

gemisch darstellte. Nach Veresterung und fraktionierter Destillation wurden nur wenige Öltropfen erhalten, die nicht weiter untersucht werden konnten.

In genau gleicher Weise wurden 3 g Thujan, die aus Thujon über das Hydrazon dargestellt worden waren, oxydiert und 0.3 g einer Säure (Schmp. 110°; Dianilid, Schmp. 230°) erhalten, die sich mit der  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure aus dem vorangehenden Versuch identisch erwies.

### 363. Oskar Glemser: Zur Darstellung von Goethit ( $\alpha$ -FeOOH). XXI. Mitteil. von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe<sup>1)</sup>.

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie und anorg.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 25. September 1937.)

Die Darstellung von Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) wird meist nach J. Böhm<sup>2)</sup> durchgeführt. Man erhitzt z. B. amorphes Eisenoxydhydrat, das durch Fällen mit Ammoniak aus einer wäßrigen Lösung von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  erhalten wird, mit 2-n.KOH 2 Stdn. im Autoklaven auf 140°. Die Methode zeigt aber den Nachteil, daß trotz Einhaltung der Arbeitsvorschriften manchmal kein Goethit, sondern  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten wird, und daß die Herstellung großer Mengen in kurzer Zeit mit den gewöhnlichen Laboratoriumsmitteln schlecht durchzuführen ist. A. Krause und H. Torno<sup>3)</sup> beobachteten, daß eine kurze Lagerung des amorphen Materials in 2-n.KOH vor der Erhitzung im Autoklaven günstige Wirkung hatte. Dies konnte vollauf bestätigt werden. Außerdem stellten R. Fricke und P. Ackermann<sup>4)</sup> fest, daß nur frisch gefälltes, amorphes Eisenoxydhydrat verwendet werden darf. Nimmt man ein etwas gealtertes Produkt, so entsteht leicht ein Gemisch von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -FeOOH. Das bei der Alterung des amorphen Oxydhydrats schon gebildete  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> setzt sich nicht mehr zu  $\alpha$ -FeOOH um. Arbeitet man nach Böhm unter Berücksichtigung der Angaben von A. Krause und H. Torno<sup>3)</sup> sowie von R. Fricke und P. Ackermann<sup>4)</sup>, so wird in allen Fällen Goethit erhalten.

Das Debye-Diagramm des nach Böhm hergestellten Goethits zeigt schon recht scharfe Linien bis zu ziemlich hohen Ablenkungswinkeln, ist also verhältnismäßig gut durchkristallisiert (bezügl. der Linienbreiten vergl. R. Fricke und W. Zerrweck<sup>5)</sup>). Für die schnelle Darstellung eines solchen  $\alpha$ -FeOOH ist aber die Benützung des Autoklaven unnötig. Wir fanden, daß nach obigen Grundsätzen hergestelltes amorphes Eisenoxydhydrat nach 3—4-stdg. Lagerung unter 2-n. KOH durch 2-stdg. Einleiten von Wasserdampf (100°) vollständig in hellgelbes  $\alpha$ -FeOOH übergeführt werden kann. „Neutralisiert“ man danach die Kalilauge mit etwas mehr als der berechneten Menge  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und wäscht solange aus, bis  $\text{Cl}'$  im Präparat nicht mehr nachzuweisen

<sup>1)</sup> XX. Mitteil. (über aktives Fe) von R. Fricke, O. Lohrmann u. W. Wolf, Ztschr. physik. Chem. (B) **37**, 60 [1937].

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **149**, 212 [1925].

<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 98 [1933].

<sup>4)</sup> Ztschr. Elektrochem. **40**, 630 [1934].

<sup>5)</sup> Ztschr. Elektrochem. **43**, 61 [1937].

ist, dann ergibt sich ein sehr reiner Goethit (K-Gehalt spektroskopisch geschätzt unter 0.04%). Die Röntgenaufnahme zeigt ein Diagramm von dem Charakter des nach Böhm hergestellten Präparates (Goethit „A“).

Außer der Methode von J. Böhm sind später in der Literatur noch einige weitere Wege angegeben worden, um zu  $\alpha$ -FeOOH zu gelangen<sup>6)</sup>. Besonders bemerkenswert sind die Darstellungen durch geeignete Oxydation von Ferrosalzen<sup>7) 8) 9)</sup> (hier sind die Verhältnisse noch nicht ganz geklärt), sowie durch langsames Altern von amorphem FeIII-oxydhydrat unter verdünnter Lauge bei Zimmertemperatur<sup>10)</sup>. Um in größeren Mengen bequem und schnell einen verhältnismäßig energiereichen Goethit zu erhalten, benutzten wir einen Weg über röntgenographisch fast amorphes „gelbes EisenIII-hydroxyd“<sup>11)</sup>.

Zur Darstellung dieses Produktes oxydierten wir Ferrosulfat mit 1-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 50°. Das ausgefallene SO<sub>4</sub>-haltige gelbe Präparat<sup>12)</sup> liefert mit FeK $\alpha$ -Strahlung nur eine schwache verbreiterte Röntgenlinie, nach der natürlich eine Zuordnung zu einem bekannten Hydroxyd oder Oxyd des Fe<sup>III</sup> nicht möglich ist. Wird dieses Produkt, mit Wasser aufgeschlämmt, 3 Stdn. der Einwirkung von auf 170° überhitztem Wasserdampf ausgesetzt, dann wandelt es sich in  $\alpha$ -FeOOH um (Goethit „B“)<sup>13)</sup>.

Aus dem Debye-Diagramm ersieht man, daß dieses Präparat weniger gut durchkristallisiert ist als Goethit „A“. (Linien stärker verbreitert und vor allem mit wachsenden Ablenkungswinkeln stärker abgeschwächt).

Ein Nachteil des Goethit „B“ ist zunächst der verhältnismäßig hohe SO<sub>4</sub>-Gehalt. Er beträgt nach Auswaschen mit kaltem Wasser etwa 5% und nach Auswaschen mit heißem Wasser 3–4%. Doch kann man durch mehrmaliges Auskochen des Präparates mit steigenden Konzentrationen schwach ammonikalischer NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösung bei jedesmal zwischengelegtem Auswaschen mit heißem, schwach ammoniakalischem Wasser bis zur NO<sub>3</sub>-Freiheit des Filtrates das Präparat sulfatfrei erhalten. Bei diesem Reinigungsprozeß werden allerdings nach Ausweis der Röntgenogramme, wie zu erwarten, sowohl der Ordnungsgrad als auch die Teilchengröße erhöht.

### Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung von Goethit „A“: Die Darstellung kann aus dem Voranstehenden entnommen werden.

Glühverluste verschiedener Präparate, 2 Tage im Trockenschrank bei 60° getrocknet:

14.38, 13.90, 13.61 (theoret. 10.14%); K-Gehalt <0.04%, Cl nicht nachzuweisen.

<sup>6)</sup> vergl. Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig 1937, S. 319 ff.

<sup>7)</sup> W. H. Albrecht, B. **62**, 1475 [1929].

<sup>8)</sup> O. Baudisch u. W. H. Albrecht, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 943 [1932].

<sup>9)</sup> G. Schikorr, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **191**, 322 [1930].

<sup>10)</sup> A. Krause, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 213 [1934].

<sup>11)</sup> vergl. Fricke-Hüttig, l. c., S. 330.

<sup>12)</sup> vergl. auch A. Krause u. J. Garbaczówna, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 296 [1933].

<sup>13)</sup> dasselbe erreicht man nach in unserem Laborat. angestellten Versuchen von H. Wiedmann durch 8–10-stdg. Druckerhitzung unter Wasser auf 150°.

II. Darstellung von Goethit „B“: Zu 2 l 1-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , das auf 50–60° erwärmt wird, fügt man langsam unter Umschwenken eine Lösung von 200 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in  $1\frac{1}{2}$  l Wasser. Unter Sauerstoff-Entwicklung scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Anschließend gibt man noch langsam 250 ccm kaltes 1-proz.  $\text{H}_2\text{C}_2$  nach, wobei die Fällung vollständig wird. Man läßt einige Zeit unter häufigem Umschütteln stehen und dekantiert mit Portionen von je 2 l Wasser bis zum Ausbleiben der  $\text{SO}_4$ -Reaktion im Waschwasser.

Die Analysen verschiedener Portionen ergaben nach Trocknen im Trockenschrank bei 60°:

Fe 43.18, 42.81, 46.32.  $\text{SO}_4$  17.66, 17.36, 16.44.

Der ausgewaschene Niederschlag wird ohne Trocknung als wasserhaltiger Schlamm 3 Stdn. mit auf 170° überhitztem Wasserdampf behandelt und dann solange mit heißem Wasser gewaschen, bis die  $\text{SO}_4$ -Probe im Waschwasser negativ ausfällt. Trocknung 2 Tage an der Luft bei 60°.

Analyse verschiedener Präparate von  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  „B“  $\text{SO}_4$  3.9, 3.5. Glühverlust: 21.71, 19.60.

Nach mehrfachem Auskochen mit steigenden Konzentrationen leicht ammoniakal.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung bei jedesmaligem Auswaschen mit heißem schwach ammoniakal. Waschwasser bis zur  $\text{NO}_3$ -Freiheit des Filtrates, zum Schluß auch des Präparates,  $\text{SO}_4$ :0.0 %.

---

### 364. Franz Adickes, Frithjof Pleßmann und Paul Schmidt: Zur Kenntnis der Umesterungsreaktion bei Carbonsäure-estern, I. Mitteil.

[Aus d. chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. September 1937.)

Während hinsichtlich der Bildung, Verseifung und Umacylierung von Carbonsäure-estern alle wesentlichen Fragen längst eingehend bearbeitet sind, bestehen in unseren Kenntnissen von den Umesterungen noch sehr große Lücken. Da die Aufgabe, hier durch systematische Bearbeitung Klarheit zu schaffen, neuartige, vielleicht sogar praktisch wichtige Erkenntnisse verspricht, haben wir uns ein — zunächst nur allgemein orientierendes — Eindringen in das bisher nur wenig beachtete Gebiet zum Ziel gesetzt.

Den Anstoß hierzu gab die gelegentlich gemachte, schon kurz mitgeteilte Beobachtung<sup>1)</sup>, daß der  $\beta$ -Diphenylen- $\beta$ -brom-brenztraubensäure-äthylester bei kurzem Erwärmen mit Methylalkohol umgeestert wird. Dieser Fall hat das Besondere an sich, daß es hier für die Umesterung nicht der Anwesenheit von Wasserstoff- oder Hydroxylionen oder von Natriumalkoholat bedarf, d. h. jener Katalysatoren, in deren Gegenwart Umesterungen schon oft beobachtet worden sind. Und er zeigt zum erstenmal, daß auch bei der Umesterung überaus große, konstitutionsbedingte Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten bestehen.

---

<sup>1)</sup> Über die Verseifung, Chem.-Ztg. **1937**, 168 — Vortragsreferat: Über die Umesterung; Angew. Chem. **50**, 410 [1937].