

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 CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.3214 g Sbst.: 0.0590 g Fe₂O₃, 0.1581 g BaSO₄.

C₈H₆O₆BaFe, 6H₂O. 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-Sorbites 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 CO₂, 0.0949 g H₂O. — 0.2744 g Sbst.: 0.0559 g Na₂SO₄, 0.0726 g Fe₂O₃.

C₆H₁₀O₆NaFe, 4H₂O. 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 CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.4524 g Sbst.: 0.3495 g BaSO₄, 0.0670 g Fe₂O₃.

[(C₃H₅O₃)₂FeOH]Ba₂, 2H₂O. 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

Lösung sich befinden¹⁾. Diese Tatsache ergibt sich teils aus älteren Beobachtungen Schönbeins²⁾, O. Loews³⁾ und Moritz Traubes⁴⁾, teils aus Untersuchungen, die von dem einen von uns⁵⁾ vor längerer Zeit ausgeführt worden sind.

Wie weitere Versuche⁶⁾ ergaben, zeigen aliphatische Polyoxyverbindungen ein ganz ähnliches Verhalten. Auch sie sind für sich oder in verdünnter alkalischer Lösung indifferent gegen Luft-Sauerstoff. Löst man aber in der wäßrig-alkalischen Lösung einer hierher gehörigen Verbindung Kupferhydroxyd auf, wobei die Polyoxyverbindung bekanntlich in eine, das Metall im Anion enthaltende, komplexe Kupferverbindung übergeht, so ist diese letztere wiederum der Autoxydation fähig. Als Produkte derartiger Autoxydationen wurden Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure festgestellt, die aber nicht immer alle gleichzeitig entstehen.

Gelegentlich unserer in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilten Versuche über Ferrikomplexverbindungen mehrwertiger Alkohole haben wir uns auch mit der Frage beschäftigt, ob diese komplexen Ferriverbindungen ebenso wie die entsprechenden Cuprerverbindungen zur Autoxydation befähigt sind. Unsere Versuche ließen sehr bald erkennen, daß dies bei vielen derselben tatsächlich der Fall ist.

Wurde, um hier nur ein Beispiel anzuführen, eine Lösung von 1 g Mannit in 150 ccm ca. 6-proz. Kalilauge für sich, d. h. ohne Zusatz von Eisensalz, 28 Stdn. in einer Sauerstoff-Atmosphäre geschüttelt, so wurden nachweisbare Mengen Sauerstoff von der Flüssigkeit nicht aufgenommen. Füge man der letzteren aber darauf 12 ccm 6-proz. Ferrichlorid-Lösung zu, so absorbierte die Lösung des hiernach entstandenen Kalium-Ferri-Mannits⁷⁾ innerhalb von 24 Stdn. annähernd 300 ccm Sauerstoff. Die Raum-Temperatur bei diesem und den im Versuchs-Teil beschriebenen weiteren Autoxydationsversuchen war niemals höher als 37–38°, in vielen Fällen dagegen tiefer. Als Produkte der Autoxydationen konnten immer Kohlensäure und Ameisensäure festgestellt werden. Daneben entstehen wahrscheinlich auch Oxy-monocarbonsäuren. Dagegen konnte niemals Oxalsäure nachgewiesen werden, die, wie erwähnt, früher als Produkt der Autoxydation der komplexen Cuprerverbindungen mehrwertiger Alkohole beobachtet worden war. Andererseits konnte, ebensowenig wie früher bei den Cuprerverbindungen, jetzt bei der Autoxydation der Ferrikomplexverbindungen die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd beobachtet werden. Sollte es entstehen, so dürfte es in den eisenhaltigen Lösungen jedenfalls sehr rasch wieder verschwinden und sich dem Nachweis entziehen.

¹⁾ Für die Autoxydation von Verbindungen wie Glykokoll-Kupfer ist zur Erreichung der nötigen Hydroxyl-Ionen-Konzentration ein Zusatz von Alkali erforderlich. Kupfer-tetrammin- und Kupfer-methylamin-hydroxyd, die beim Auflösen von Kupferhydroxyd in wäßrigem Ammoniak bzw. Methylamin entstehen, bedürfen für die Autoxydation dagegen keines Alkali-Zusatzes, da sie als starke Basen selbst die nötigen Hydroxyl-Ionen in Lösung schicken. ²⁾ Ber. Akad. Wiss. Berlin 1856, 580.

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 18, 298 [1878].

⁴⁾ Gesammelte Abhandlungen (Berlin), S. 393 [1881].

⁵⁾ B. 39, 178 [1906], 43, 767 [1910]. ⁶⁾ B. 43, 763 [1910], 44, 3141 [1911].

⁷⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung von W. Traube u. F. Kuhbier: Über komplexe Ferriverbindungen mehrwertiger Alkohole.

Es zeigte sich, daß man die für das obige Beispiel gewählte Alkali-Konzentration stark heruntersetzen kann, ohne daß dadurch der Autoxydationsprozeß wesentlich beeinflußt bzw. verzögert wird. Die Versuche gelangen auch bei Anwendung einer 0.75-proz. Kalilauge. Sogar auch bei Ersetzung des freien Alkalis durch Alkalicarbonat erfolgt — wenn auch merklich langsamer verlaufend — Autoxydation. In einigen Fällen wurde an Stelle des Alkalihydroxyds Barytwasser verwendet, was die spätere Isolierung der Reaktionsprodukte sehr erleichterte.

Für das Zustandekommen der Autoxydation ist es ferner nicht nötig, daß die Polyoxyverbindung quantitativ in Form ihres Ferrikomplexes in der Lösung enthalten ist. Ohne wesentliche Verlangsamung der Autoxydation konnte z. B. bei Anwendung von 2 g Mannit die Menge des der alkalischen Lösung zugefügten Eisens auf 2 Tropfen einer 6-proz. Ferrichlorid-Lösung herabgesetzt werden.

Da in den mit Hilfe einer Polyoxyverbindung hergestellten Eisenlösungen außer den Ferrikomplexen der ersteren keine anderen Eisenverbindungen vorhanden sind, und andererseits, wie die helle Farbe der Lösungen zeigt, diese auch kein kolloid gelöstes Ferrihydroxyd enthalten, so scheint als einzig mögliche Schlußfolgerung sich zu ergeben, daß die Ferrikomplexverbindung⁸⁾ bzw. ihr eisenhaltiges Anion es ist, an dem die Oxydation sich abspielt.

Unzulässig ist zweifellos die Annahme, daß es sich hier um die Übertragung von Luft-Sauerstoff auf die freie, d. h. die noch nicht in den eisenhaltigen Komplex übergegangene, Polyoxyverbindung handelt; vermittelt durch eine als Katalysator wirkende, neben der Ferriverbindung des Polyalkohols im System befindliche zweite Eisenverbindung. Denn diese Möglichkeit ist nach dem eben Gesagten hier nicht gegeben. Andererseits entscheiden unsere Versuche aber nicht die Frage, ob es sich in den hier zur Diskussion stehenden Fällen um eine unter Mitwirkung des Wassers vor sich gehende Autoxydation oder um eine Dehydrierung des eisenhaltigen Anions handelt oder um eine direkte Sauerstoff-Aufnahme durch dasselbe. Im letzteren Falle könnte der Sauerstoff das eisenhaltige Anion am Kohlenstoff bzw. Wasserstoff unmittelbar angreifen, oder aber er könnte sich, was wohl wahrscheinlicher wäre, erst an das komplex gebundene Eisen anlagern und von hier aus auf den anderen Teil des Moleküls einwirken.

Von den mit aliphatischen Polyoxyverbindungen verschiedener Art angestellten Autoxydationsversuchen sind im nachstehenden Versuchs-Teil diejenigen mit Mannit, Sorbit und Erythrit beschrieben. Sehr auffallenderweise verliefen alle bisher mit Glycerin angestellten analogen Versuche durchaus negativ. Die mit Hilfe von Glycerin hergestellten alkalischen Ferrilösungen waren bei 37–38° indifferent gegen Luft-Sauerstoff.

Im weiteren Verlaufe unserer Untersuchungen ergab sich noch, daß auch die Kobalt(III)-Komplexverbindungen der Polyalkohole vom Mannit-Typus, über deren Darstellung wir später berichten werden, in alkalischer Lösung autoxydabel sind.

⁸⁾ Auch bei geringerem Eisengehalt der Lösung kann sich die Ferrikomplexverbindung im Verlaufe des Oxydationsprozesses aus dem Polyalkohol immer wieder neu bilden.

Beschreibung der Versuche.

Bei den folgenden Versuchen befand sich die die Ferrikomplexverbindung enthaltende alkalische Lösung in einer geräumigen, mit kohlensäure-freiem Sauerstoff gefüllten, auf einer Schüttelmaschine befestigten Flasche, die mit einem graduierten Sauerstoff-Behälter in Verbindung stand. Aus dem letzteren ergänzte sich der in der Flasche befindliche Sauerstoff in dem Maße, wie er von dem Oxydationsprozeß in Anspruch genommen wurde.

Versuch 1—4: Die Lösungen besaßen in allen vier Versuchen die gleiche Zusammensetzung: 100 ccm 6.4-proz. Kalilauge, 1.7 g Mannit, 10 ccm 6.2-proz. Ferrichlorid-Lösung. Für jeden Versuch wurden zwei derartige Lösungen hergestellt und in der einen der Kohlensäure-Gehalt der Lauge ermittelt, die andere aber für den Autoxydationsversuch verwendet und in ihr der Kohlensäure-Gehalt nach Beendigung des Oxydationsversuchs ebenfalls festgestellt. Für die Kohlensäure-Bestimmungen wurden je 100 ccm der Lösungen mit 20 ccm ca. 7-proz. Barytwasser versetzt, die Lösung aufgekocht und in dem ausfallenden Niederschlag, der neben Bariumcarbonat aus dem in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Barium-Ferrimannit bestand, die Kohlensäure bestimmt. Bei den oxydierten Lösungen, aus denen der Mannit mehr oder weniger verschwunden war, enthielt der Niederschlag immer auch Eisenhydroxyd. Für die Kohlensäure-Bestimmung wurden die Niederschläge mit Säure behandelt und das entwickelte Kohlendioxyd, nachdem es getrocknet worden war, im Kaliapparat aufgefangen. Die Versuchs-Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Versuchs-Temperatur und Dauer des Versuches	Auf- genommener Sauerstoff in ccm (0°, 760 mm)	CO ₂ -Gehalt der Ausgangs- Lösung in g	CO ₂ -Gehalt der oxydierten Lösung in g	Durch den Autoxydations- prozeß gebildetes CO ₂ in g
1	35° 20 Stdn.	550	0.0314	0.1322	0.1008
2	35° 18 Stdn.	415	0.0240	0.1120	0.0980
3	32° 20 Stdn.	435	0.0240	0.1282	0.1042
4	35° 48 Stdn.	550	0.0151	0.1404	0.1253

Versuch 5—9: Es wurden 5 Versuche der gleichen Art wie Versuch 1—4 ausgeführt. Die Menge des bei den Autoxydationen entstandenen Kohlendioxyds betrug insgesamt bei den 5 Versuchen 0.5513 g. Die Filtrate von den auf Zusatz von Baryt entstandenen Niederschlägen wurden vereinigt und die Lösung, nachdem sie mit Schwefelsäure übersättigt worden war, der Destillation unterworfen. Das stark saure Destillat wurde mit überschüssigem Calciumcarbonat behandelt und das Filtrat vom nicht gelösten eingedampft. Man erhielt 0.5714 g eines Salzes, das durch die Analyse als Calciumformiat identifiziert wurde.

0.1198 g Sbst.: 0.0786 g CO₂, 0.0188 g H₂O. — 0.1009 g Sbst.: 0.1040 g CaSO₄.
CaC₂H₃O₄. Ber. C 18.46, H 1.52, Ca 30.72. Gef. C 17.94, H 1.76, Ca 30.34.

Versuch 10: Versuchs-Lösung: 100 ccm 3-proz. Kalilauge, 2.0 g Mannit, 8 ccm 6.2-proz. Ferrichlorid-Lösung. Temperatur 30°, Versuchsdauer 19 Stdn.; absorbiert Sauerstoff 390 ccm.

Versuch 11. Versuchs-Lösung: 100 ccm 1.5-proz. Kalilauge, 2.0 g Mannit, 8 ccm 6.2-proz. Ferrichlorid Lösung. Temperatur 37°, Versuchsdauer 36 Stdn., absorbiert Sauerstoff 330 ccm.

Versuch 13—16: Vier Lösungen, jede zusammengesetzt aus 100 ccm 6.0-proz. Kalilauge und 2.0 g Mannit, erhielten Zusätze von 2.0 ccm bzw. 0.5 ccm bzw. 0.15 ccm bzw. 0.07 ccm 6.2-proz. Ferrichlorid Lösung. Die erste Lösung nahm während 24 Stdn. (30°) 305 ccm Sauerstoff, die zweite während 17 Stdn. (37°) 560 ccm Sauerstoff, die dritte während 17 Stdn. (32°) 150 ccm Sauerstoff auf. Bei der vierten Lösung war nach 18 Stdn. (35°) erst eine sehr geringe Sauerstoff-Aufnahme festzustellen.

Versuch 17. 1.0 g Sorbit wurde in 125 ccm 6.0-proz. Kalilauge gelöst und die Lösung bei 28° mit Sauerstoff während mehrerer Stunden geschüttelt. Es fand keine Absorption statt. Die Lösung wurde nun, nachdem man ihr 8 ccm 6.2-proz. Ferrichlorid-Lösung zugefügt hatte, bei einer Raum-Temperatur von 21—22° während 24 Stdn. erneut mit Sauerstoff geschüttelt. Hierbei wurden 290 ccm des letzteren aufgenommen. Die entstandene Ameisensäure wurde abdestilliert und in das Calciumsalz übergeführt. Man erhielt 0.1782 g Calciumformiat.

Versuch 18: Eine Lösung von 2.0 g Erythrit in 100 ccm 6-proz. Kalilauge wurde nach Zugabe von 6 ccm 6.2-proz. Ferrichlorid-Lösung 46 Stdn. bei einer Raum-Temperatur von 30° mit Sauerstoff geschüttelt. Absorbierter Sauerstoff 575 ccm. Entstanden 0.0310 g CO₂ und 0.1533 g Ameisensäure.

Versuch 19—23. Als Ausgangslösungen dienten Auflösungen von je 2.0 g — im Versuch 19 jedoch von 3.0 g — Erythrit in 100 ccm warmem, klarem, 7-proz. Barytwasser. Jede Lösung erhielt einen Zusatz von 2.5 ccm 6.2-proz. Ferrichlorid-Lösung und wurde darauf so lange mit kohlensäure-freiem Sauerstoff geschüttelt, bis keine wesentliche Aufnahme des letzteren mehr erfolgte⁹⁾. Das während des Autoxydationsprozesses ausgefallene Bariumcarbonat wurde abfiltriert und im Filtrat nach Entfernung des Eisens das nicht an eine organische Säure gebundene Barium durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt. Das Filtrat von diesem Bariumcarbonat wurde darauf im Vakuum zur Trockne gebracht und der zum größten Teil aus wasser-löslichen Bariumsalzen bestehende Rückstand zur Entfernung des unangegriffenen Erythrits wiederholt mit Alkohol ausgekocht und die alkoholischen Auszüge zur Trockne gebracht. Nur in dem mit 3.0 g Erythrit angestellten Versuche wurde auf diese Weise eine größere Menge desselben zurückgewonnen. In den anderen Versuchen war der Erythrit bis auf sehr geringe Mengen durch Oxydation zum Verschwinden gebracht worden. Der von Erythrit freie Rückstand der Bariumsalze wurde darauf mit verd. Schwefelsäure übersättigt und nach Entfernung des Bariumsulfats der Destillation im Vakuum unterworfen. Die abdestillierende Ameisensäure wurde als Calciumsalz isoliert. Im Destillationsgefäß blieb neben Schwefelsäure eine organische Säure zurück, zu deren Isolierung man den Destillations-Rückstand zunächst mit überschüssigem Barytwasser und dann mit Kohlensäure behandelte. Man gewann die Säure beim Eindampfen des Filtrats vom Bariumsulfat und Bariumcarbonat in Gestalt eines sehr leicht in Wasser löslichen Bariumsalzes. Die Analyse des letzteren lieferte Werte, die sehr angenähert auf das Bariumsalz der Erythronsäure stimmten.

⁹⁾ Der Versuch 19 wurde bereits in einem früheren Stadium abgebrochen.

4.217 mg Sbst.: 3.320 mg CO₂, 1.325 mg H₂O. — 5.084 mg Sbst.: 3.875 mg CO₂, 1.715 mg H₂O. — 4.477 mg Sbst.: 3.440 mg CO₂, 1.435 mg H₂O. — 0.0894 g Sbst.: 0.0454 g BaSO₄.

(C₄H₄O₆)₂Ba, 2H₂O. Ber. C 21.64, H 4.09, Ba 30.97.
Gef. „ 21.20, 20.79, 20.96, „ 3.47, 3.77, 3.59, „ 29.80.

In der folgenden Tabelle sind die zahlenmäßigen Resultate der letzten vier Versuche zusammengestellt.

Ange- wandter Erythrit in g	Temperatur u. Dauer der Versuche	absorbierter Sauerstoff in ccm	BaCO ₃ in g	Ca- Formiat in g	Zurückge- wonnener Erythrit in g	Ba-Salz der Erythron- säure in g
3.0	37.0° 24 Stdn.	500	0.800		0.700	
2.0	37.0° 48 Stdn.	750	1.301	0.960	Spuren	0.800
2.0	37.0° 60 Stdn.	600	0.800	0.839	Spuren	0.660
2.0	37.0° 60 Stdn.	760	1.600	0.600	Spuren	

Versuch 24—26. Es wurden drei Lösungen hergestellt, jede zusammengesetzt aus 100 ccm 10.6-proz. Natriumcarbonat- und 5 ccm 6.4-proz. Ferri-chlorid-Lösung, sowie 3.0 g Mannit, die bei 60—70-stdg. Schütteln mit Sauerstoff 150 bzw. 160 bzw. 225 ccm des letzteren absorbieren. Die hierbei entstandene Ameisensäure wurde abdestilliert und lieferte 0.5 g durch die Analyse identifiziertes Calciumformiat.

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

44. A. E. Arbusow und B. A. Arbusow: Über die Ester der pyro-phosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyro-phosphorsäure, III. Mitteil.¹⁾: Diäthyl-phosphorigsäure-chlorid und Darstellung von Tetraäthyl-pyrophosphit daraus.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie am Chem. Butlerow-Institut zu Kasan.]
(Eingegangen am 6. Oktober 1931.)

Kürzlich haben wir über die sehr kompliziert verlaufende Einwirkung von Brom auf diäthyl-phosphorigsaures Natrium berichtet, bei der sich folgende Reaktionsprodukte ergaben: Triäthyl-phosphat, diäthyl-phosphorige Säure, Tetraäthyl-pyrophosphit, -unterphosphat und -pyrophosphat. Außerdem konnten wir neuerdings unter den Reaktionsprodukten in geringer Menge auch Phosphorigsäure-äthylester nachweisen.

Die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Chlor auf diäthyl-phosphorigsaures Natrium, die stürmisch unter starker Wärme-Entwicklung verläuft, und bei der als Hauptprodukt in einer Menge von 21% der angewandten diäthyl-phosphorigen Säure Tetraäthyl-pyrophosphat entsteht, führten unter anderem zur Darstellung von Diäthyl-phosphorigsäure-chlorid. Diese bisher un-

¹⁾ I. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 181, 103 [1931]; II. Mitteil. ibid. 181, 337.