

## 510. Otto Ruff: Ueber das Eisenoxyd und seine Hydrate.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. October 1901.)

Die zahlreichen, vielfach sich widersprechenden Arbeiten über das Eisenoxydhydrat bis zum Jahre 1879<sup>1)</sup>, welche hier einzeln zu erörtern zu weit führen würde, finden ihren Abschluss mit den Abhandlungen von Muck<sup>2)</sup> und Tommasi<sup>3)</sup>, welche die Eisenoxydhydrate in zwei isomere Reihen ordnen — in rothe und gelbe Hydrate. Die rothen Hydrate erhält man durch Fällen von Eisenoxydsalzen mit Alkalien, die gelben durch Oxydation des Eisenoxyduls oder Eisenoxyduloxydhydrats, sowie des kohlensauren Eisenoxyduls.

Tommasi giebt folgende Tabelle für die charakteristischen Verschiedenheiten der beiden Reihen:

Rothe Hydrate:	Gelbe Hydrate:
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ist noch nicht dargestellt.	Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> beginnt bei 70° Wasser zu verlieren.
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> O, die Entwässerung fängt bei 50° an.	Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> O ist bis 105° beständig.
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ist bis 92° beständig.	Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ist bis 150° beständig.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ist braun vom spec. Gewicht 5.1.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ist rothgelb vom spec. Gew. 3.95.
Die entwässerten Oxyde zeigen beim Erhitzen die Erscheinung des Verglimmens. Die Hydrate lösen sich leicht selbst in schwachen Säuren und werden beim Kochen mit Wasser in Anhydrid verwandelt.	Die entwässerten Oxyde verglimmen nicht. Die Hydrate lösen sich wenig in verdünnten und concentrirten Säuren und verlieren beim Kochen mit Wasser nur 2 Mol. H <sub>2</sub> O; das dritte wird selbst beim Kochen mit Chlorcalciumlösung nicht entfernt.

<sup>1)</sup> Wittstein, Archiv f. Pharmacie 74, 158; Limberger und Wittstein, Pharmac. Vierteljahresschrift 2, 372; Lefort, Journ. de Pharm. et de Chim. (3) 20, 241; Leroy, Journ. de Pharm. 25 [1854]; Tommasi und Pellizzari, Bull. de la soc. chim. de Paris 37, 196; Schiff, Ann. d. Chem. 114, 199; Schaffner, Ann. d. Pharm. 51, 117; Jeannel, Compt. rend. 66, 799; Atfield, Chem. News 17, 303; Brush und Rodmann, Chem. News 17, 55; Sénarmont, Ann. d. Chim. et de Phys. (3) 32, 134; Davies, Journ. of the Chem. Soc. 19, 69; Frickinger, Rep. (2) 41, 158; Wibel, Reduction von Kupferoxydsalzen durch Eisenoxydulsalze, Hamburg 1864; Roussin, Ann. de Chim. et de Pharm. (3) 52, 285; Péan St. Gilles, Ann. de Chim. et de Phys. (3) 46, 47; Debray, Compt. rend. 68, 913; Scheurer-Kestner, Ann. de Chim. et de Phys. (3) 57, 231; Graham, Ann. d. Chem. 121, 45; Weltzien, Ann. d. Chem. 138, 130; Brescius, Journ. für prakt. Chem. (2) 3, 272.

<sup>2)</sup> Muck, Zeitschr. für Chem. (2) 4, 41.

<sup>3)</sup> Tommasi, Ricerche sulle formole di costituzione dei composti ferrici. Parte prima: Idrati ferrici. Firenze 1879. Diese Berichte 12, 1929, 2334 [1879].

Noch einige weitere Arbeiten auf diesem Gebiete erschienen bis zum Jahre 1889<sup>1)</sup>, in welchem van Bemmelen nun in einer grossen und sehr schönen Arbeit über Colloïde<sup>2)</sup> zeigte, dass der rothbraune Körper, den man bis dahin als ein Hydrat des Eisenoxyds betrachtet hatte, ein Colloïd ist. Als solches kann es sich unbegrenzt modificiren und besitzt keine constante Zusammensetzung, sondern setzt sich stets mit der Tension des Wasserdampfes seiner Umgebung in das Gleichgewicht; deshalb ist z. B. die als  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  beschriebene Verbindung nichts weiter als eine zufällige Grenze des Wassergehaltes bei etwa 100° oder selbst bei 15° in einer trocknen Umgebung<sup>3)</sup>.

Das gelbe Colloid ist nach van Bemmelen nicht eine specifisch verschiedene Modification des rothbraunen Körpers; es befindet sich von seinem Entstehen an in einem beständigeren und condensirteren Zustande.

In einer späteren Untersuchung über das Eisenoxydhydrat legt er mit Klobbie des Weiteren dar<sup>4)</sup>, dass das Vorkommen eines aus einer Lösung abgeschiedenen, wahren, hydratischen Oxyds von bestimmter Zusammensetzung, welches von Wittstein und auch sonst (s. o.) oft behauptet worden ist und die Grundlage für Tommasi's oben genannte Eintheilung gebildet hat, in jedem der bisher beschriebenen Fälle fraglich ist. Darnach bliebe von Tommasi's Eintheilung nur die Thatsache bestehen, dass das Eisenoxydhydrat sowohl als rothes als auch als gelbes Colloid auftreten kann.

Spring<sup>5)</sup> scheint diese Arbeiten übersehen zu haben, als er 1898 noch ein weiteres Hydrat  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  den bisher beschriebenen hinzufügte, da aus den von van Bemmelen gegebenen Daten (loc. cit.) deutlich ersichtlich ist, dass ein solcher Wassergehalt dem bei mittlerer Temperatur und mittlerer Luftfeuchtigkeit trocken gewordenen, rothen Colloid stets zukommt. Dieses geht schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in einen stabileren, wasserärmeren und dichteren Zustand über, ohne dass sich ein bestimmter Hydratzustand festhalten liesse, und ohne dass es bisher möglich gewesen wäre, den Endpunkt anzugeben, bei welchem diese Wasserabgabe stehen bleibt. Eine Steigerung der Temperatur beschleunigt zwar den Verlust von Wasser, jedoch, wenn sie rasch folgt, offenbar ohne die amorphe Beschaffenheit der Substanz wesentlich zu ändern; denn bei dunkler Roth-

<sup>1)</sup> Priwoznik, Ann. d. Chem. 138, 126; Hager, Pharm. Centralhalle 25, N. F. 5, 539; Grimaux, Compt. rend. 98, 105; Brunck und Graebe, diese Berichte 13, 725 [1880]; Rousseau und Bernheim, Compt. rend. 106, 1530, 107, 240.

<sup>2)</sup> van Bemmelen, Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas 7, 36–118.

<sup>3)</sup> Diese Auffassung findet eine Bestätigung in den analytischen Daten der Inaugural-Dissertation von W. Hampe 1889: »Untersuchungen über das Eisenoxydhydrat.«

<sup>4)</sup> van Bemmelen und Klobbie, Journ. für prakt. Chem. 46, 497.

<sup>5)</sup> Spring, Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas 17, 222.

gluth beobachtet man plötzliches Erglimmen des Oxyds — eine Erscheinung, welche auch das rasch entwässerte colloïdale Chromoxyd zeigt und welche auf plötzlichen Uebergang einer energiereicheren (amorphen) in eine energieärmere (krystallinische) Form schliessen lässt. Verweilt das Colloïd aber längere Zeit unter überhitztem Wasser (160—180°) oder in erhitzten Lösungen von Chlorcalcium oder Chloralkalien, so führt der Wasserverlust zu dem Anhydrid, welches die Erscheinung des Verglimmens nicht mehr zeigt<sup>1)</sup>.

Wenn nun alle diese Angaben richtig sind, wenn man also richtige Hydrate des Eisenoxyds bisher noch nicht erhalten hat, so bleibt auch die Frage offen, unter welchen Bedingungen sich die Bildung der natürlich vorkommenden wirklichen Hydrate des Eisenoxyds — des Xanthosiderits,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , des Brauneisensteins,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , des Göthits,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Hydrohämatis,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  — vollziehen kann. Und auch die weitere Frage nach der Bildung der Lager des Rotheisenerzes aus rothem Colloïd scheint noch in mancher Hinsicht nicht genügend aufgeklärt; denn die Anhydrisirung des Colloïds ist bisher nur bei höheren Temperaturen und unter Zusatz erheblicher Salzmengen bewerkstelligt worden — Bedingungen, welche sich in der Natur kaum realisirt finden; denn an hohe Temperaturen ist bei diesen Lagern kaum zu denken, und die Annahme von Salzlösungen scheint in vielen Fällen sehr gezwungen; höchstens könnte höherer Druck unter Wasser mitgewirkt haben — und doch konnte Spring selbst bei einem Druck von 7000 Atm. nicht die mindeste Wasserabspaltung aus dem Colloïd beobachten.

Die Bildung jener Lager aus Brauneisenstein, welche man vielleicht annehmen könnte, da nach Bischof dieser bei längerem Liegen unter Wasser in das wasserfreie Oxyd übergehen soll(?)<sup>2)</sup>, hat nur geringes Interesse, so lange die Bildungsbedingungen des Brauneisensteins nicht bekannt sind, und ist auch nicht besonders wahrscheinlich, da der Rotheisenstein gerade an den Stellen, an welchen er zu Tage tritt — also mit Wasser in Berührung kommt, eben selbst in Brauneisenstein übergeht.

Diese und ähnliche Erwägungen waren es, welche mich veranlassten, einer Anregung des Hrn. Geh. Bergrathes Branco folgend, die Untersuchung des colloïdalen Eisenhydroxyds neu aufzunehmen, deren Resultate ich im Folgenden mittheile:

Um zunächst die Eigenthümlichkeiten des Colloïds kennen zu lernen und danach die beste Art der Charakterisirung innerhalb gewisser Grenzen eventuell beständiger Hydrate ausfindig zu machen, habe ich den Wassergehalt von gewöhnlichem, durch kalte Fällung

<sup>1)</sup> Sénarmont, loc. cit.; Spring, Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas 17, 222; Davies, loc. cit.; Péan St. Gilles, loc. cit.

<sup>2)</sup> Dass das nicht möglich ist, ergibt sich aus dem weiter unten Angeführten.

von sehr verdünnter Ferrichloridlösung mit Ammoniak gewonnenem Colloid unter verschiedenen Bedingungen sowohl bei gewöhnlicher, als auch bei sehr tiefen und höheren Temperaturen bestimmt. Die Resultate, welche ich in nachstehender Tabelle I vereint habe, bestätigen durchaus die eingangs erwähnten Schlussfolgerungen von van Bemmelen, welche dieser aus seinen ganz analogen Versuchen gezogen hat, dass nämlich der Wassergehalt eines und desselben Colloids ausschliesslich von den Feuchtigkeitsverhältnissen der Umgebung abhängt und dementsprechend nicht auf die Existenz eines bestimmten Hydrats zurückgeführt werden darf (denn ein wirkliches Hydrat muss innerhalb bestimmter Druck- und Temperatur-Grenzen konstante Zusammensetzung zeigen). Dass dies aber in vollem Umfange nur für das frisch bereitete Colloid gilt, während ältere Präparate derart verändert sind, dass die Wasseraufnahme des einmal trocken gewordenen Productes nicht mehr in demselben Maasse erfolgt wie zuvor, zeigt Tabelle II, in welche ich der Vollständigkeit halber auch die von anderer Seite ermittelten Resultate eingetragen habe.

Tabelle I. Einfluss der Wasserdampftension der Umgebung.

Beschaffenheit des Wasserdampfes der Umgebung während des Trocknens <sup>1)</sup>	Zahl der Moleküle H <sub>2</sub> O auf 1 Molekül Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Gewöhnliches Colloid	Gefrorenes Colloid	
	▲		
In feuchter Atmosphäre 15° . .	— 15 <sup>0</sup>	— 7—10 <sup>0</sup>	— 185 <sup>0</sup>
Mit Alkohol und Aether gewaschen und durch Evacuiren von Aether befreit <sup>2)</sup> 15° . .	7—9	—	—
In Zimmerluft getrocknet 15° . .	3.9	2.9	2.7
Ueber 15-proc. Natronlauge . .	3.9—4.1	—	—
» 20. » » . .	4.2	4.2	4.2
» 20. » » . .	3.9	—	—
Ueber concentrirter Schwefelsäure . . . . .	2.0	—	—
Ueber concentrirter Schwefelsäure in vacuo . . . . .	1.5	—	—
In Zimmerluft getrocknet bei 50°	2.15	—	—
» » » » 100°	1.21	—	—
» » » » 150°	0.45	—	—
	▼		

<sup>1)</sup> Das Trocknen hier und in den folgenden Fällen geschah stets so, dass das Eisenhydroxyd auf Gooch-Tiegel gebracht wurde, welche in einem Glas-cylinder über einander gesetzt wurden: durch diesen wurde von unten Luft gesaugt, welche, um sich mit Wasserdampf von bestimmter Tension zu sättigen, zuvor eventuell zwei mit den entsprechenden Flüssigkeiten gefüllte Waschflaschen passiren musste. Dadurch wurden die Zeiten bis zum Constantwerden der Proben gegenüber den Versuchen von van Bemmelen erheblich gekürzt; doch sind diese für die Beurtheilung der Resultate von nur geringer Bedeutung, da sie je nach Art des Trocknens und den zu trocknenden Mengen in weiten Grenzen variiren.

<sup>2)</sup> Das mit Alkohol behandelte Colloid hielt neben dem Wasser stets auch etwas Alkohol zurück; doch ist dessen Menge zu gering, als dass sie die Resultate wesentlich beeinflussen könnte.

Tabelle II. Einfluss der Zeit.  
(Die Präparate sind durchweg feucht aufbewahrt worden.)

Zeit der Aufbewahrung und deren Temperatur	Zahl der Moleküle Wasser auf 1 Molekül $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , bestimmt durch Trocknen bei:	
	15°	100°
1. 15 Jahre Zimmertemperatur (Schiff). . . . .	—	1.1 (an der Luft)
2. 7 Jahre Zimmertemperatur (Wittstein). . . . .	1.5 (an der Luft)	—
3. 6 Jahre Zimmertemperatur (van Bemmelen). . . . .	1.0 (in trockner Atm.)	{0.81 (an der Luft) 0.45 (in trockner Atm.)
4. 8 Monate Zimmertemperatur (eigene Versuche). . . . .	2.4 (an der Luft)	1.10 (an der Luft)
5. Frisches Präparat. . . . .	4.0 (» » »)	1.21 (» » »)
desgl. 6 Tage 40°. . . . .	4.0 (» » »)	1.15 (» » »)
» 42 » 50–68°. . . . .	—	0.5 (» » »)
nach Versuchen von Davies)		
1) 1 Tage 65°. . . . .	0.65 (an der Luft)	0.63 (» » »)
3 » 70°. . . . .	1.10 (» » »)	0.66 (» » »)
(eigene Versuche)		
7–8 Stdn. 100°) Péan de	—	0.95 (» » »)
1 Tag » St. Gilles	—	0.83 (» » »)
3 Tage »	—	0.5 (» » »)
4–5 Tage 100° (Davies). . . . .	—	0.37–0.6 (an der Luft)
4–5 » trocken auf 100° (Davies)	—	0.95 (an der Luft)

Aus der letzten Tabelle ergeben sich vor allem zwei Thatsachen, auf die ich hier besonders hinweisen möchte, da sie für meine späteren Schlussfolgerungen von Bedeutung sind.

Zunächst lässt sich aus der Combination von Versuch 3, 4 und 1 folgern, dass die Wasserabgabe des Colloids bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam zu einem Product mit minimalem Wassergehalt führt, welches nach 6 Jahren, wie van Bemmelen (l. c.) ausführlich dargethan hat, mindestens theilweise noch Colloid ist; dieser minimale Wassergehalt ist nach spätestens 6 Jahren mit 0.81 Molekülen Wasser (100°) erreicht; denn nach weiteren 9 Jahren ist er wieder auf 1.1 Molekül angestiegen (Versuch 1). Zweitens zeigt die ganze Zusammenstellung bezüglich der Geschwindigkeit, mit welcher die Umwandlung des Colloids vor sich geht, dass über 40°, und zwar in der Nähe von 50–60°, ein Punkt liegt, oberhalb welches dieselbe mit ganz erheblicher Beschleunigung sich erreichen lässt, sodass sie im Verlauf von Tagen schon zu einem Product mit weniger als 0.5 Molekülen führt, während bei niederer Temperatur ein solch'

minimaler Wassergehalt selbst nach Jahren noch nicht zu beobachten war.

Die bisher besprochenen Versuche beschäftigten sich ausschliesslich mit dem rothen Colloïd; sie zeigten die ausserordentliche Trägheit, mit welcher dessen Umwandlung — möglicher Weise in Folge grosser innerer Reibung oder sehr erheblicher Oberflächenspannung — vor sich geht; noch grösseren Widerstand setzt aber das gelbe Colloïd der Anhydrisirung entgegen — doch verweise ich hier bezüglich der experimentellen Daten auf van Bemmelen's Arbeit (l. c.).

Es wäre nun vielleicht möglich gewesen, ausgehend von dem natürlichen Brauneisenstein, Göthit oder Rotheisenstein, einen Uebergangspunkt von einem Hydrat in das andere oder in das Anhydrid oder umgekehrt aufzufinden. Aber selbst 10 Tage langes Erhitzen der beiden feinst geschlämmten Hydrate und des Oxyds auf  $50^{\circ}$ ,  $75^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  hatte nur eine minimale Verschiebung des Wassergehaltes zur Folge, und auch gesättigte Magnesiumchloridlösung blieb bezüglich der Entwässerung bei  $50^{\circ}$  und  $75^{\circ}$  in dieser Zeit ohne Wirkung.

Nach all' dem erschien es mir aussichtslos, auf den zur Lösung solcher Fragen bisher üblichen Wegen dem Ziele, die Bildungsbedingungen der Hydrate des Eisenoxys zu ermitteln, näher zu kommen, und ich studirte deshalb den Einfluss hohen Druckes unter Wasser, einerseits auf die rothen und gelben colloïdalen Hydrate, andererseits auf die natürlichen Producte, den Roth- und Braun-Eisenstein, und fand im ersten Fall meine Versuche von Erfolg belohnt; denn durch Anwendung genügend hohen Druckes ist es möglich, das rothe Colloïd schon binnen wenigen Tagen in wirkliche Hydrate überzuführen, und zwar erhielt ich:

über  $30^{\circ}$  und bis etwa  $42.5^{\circ}$  das dem Brauneisenstein entsprechende gelbe Hydrat,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,

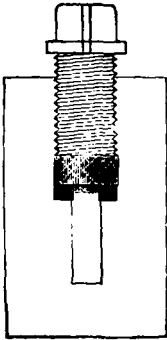
bis etwa  $62.5^{\circ}$  das dem Göthit entsprechende gelbrothe Hydrat,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

und über  $62.5^{\circ}$  das dem Hydrohämatit entsprechende ziegelrothe Hydrat,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Wasserfreies Oxyd habe ich bei hohem Druck unter  $100^{\circ}$  bis jetzt nicht erhalten, sodass es mir nicht möglich ist, eine obere Grenze für Hydrohämatit anzugeben.

Zur Erzeugung des nöthigen Drucks benutzte ich Bomben von der beistehend abgebildeten Form, welche sich mir nach mancherlei Versuchen und Aenderungen wegen ihrer Einfachheit vorzüglich bewährt haben.

In einen Schweisstahlcylinder von 110 mm Höhe und 80 mm Durchmesser ist ein Loch von 60 mm Höhe und 14 mm Weite gebohrt, welches sich oben mit scharfer Kante auf 15 mm erweitert und dort Raum für einen flachen Kupferferring von 4 mm Dicke und 18 mm Breite, ein Kupferblech von 1 mm Dicke und einen Gussstahlcylinder von 8 mm Höhe lässt; hieran schliesst sich das Gewinde für eine starke Schraube aus Schweisstahl mit 2.9 mm Ganghöhe. In dem Loch der Bombe liegt genau eingepresst ein getriebener Kupferbecher mit übergreifendem Rande, weil bei directem Contact des Eisenoxyds mit dem Eisen das erstere zu Oxyduloxyd reducirt wird. Zum Beschicken der Bombe füllt man erst das Colloïd mit luftfrei gemachtem Wasser von 4° ein, legt dann den Kupferferring ein und darüber das Blech und den Stahlcylinder und schraubt mit langem Schraubenschlüssel so fest zu, bis der Kupferferring völlig zur Seite gepresst ist — zum Theil in die Bombe hinein, zum Theil nach oben. Der so erzeugte Druck dürfte 5000 Atmosphären erreichen, lässt sich aber kaum mehr als schätzen; doch nimmt Spring für das Flüssigwerden von Kupfer ca. 6000 Atmosphären an, und bis nahe an diesen Punkt wird in obiger Weise der Druck sicher getrieben.



In diesen Bomben wurde zunächst das rothe Colloïd — dargestellt durch [kalte] Fällung einer Ferrichloridlösung mit Ammoniak — bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. Nach einigen Tagen wurden die Schrauben geöffnet, die Stahlcylinder durch Klopfen mit dem Hammer auf die Bombe gelockert und herausgeworfen, und die Kupferdeckel eingeschlagen. Das Product wurde auf Gooch-Tiegel abfiltrirt, erst bei Zimmertemperatur über 15-procentiger Natronlauge, dann bei 105° und eventuell auch noch bei 150° an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen, geglüht und wieder gewogen. Ob nun ein wirkliches Hydrat gebildet war, liess sich einerseits an der Art des Constantwerdens erkennen, andererseits daran, dass das Product oberhalb 15° und bis 150° im Wesentlichen auch constant blieb in seiner Zusammensetzung. Ausserdem liessen Controlversuche, welche ich mit Colloïd anstellte, welches keinem Druck ausgesetzt wurde, den Einfluss des Letzteren deutlich erkennen. Im ersten Falle waren die Producte sogleich constant, im letzteren schwankten sie in ihrem Wassergehalt mit der beim Trocknen jeweils herrschenden Temperatur der Umgebung.

In der nachstehenden Tabelle sind alle an dem rothen Colloïd ermittelten Zahlen zusammengestellt.

Tabelle III. Einfluss des Druckes.

Temperatur	Zeit	Wasserdampftension der Umgebung	Aufgenommene Menge Wasser			
			unter Druck		ohne Druck	
			in pCt.	in Mol.	in pCt.	in Mol.
30°	40	15° über 15-proc Natronlauge	15.3	1.62	—	—
		105° an der Luft	14.45	1.50	—	—
35°	30	15° über 15-proc. Natronlauge	15.1	1.6	—	—
		105° an der Luft	14.52	1.5	—	—
40°	10	von 15—105° nahezu constant	14.40	1.5	—	—
42.5°	8	15° über 15-proc. Natronlauge	13.33	1.36	31.0	4.0
		105° an der Luft	—	—	11.4	1.15
45°	20	von 15—105° nahezu constant	9.95	0.98	—	—
47.5°	20	» » » »	10.10	1.0	—	—
50°	20	» » » »	9.85	0.97	—	—
55°	20	» » » »	10.13	1.0	—	—
57.5°	20	» » » »	10.13	1.0	—	—
60°	20	» » » »	9.90	0.98	—	—
62.5°	12	» » » »	9.98	0.99	—	—
65°	11	» » » »	5.33	0.50	6.67	0.65
70°	4	» » » »	5.51	0.52	15° 11.2	1.1
70°	11	» » » »	5.13	0.49	105° 6.9	0.66
85°	3	» » » »	4.45	0.49	—	—

Als feste Punkte auf den Grenzlinien der Existenzgebiete der einzelnen Hydrate unter hohem Druck hat man also für Brauneisenstein etwa 42.5°, für Gölthit etwa 62.5°, und für Hydrohämatit oberhalb 75°, da jenseits dieser Temperatur der Wassergehalt schon wieder geringer wird.

Um zu den die Existenzgebiete begrenzenden Curven weitere Punkte zu ermitteln, untersuchte ich auch das Verhalten des rothen Colloids in mit Magnesiumchlorid gesättigter Lösung bei gleichzeitig hohem Druck; doch sind nachstehender Tabelle IV zufolge die betreffenden Versuche zu unvollständig, um diesbezügliche Schlüsse zu gestatten.

Tabelle IV.  
Einfluss gesättigter Magnesiumchloridlösung.

Temperatur	Zeit	Wasserdampftension	Aufgenommene Menge Wasser unter Druck	
			in pCt.	in Mol.
40°	5 Tage	25° über 15-proc. Natronlauge	17.8	—
		105° an der Luft	11.27	—
50—58°	10 »	25° über 15-proc. Natronlauge	11.6	1.1
		105° an der Luft	10.1	1.0



Es fand sich also bei 40° Brauneisenstein neben Colloïd vor und bei 55–58° das Hydrat  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Zu den beiden vorhergehenden Tabellen möchte ich ausdrücklich bemerken, dass die darin mitgetheilten Resultate nur bei Verwendung von frischem Colloïd erhalten werden; ältere Präparate geben stets Hydrate von geringerem Wassergehalt, wie dies nachstehende Tabelle V zeigt, bei welcher ein acht Monate altes Colloïd zur Verwendung kam.

Tabelle V. Einfluss der Zeit.

Temperatur	Zeit der Druckwirkung	Getrocknet bei	Aufgenommene Menge Wasser	
			Gefunden	Berechnet
35°	25 Tage	105°	12.33 pCt.	14.44 pCt.
50°	12 »	105°	8.5 »	10.11 »
62.5°	12 »	105°	8.5 »	10.11 »
70°	11 »	105°	4.65 »	5.32 »

Während nun das rothe Colloïd in seiner Umwandlung durch hohen Druck stark beeinflusst wird, ist dies bei dem gelben kaum der Fall, und bei den natürlichen Hydraten ist ein Einfluss überhaupt nicht zu beobachten. Zu den nachstehenden Versuchen diente ein nach der Vorschrift von Tommasi bei 90° bereitetes gelbes Hydrat.

Tabelle VI.  
Einfluss der krystallinischen Beschaffenheit.

	Temperatur	Zeit	Wasserdampfension	Aufgenommene Menge Wasser	
Gelbes Colloïd	25°	frisch bereitet	25° über 15-proc. NaOH	17.65 pCt.	
			105° an der Luft	16.27 »	
			25° über 15-proc. NaOH	16.3 »	
55° unter Druck	11 Tage	105° an der Luft	105° an der Luft	15.8 »	
			70° unter Druck	11 »	25° über 15-proc. NaOH
			105° an der Luft	15.77 »	
Brauneisenstein <sup>1)</sup> mit 12.3 pCt. $\text{H}_2\text{O}$	70–75° unt. Druck	105°	8 »	15–200°	12.3 »
Rotheisenstein <sup>1)</sup> mit 1.86 pCt. $\text{H}_2\text{O}$	40–50° unt. Druck	105°	9 »	an der Luft 105°	1.72 »

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass das gelbe Hydrat, welches von Bemmelen dem rothen gleichfalls als Colloïd zur Seite stellt,

<sup>1)</sup> Die schön krystallisirten Mineralien, welche hier zur Verwendung kamen, verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Geh. Rath. Klein.

bezüglich seiner Aufnahmefähigkeit von Wasser unter Druck von dem rothen Colloïd sich so erheblich verschieden verhält, dass es wohl angebracht ist, dasselbe als wirkliches Hydrat und nicht als Colloïd anzusehen.

Was nun nochmals Tabelle III und IV anbelangt, so zeigen die Producte von 30<sup>0</sup> und 40<sup>0</sup> die gelbe Farbe des gepulverten Brauneisensteins, sowie dessen charakteristischen Wassergehalt mit 14.44 pCt.; sie entsprechen diesem aber auch hinsichtlich ihres spec. Gewichtes, welches für Brauneisenstein 3.4 — 3.95 beträgt, und welches ich an meinen Producten zu 3.85 ermittelte, sowie in ihrer Beständigkeit, indem sie bei 150<sup>0</sup> noch kein Wasser verlieren.

Die Producte von 42 — 62.5<sup>0</sup> sind gelbroth und entsprechen im Wassergehalt und spec. Gewicht dem Göthit mit 10.11 pCt. Wasser und  $D = 3.8 - 4.3$ . Meine Daten sind 10.11 resp. 10.54 pCt. Wasser und  $D = 4.2$ .

Die Producte von 65 — 85<sup>0</sup> sind ziegelroth und zeigen den Wassergehalt und das spec. Gewicht des Hydrohämatis mit 5.32 pCt. Wasser und  $D = 4.70$ ; gefunden: 5.13 — 5.33 pCt. Wasser und  $D = 4.67$ .

Sämmtliche Producte sind derart feinkörnig, dass sich selbst bei 600-facher Vergrößerung mit Sicherheit krystallinische Beschaffenheit nicht erkennen lässt.

Im Folgenden werde ich nun versuchen, sowohl die hier mitgetheilten Resultate zu erklären, als auch gleichzeitig Licht in die bei den Eisenhydraten scheinbar so complicirten Verhältnisse zu bringen.

Fasst man mit van Bemmelen ein Colloïd lediglich als eine Zwischenstufe zwischen dem festen und flüssigen Zustand auf, so hängt die Art des sich als Endzustand hieraus entwickelnden Productes — ob nun Anhydrid oder Hydrat — offenbar lediglich von dem darauf wirkenden Druck und den Temperaturbedingungen ab. Ob aber dieser Endzustand sofort oder unter intermediärer Bildung von Zwischenproducten, sofern solche existiren, erreicht wird, wird einerseits von der Beweglichkeit der intermediär sich bildenden Moleküle, andererseits von der Differenz des Energieinhaltes der verschiedenen zwischenliegenden Verbindungen abhängen.

Je leichter beweglich das Molekül und je grösser die Differenz des Energieinhaltes der einzelnen Verbindungen ist, um so rascher wird sich die Umwandlung vollziehen.

Wenden wir uns nach diesen allgemeinen Erörterungen zu dem Eisenoxyd und seinen Hydraten, so ist zunächst die Frage: in welcher Reihenfolge ordnen sich dieselben bezüglich ihres Energieinhaltes? Hierin steht das Colloïd, als Zwischenstufe zwischen flüssig und fest, jedem Hydrat und dem wasserfreien Oxyd sicher voran; denn die Verwandlung des Colloïds in das Oxyd erfolgt bei dunkler Rothgluth unter Verglimmen. Ihm schliessen sich dann das wasserfreie

Oxyd und die Hydrate an in dem Maasse wie ihr Wassergehalt zunimmt; denn in einer Reihe gleichartiger Verbindungen ist der Energieinhalt einer Verbindung um so grösser, je höher die Temperatur ist, die sie zu ihrer Existenzbedingung nöthig hat. Die Reihenfolge ist also: Colloïd → Anhydrid → Halbhydrat → Monohydrat →  $1\frac{1}{2}$ -Hydrat.

Die Differenzen des Energieinhaltes der einzelnen Verbindungen können hier nicht sehr grosse sein, da deren Uebergangspunkte so nahe bei einander liegen; und wie aus Tabelle II und VI ersichtlich ist, ist auch unter gewöhnlichen Umständen die Beweglichkeit der Moleküle eine sehr geringe. Die Möglichkeit der primären Bildung des wasserfreien Oxyds aus dem Colloïd ist also durchaus gegeben und tritt nach Tabelle II unter normalen Verhältnissen stets ein (Versuch 3)<sup>1)</sup>; aber dass der Endzustand, welchen das Colloïd in freier Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur erreichen wird, Brauneisenstein sein muss, folgt zweifellos daraus, dass alle Rotheisenerzlagen an dem zu Tage Liegenden — wenn auch erst im Laufe von Jahrzehnten und Jahrhunderten — in dieses Hydrat übergehen; der Brauneisenstein ist also unter gewöhnlichen Umständen in Gegenwart von Wasser offenbar das einzig stabile Hydrat des Eisenoxyds, während sich das wasserfreie Eisenoxyd in metastabilem Zustand befindet — Verhältnisse, die man in ganz ähnlicher Weise beim Gyps und Anhydrid wiederfindet. Wie beständig ein solcher metastabiler Zustand sein kann, zeigt auch die von Cohen und van Eyk festgestellte Thatsache, dass das Zinn sich Jahrhunderte lang in dem uns wohlbekannten metastabilen Zustand befinden kann, ehe es sich in den stabilen, krystallinischen Zustand umwandelt, der unsere Zinngeräthe zu einem grauen Pulver zerfallen lässt. (Umwandlungstemperatur 20°.)

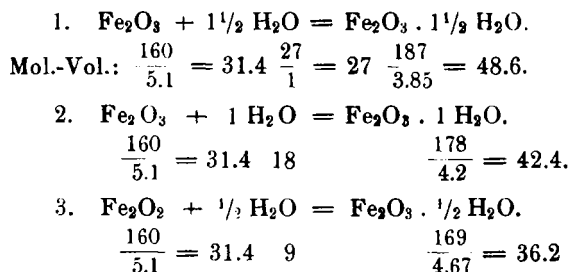
In welcher Weise der Xanthosiderit, das Hydrat mit 2 Mol. Wasser, sich den bisher besprochenen Hydraten anschliesst, konnte ich bislang nicht ermitteln; doch vermute ich dessen Existenz in demjenigen gelben Hydrat, welches bei einer Temperatur unterhalb 70° nach der Vorschrift von Tommasi gewonnen wird.

Damit finden nun auch die in Tabelle II gegebenen Resultate eine durchaus befriedigende Erklärung: Der Wasserverlust des Colloïds führt, wenn auch äusserst langsam, zuerst zum wasserfreien Oxyd. Diese Anhydrisirung mag zwar sehr weit gehen, sie wird aber unter Wasser und bei niedriger Temperatur niemals eine vollständige werden, da gleichzeitig mit dieser Reaction eine andere mit noch erheblich

<sup>1)</sup> Der Wassergehalt des 6 Jahre alten Präparates von van Bemmelen, ermittelt bei 100° in trockner Atmosphäre, beträgt 0.45 pCt.; derjenige reinen Colloïds würde 1 pCt. unter denselben Bedingungen betragen. Nun ist aber ein Theil des Präparates von van Bemmelen sicherlich noch Colloïd, und es bleibt also nur die Annahme, dass der Rest wasserfreies Oxyd sei.

geringerer Geschwindigkeit verläuft, welche das wasserfreie Oxyd in Brauneisenstein verwandelt, sodass zu einer gewissen Zeit stets Gemenge von anhydrischem Oxyd und Brauneisenstein und event. auch noch Colloïd von mehr oder minder rother Farbe resultiren müssen<sup>1)</sup>. Gestützt wird diese Auffassung, deren Beweis im Laboratorium kaum erbracht werden kann, durch das Vorkommen von Eisenerzen mit den allerverschiedensten Wassergehalten, und Aufgabe einer geologischen Untersuchung wird es sein, von diesen Gesichtspunkten aus das Material zu sichten und meine Theorie auf ihren Werth zu prüfen.

Nach all' diesen Betrachtungen bietet auch die Deutung der Bildung des Brauneisensteins aus rothem Colloïd bei hohem Druck keine weiteren Schwierigkeiten. Sie findet ihre Erklärung in der Verschiedenheit der in Betracht kommenden Molekularvolumina, denn hoher Druck begünstigt stets die Bildung derjenigen Verbindung, welche unter Volumverminderung vor sich geht — und dies ist hier der Fall. Die Dichte des wasserfreien Oxyds ist 5.1, diejenige des Brauneisensteins 3.85, des Göthits 4.20 und des Hydrohämatis 4.67; man hat also:



d. h. die Molekularvolumina des Brauneisensteins, Göthits und Hydrohämatis sind erheblich kleiner als die Summe der Molekularvolumina der Componenten (58.4; 49.4; 40.4).

In wie weit lässt sich nun aus den unter hohem Druck ermittelten Uebergangspunkten ein Schluss ziehen auf die in der Natur herrschenden Verhältnisse? Sind die ermittelten Punkte am Ende nicht alle oder theilweise metastabiler Natur? Ein solcher Einwand lässt sich nicht von der Hand weisen, denn hier, wo der Druck die Bildung der Hydrate erleichtert, diejenige des Oxydes erschwert, werden die Uebergangstemperaturen für die Hydrate erniedrigt, für das Oxyd erhöht werden. Doch könnte der Einfluss des Druckes leicht überschätzt werden; denn einerseits hat van't Hoff bei seinen Untersuchungen am Kainit und Kieserit, welche sich bis auf 180 Atm. er-

<sup>1)</sup> Das Eisenoxyd besitzt ein ausserordentliches Färbvermögen und kann die Gegenwart selbst erheblicher Mengen Brauneisenstein völlig verdecken.

streckten, gezeigt, dass der äussere Druck gegenüber der jeweiligen Wasserdampftension für solche Punkte nur von geringer Bedeutung ist, andererseits sprechen die von der Natur bewiesene Stabilität des Brauneisensteins bei gewöhnlicher Temperatur und die Zähigkeit, mit welcher sich die anderen Hydrate und das wasserfreie Oxyd jeder Aenderung bei den in Betracht kommenden Temperaturen widersetzen, sehr für das nahe Zusammenliegen der wirklichen Uebergangspunkte mit den von mir beobachteten.

Zum Schluss möchte ich noch eine Anschauung berichtigen, welche ich in der geologischen und mineralogischen Literatur als Hypothese wiederholt aufgestellt finde:

Brauneisenstein soll von selbst in Rotheisenstein übergehen (Spring, Jahrbuch für Mineral. 99, I., 50). Diese Annahme ist nach dem Gesagten unmöglich, Rotheisenerz verlangt zu seiner Bildung aus Brauneisenstein stets höhere Temperatur als dies sich auch in der Natur beobachten lässt, da die den Silurschiefern eingeschalteten Brauneisenerzlager in Granitcontact zu Rotheisen umgewandelt werden (Rosenbusch). Der oben besprochene Uebergang des rothen Colloïds in das Anhydrid hat hiermit nichts zu thun; denn Brauneisenstein und das rothe Colloïd sind zwei durchaus verschiedene Dinge<sup>1)</sup>.

#### Zusammenfassung.

1. Das rothe colloïdale Eisenhydroxyd geht unter hohem Druck unter Wasser im Verlaufe relativ kurzer Zeiträume in ein wirkliches Hydrat über, und zwar in Brauneisenstein bei Temperaturen bis ca.  $42.5^{\circ}$ , in Göthit bei ca.  $42.5 - 62.5^{\circ}$  und darüber in Hydrohämait. Die obere Temperaturgrenze für die Bildung des Letzteren wurde noch nicht aufgefunden.

Damit ist dargethan, dass die Art des jeweils sich bildenden wirklichen Hydrats des Eisenoxyds, ebenso wie sich dies bei allen bisher untersuchten Salzhydraten feststellen liess, im Wesentlichen nur von der Tension des Wasserdampfes seiner Umgebung abhängig ist.

2. Die gelbe Modification des Eisenhydroxyds ist kein wahres Colloïd, wie dies van Bemmelen annimmt, da sein Wassergehalt durch hohen Druck selbst bei einer Temperaturänderung zwischen  $40 - 70^{\circ}$  kaum beeinflusst wird.

3. Aus einer Zusammenstellung alles dessen, was an thatsächlichem Material bisher bekannt ist, ziehe ich den Schluss, dass unter gewöhnlichen Druck und Temperaturverhältnissen das rothe Colloïd zunächst sehr langsam in wasserfreies Oxyd übergeht; dieses nimmt,

<sup>1)</sup> Aehnliche Studien an den Colloïden des Aluminium- und Silicium-Oxyds sind im Gange.

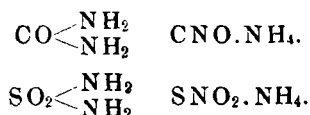
gleichzeitig mit diesem Process, jedoch langsamer Wasser auf und verwandelt sich zuletzt in Brauneisenstein, welcher unter normalen Verhältnissen das einzig wirklich stabile Hydrat des Eisenoxyds darstellt.

4. Aus dem Gesagten folgt, dass reines Rotheisenerz aus seinem Hydrate nur bei höherer Temperatur, also z. B. im Granitcontact, gebildet werden, aus dem Colloid aber nur unter Annahme besonders günstiger Verhältnisse während seiner Dehydratisirung hervorgehen kann.

511. A. Hantzsch und A. Holl: Ueber das sogen. Sulfimid.  
(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Das Sulfimid ist bekanntlich von W. Traube<sup>1)</sup> unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid neben Sulfamid nachgewiesen und bisher zwar in Form seiner Salze, nicht aber in freiem Zustande isolirt worden.

Zur erneuten Untersuchung wurden wir dadurch veranlasst, dass nach den bisherigen Versuchsergebnissen Sulfamid und Sulfimidammonium als Structurisomere erscheinen, die anscheinend in genau demselben Verhältniss zu einander stehen, wie Harnstoff und Ammoniumcyanat:



Da aber eine derartige einfache Structurisomerie bei rein anorganischen Verbindungen — mit Ausnahme der Isomerie zwischen complexen Salzen (Ionen-Isomerie) — noch nicht unzweifelhaft nachgewiesen worden ist<sup>2)</sup>, da z. B. die Isomerie der zwei Verbindungen von der Formel  $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$  (Untersalpetrige Säure und sogen. Nitramid) mindestens mit gleichem Rechte als Stereoisomerie gedeutet werden kann, so hatte das genauere Studium des obigen Isomeriepaares, dessen beide Formen auffallend beständig sind, also des Sulfimids und in zweiter Linie auch des Sulfamids für uns ein besonderes Interesse. Dabei war auch die Frage nach der Constitution des Sulfimids und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2472 [1892] und 26, 610 [1893].

<sup>2)</sup> Vergl. A. Hantzsch, über Structurisomerie bei anorgan. Verbindungen. Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 106.