Fritz Kuhbier: Über die Autoxydation der komplexen Ferriverbindungen mehrwertiger Alkohole.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1931.)

Ammoniak und ebenso aliphatische primäre Amine und Aminosäuren, die selbst — auch in Gegenwart von Alkalihydroxyden — nicht autoxydabel sind, gewinnen die Fähigkeit zur Autoxydation, sobald sie in Gestalt der Komplexverbindungen, die sie mit Kupfer zu bilden imstande sind, — also z. B. als Cupri-tetrammin-hydroxyd oder als innerkomplexes Glykokoll-Kupfer — in einer an Hydroxyl-Ionen reichen