

472. Otto Hauser: Ueber eine neue Klasse von Eisenverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Juli 1905.)

Gelegentlich analytischer Versuche über Zirkon-Eisen-Trennungen machte ich die Bemerkung, dass auch einige Eisensalze, und zwar sowohl solche der Ferro- wie der Ferri-Stufe, ziemlich leicht in überschüssiger Ammoniumcarbonatlösung löslich sind. Die nähere Untersuchung zeigte dann, dass aus Ferrosalz-Ammoniumcarbonatlösungen unter geeigneten Bedingungen ein Eisenammoniumcarbonat erhalten werden kann, das, der Formel $\text{Fe}_2 \cdot (\text{NH}_4) \cdot (\text{CO}_3)_3 \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechend, einen neuen Typus von Eisenverbindungen repräsentirt. Aus der Ferro- und Ferri-Stufe gemischte Eisensalze waren bisher nur als Abkömmlinge des Magnet-eisensteins $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, und auch diese nur ungenau, bekannt. Eisenverbindungen von dem Oxydationsgrad des obigen Salzes Fe_6O_7 sind noch nie hergestellt worden.

Die Thatsache, dass der aus Ferro- und Ferri-Salzen durch Ammoniumcarbonat entstandene Niederschlag durch das überschüssige Reagens wieder in Lösung gebracht wird, ist in sämtlichen Handbüchern und den mir zugänglichen Lehrbüchern der anorganischen und analytischen Chemie nirgends erwähnt. Obgleich ich nun nicht annehmen kann, dass diese einfache Reaction bisher völlig übersehen worden ist, gebe ich hier, um sie der unverdienten Vergessenheit zu entreissen, zunächst doch eine kurze Uebersicht über ihre wichtigsten Daten. Ferrisalzlösungen geben, mit Ammoniumcarbonat versetzt, zunächst den bekannten rothen Niederschlag, überschüssiges Ammoniumcarbonat löst denselben leicht zu einer blutrothen Flüssigkeit auf. Aus der Lösung ist das Eisen durch -SH' fällbar, ausserdem durch Kohlensäure bindende Reagentien, wie Chlorcalcium u. s. w., und beim Kochen durch Alkalien, nicht dagegen durch ein spezifisches Ferri-Ion-Reagens wie Kaliumferrocyanid. Umgekehrt löst Ammoniumcarbonat Berlinerblau in frisch gefälltem Zustande glatt mit violetter Farbe auf; das getrocknete Product des Handels wird zwar langsamer, aber gleichfalls vollständig, gelöst, sofern es rein ist. Das Eisen ist in derartigen Lösungen mithin als complexes Ion enthalten; nähere Mittheilungen über diesen Gegenstand werden an anderer Stelle gelegentlich der Publication einer ausgedehnteren Versuchsreihe über die Complexbildung des Ferro- und Ferri-Ions gemacht werden. Beim Eindampfen setzt die Ferri-Ammoniumcarbonatlösung Ferrihydroxyd ab, auch beim langsamen Eindampfen in der Kälte; in verschlossenen Gefässen ist sie mehrere Wochen lang beständig.

Weit schwerer als der Niederschlag aus Ferrisalzen löst sich das aus Ferrosalzlösungen durch Ammoniumcarbonat gefällte weissliche, basische Ferrocarbonat in dem überschüssigen Reagens wieder auf. Die betr. Mengenverhältnisse gehen aus den unten gemachten präparativen Angaben hervor. Die entstandenen Lösungen sind in frischem Zustand farblos oder nur sehr schwach gefärbt.

Die wichtigste Eigenschaft dieser aus Ferrosalz erhaltenen Lösungen ist jedoch die, sich unter Absorption von Luftsauerstoff zu oxydiren und dabei nahezu das gesammte Eisen in Form eines schwer löslichen, grünlich-weissen Niederschlags abzusetzen. Am besten geht man zu dessen Darstellung vom Mohr'schen Salz aus. 10 g desselben werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonatlösung versetzt unter fortwährendem Umschütteln, bis sich der anfangs entstandene weisse Niederschlag wieder gelöst hat und eine völlig klare Lösung entstanden ist. Es sind dazu von bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösung (ca. 200 g Ammoniumcarbonat des Handels im Liter enthaltend) ungefähr 1000 ccm nöthig, von verdünnteren Lösungen entsprechend mehr. Die so erhaltene, völlig farblose Flüssigkeit wird zur Entfernung eventueller Fremdkörper rasch durch eine Nutsche abgesaugt und dann in einer lose verschlossenen Pulverflasche stehen gelassen. Die Lösung bräunt sich nun ohne Abscheidung von Ferrhydroxyd von oben her rasch, während gleichzeitig ein schwach grünlich gefärbter Niederschlag sich zu Boden setzt (Beginn nach ca. $\frac{1}{2}$ Stde.). Nach zweitägigem Stehen ist die Ausfällung beendet, die überstehende Flüssigkeit giebt mit Schwefelwasserstoff oder, angesäuert und oxydirt, mit Kaliumferrocyanid nur mehr eine sehr schwache Eisenreaction. Diese Verhältnisse werden nicht wesentlich verändert dadurch, dass man die anfängliche Lösung mit ihrem gleichen Volumen Wasser oder concentrirter Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Nachdem einmal die Wiederauflösung des Ferrocarbonats erreicht ist, spielt also die Menge bezw. Concentration der dazu verwendeten Ammoniumcarbonatlösung innerhalb der angegebenen Grenzen für die Ausbeute eine geringe Rolle. Es ist erforderlich, der zu oxydirenden Flüssigkeit eine kleine Oberfläche zu geben (die verwendete Pulverflasche wird am besten bis zum Halse angefüllt), sonst geht die Oxydation leicht weiter bis zu den braunen Ferrilösungen, bei sehr grosser Oberfläche, ohne dass intermediär die Abscheidung des grünen Niederschlags eintritt. Diesen selben Effect erreicht man durch Oxydation mit starker Wasserstoffsperoxyd-Lösung. Wird solche der farblosen Ausgangslösung zugesetzt, so färbt sie sich sofort unter heftiger Erwärmung braunroth, bleibt aber völlig klar. Hat sich die Oxydation mit Luft richtig vollzogen, so ist die überstehende Lösung wieder völlig farblos.

Der Niederschlag besteht unter dem Mikroskop aus kleinen, doppelbrechenden Prismen, die häufig zu sternförmigen Bündeln verwachsen sind. In frischem Zustande besitzen die Krystalle eine hellgrüne Färbung, wenig dunkler als die des Mohr'schen Salzes. An der Luft färben sie sich sehr rasch dunkler, um über ein olivgrünes Product, von dem weiter unten noch zu reden sein wird, unter vollständiger Braunfärbung in Ferrihydroxyd überzugehen. In verdünnten Säuren löst sich das Salz unter Kohlensäureentwicklung leicht zu gelbgrünen Lösungen auf. Alkalien scheiden aus ihm ein schwarzes, stark magnetisches Oxyduloxyd ab unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak. Aus diesen Reactionen und den nachstehenden analytischen Daten geht hervor, dass die vorliegende Substanz ein basisches Ferri-Ferro-Ammoniumcarbonat ist; sie entspricht der Formel

$\overset{II}{Fe}_2(NH_4)(CO_3)_3 \overset{III}{Fe}O \cdot 2H_2O$. Die Erlangung eines einheitlichen Analysenmaterials bereitete wegen der leichten Veränderlichkeit durch den Luftsauerstoff erhebliche Schwierigkeiten. Als die beste Methode ergab sich nach mehreren vergeblichen Versuchen die folgende:

Von dem nach obiger Vorschrift hergestellten Niederschlag wird die überstehende Ammoniumcarbonatlösung grösstentheils abgegossen; mit dem Rest wird die Substanz auf eine Nutsche gebracht und rasch mit ausgekochtem Wasser mehrmals ausgewaschen und zwar so, dass sie immer von einer Flüssigkeitsschicht bedeckt bleibt. Dann wird unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregel das Wasser durch Alkohol und schliesslich dieser durch Aether verdrängt. Man setzt nun auf die Nutsche mittels eines Gummiringes oder einer ähnlichen Vorrichtung einen Trichter luftdicht auf und saugt ca. $\frac{1}{2}$ Stunde trockenes Wasserstoffgas hindurch. Diese Maassregel ist erforderlich, um eine geringe Menge Alkohol, die durch die Substanz hartnäckig festgehalten wird, zu entfernen. Die Substanz ist alsdann völlig trocken und nun weit beständiger als in feuchtem Zustand. Die Ausbeute beträgt aus 30 g Mohr'schem Salz ca. 9 g, während 10.6 g sich aus der unten abgeleiteten Formel berechnen. Beim Erhitzen entwickelt sie neben Ammoniak Wasser. Der Gesamteisengehalt wurde durch Glühen der Substanz als Fe_2O_3 , das zweiwerthige Eisen durch Titration mit Permanganat, Kohlensäure und Wasser durch Elementaranalyse bestimmt.

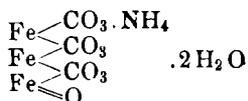
		Fe		CO ₂	H	NH ₃
		gesammt	zweiwerthig			
Gef.	I.	39.95	26.6	31.9	2.00	3.5
	II.	39.7	26.5			3.4
	III.	40.0	26.8			3.8
Ber.		40.14	26.76	31.61	1.91	4.07

Zur Bestätigung dieser Resultate wurde ein anderes Präparat unmittlbar nach dem Auswaschen mit Wasser auf dem Thonteller gleichmässig zerrieben und sofort analysirt. Die Zusammensetzung des (natürlich noch feuchten) grünen Pulvers war in pCt.:

Fe		CO ₂	NH ₃
gesammt	zweiwertig		
31.8	20.5	25	3.0

Diese Zahlen durch die betr. Atom- bzw. Molekular-Gewichte dividirt stehen zu einander in den Verhältnissen 0.569 : 0.367 : 0.568 : 0.177 oder sehr angenähert 3 : 2 : 3 : 1.

Die Zusammensetzung des Salzes wird wohl am besten durch die Formel



ausgedrückt. Auffallend ist, dass in allen Bestimmungen der Ammoniakgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde; vielleicht deutet dieser Umstand auf eine beginnende Dissociation der Verbindung hin.

Es ist von Interesse, dass Ostwald (Grundlinien, S. 582, I. Aufl.) die Existenz einer grüne Salze bildenden Base, die von Ferro- und Ferri-Oxyd gebildet wird, aus gewissen Eigenschaften der Ferrosalzlösungen gefolgert hat. Diese Base ist das aus dem basischen Ferri-Ferro-Ammoniumcarbonat durch caustische Alkalien entstehende Oxyd Fe₆O₇. Es möge hier noch bemerkt werden, dass nach Berthier (Ann. Chim. Phys. [2] 27, 19) dem Eisenhammerschlag diese Formel zukommen soll. Da nach Haber (Zeitschr. für Elektroch. 7, 723) ausser dem Magneteisenstein noch ein Eisenoxyd der Formel Fe₈O₁₁ existirt, so haben wir also mindestens drei dunkel gefärbte und magnetische Ferri-Ferro-Oxyde des Eisens. Eine genauere Untersuchung dieser Oxyde, von denen das niederste durch obige Untersuchung als salzbildend nachgewiesen ist, sowie der Eigenschaften gemischter Ferro-Ferri-Salzlösungen behalte ich mir vor; die betr. älteren Angaben von Lefort u. A. sind sehr der Revision bedürftig.

Bei langsamer Oxydation des Salzes NH₄Fe₂.FeO(CO₃)₃.2H₂O bildet sich zunächst ein olivgrünes Pulver, für das ich mit grosser Regelmässigkeit das Verhältniss $\overset{II}{\text{Fe}}:\overset{III}{\text{Fe}} = 1:1$ gefunden habe. Ob hier ein einheitliches Salz vorliegt, müssen weitere Untersuchungen noch zeigen. Jedenfalls verläuft von diesem Punkt an die Oxydation weit langsamer.

Charlottenburg. Anorg.-Chem. Lab. Kgl. Techn. Hochschule.