

72. Ernst Weitz und Herbert Müller: Über die Einwirkung von Ammoniak auf wäßrige Eisen(2)-salz-Lösungen¹⁾.

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

(Eingegangen am 31. Dezember 1924.)

Komplexe des zweiwertigen Eisens mit Ammoniak sind bisher fast²⁾ nur auf trockenem Wege, durch Einwirkung von NH_3 -Gas auf wasserfreie Ferrosalze, erhalten worden — als weiße, voluminöse Pulver, die an der Luft durch Oxydation und NH_3 -Abgabe schnell zerfallen und von Wasser augenblicklich zersetzt werden. Die bekannte Tatsache, daß Ferrosalz-Lösungen bei Gegenwart von Ammoniumsalzen durch NH_3 nicht gefällt werden, hat man hingegen, besonders in der analytisch-chemischen Literatur³⁾, allgemein nicht mit der Bildung von Fe-NH_3 -Komplexen in Zusammenhang gebracht, sondern, unter Berufung auf die von Lovén⁴⁾ gedeuteten analogen Erscheinungen beim Magnesium, damit erklärt, daß die Ammoniumsalze die Ionisation des Ammoniumhydroxyds stark herunterdrücken und die so verringerte OH' -Konzentration dann für die Fällung (Überschreiten des Löslichkeitsproduktes) von Eisen(2)-hydroxyd nicht mehr ausreicht.

Bei Versuchen, die in einem andern Zusammenhang stehen, haben wir nun gefunden, daß solche ammoniakalische Eisenlösungen — genau wie die neutralen oder schwach sauren — instände sind, NO unter Braunfärbung aufzunehmen. Die beim Chlorid und Nitrat schwerlöslichen, in braunschwarzen Oktaedern ausfallenden Reaktionsprodukte haben die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]X_2$ von Nitroso-pentammin-ferrosalzen. Der NH_3 -Gehalt dieser Verbindungen, über die Näheres später berichtet wird⁵⁾, zwingt zu dem Schlusse, daß auch die NO-freien ammoniakalischen Lösungen bereits Ammin-ferrosalze enthalten. Die daraufhin angestellte Untersuchung hat dies in vollem Umfange bestätigt.

Leitet man nämlich in genügend konz. Eisen(2)-lösungen, die nicht allzuviel von dem zugehörigen Ammoniumsalz (etwa 2 bis 5 Mol. auf 1 Fe) enthalten, NH_3 -Gas in langsamem Strom unter sorgfältigem Luftabschluß ein, so lassen sich 3 Phasen unterscheiden: I. Zuerst fällt grünlichweißes Eisen(2)-hydroxyd; die Ausscheidung beginnt sofort beim Zutritt der ersten NH_3 -Blasen, obwohl dann die OH -Konzentration der Lösung noch äußerst klein ist; demnach kann die Löslichkeit des Eisen(2)-hydr-

¹⁾ Über diese Versuche sowie über analoge mit Magnesium- und Mangan(2)-salz-Lösungen habe ich schon auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker am 13. Juni 1924 in Rostock vorgetragen; vergl. Z. Ang. 37, 391 [1924]. Weitz.

²⁾ W. Biltz und Hüttig, Z. a. Ch. 109, 99 [1920], haben schon durch Einwirkung von konz. wäßrigem Ammoniak auf Eisen(2)-jodid das schwerlösliche Hexammin-ferro-jodid in nicht ganz reinem Zustande dargestellt.

³⁾ vergl. die sämtlichen neueren Lehrbücher der analytischen Chemie; s. a. Anm. 4.

⁴⁾ Z. a. Ch. 11, 404 [1896]. Dort ist (S. 405) angegeben, daß W. Ostwald in seinen „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ das Ausbleiben der Magnesiumfällung auf die Bildung von Mg-NH_3 -Komplexen zurückgeführt habe; in den späteren Auflagen seines Buches hat sich Ostwald dann aber der Lovénschen Auffassung angeschlossen.

⁵⁾ Es sei hier nur darauf hingewiesen, daß in den besonders vom „Salpetersäure-Ring“ her altbekannten braunen Fe-NO -Verbindungen wahrscheinlich analog zusammengesetzte Nitroso-pentaquo-ferrosalze, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]X_2$, vorliegen.

oxyds nur sehr gering sein — von ganz anderer Größenordnung als die des oft damit verglichenen Magnesiumhydroxyds⁶⁾. II. Mit wachsendem NH_3 -Gehalt nimmt der Hydroxyd-Niederschlag nach einiger Zeit wieder ab und geht schließlich ganz in Lösung⁷⁾. Dies ist für unsere Betrachtung besonders wichtig; denn bei konstantem Ammoniumsalz-Gehalt muß doch nach der Gleichung $[\text{OH}'] = k \cdot [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4']$ die Konzentration der OH' -Ionen in gleichem Maße ansteigen wie die des NH_3 ; wenn dabei trotzdem Auflösung des primär gefällten Eisen(2)-hydroxyds eintritt, so gibt es dafür keine andere Erklärung als die Bildung von Eisen- NH_3 -Komplexen. III. Diese Komplexe erscheinen dann auch sehr bald in kristallisiertem Zustande, wenn man das Einleiten des NH_3 weiter fortsetzt; da, wo sie besonders schwerlöslich sind (beim Bromid, Jodid und Perchlorat), beginnt ihre Ausscheidung sogar schon, bevor alles Hydroxyd gelöst ist.

Aus dem Eisen(2)-chlorid, -bromid, -jodid, -nitrat und -perchlorat werden so die entsprechenden Hexammin-ferrosalze, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$, erhalten; das Sulfat gibt kein Hexammin, sondern, je nach der Menge des Ammoniumsalzes, Aquopentammin-ferrosulfat, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$, oder eine Doppelverbindung dieses Körpers mit 1 Mol. Ammoniumsulfat, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, d. h. ein Ammin-Analogon des Mohrschen Salzes. Vom Acetat hat sich — offenbar wegen zu großer Löslichkeit — bisher überhaupt kein Ammin isolieren lassen; um so mehr eignet sich die konz. Lösung von Eisen(2)-acetat in Ammoniumacetat + NH_3 , in der wohl hauptsächlich Hexammin enthalten ist, zu doppelten Umsetzungen und gibt z. B. mit KBr , KJ oder NH_4ClO_4 sofort Niederschläge der entsprechenden schwerlöslichen Hexammin-ferrosalze, die auf diesem Wege leicht zugänglich sind. Da man andererseits den Hexammin-ferrohalogeniden durch Erhitzen in einem indifferenten Gasstrom wieder alles Ammoniak entziehen kann, ist hier ein bequemer Weg zur Darstellung der wasserfreien Eisen(2)-halogenide gegeben.

Die von uns gewonnenen Ammin-ferrosalze zeigen sowohl in kristallisiertem Zustande als auch in Lösung dieselbe blaßgrüne Farbe wie die „gewöhnlichen“, d. h. Hexaquo-ferrosalze, was einigermaßen bemerkenswert ist. Die Zersetzlichkeit an der Luft und beim Zusammenbringen mit Wasser⁸⁾ haben sie gemein mit den auf trockenem Wege (s. o.) dargestellten Amminen, deren weiße Farbe nur durch die feinere Verteilung bedingt ist.

Infolge der großen Oxydierbarkeit bzw. Reduktionswirkung der ammoniakalischen Eisen(2)-salz-Lösungen sind die (Hex-) Ammin-ferrosalze von stark oxydierenden Säuren, wie Chlor-, Brom-, Chrom- und Übergangssäure, überhaupt nicht existenzfähig: die Lösung des (Hex-) Ammin-ferroacetats gibt mit den Alkali- oder Ammoniumsalzen dieser Säuren Niederschläge von Eisen(3)-hydroxyd. Das Nitrat und das Perchlorat der Reihe ist zwar bei Zimmertemperatur noch gut faßbar (vergl. oben); beide Salze werden aber schon beim Erwärmen ihrer Lösung bzw. Suspension (in der NH_3 - usw. haltigen Mutterlauge) unter intramolekularer

⁶⁾ Die Literaturangaben darüber gehen allerdings auch sehr auseinander, vergl. z. B. E. Müller, „Das Eisen und seine Verbindungen“ [1917], S. 199.

⁷⁾ unter Zurücklassung von etwas Eisen(3)-hydroxyd; über das intermediäre Auftreten von dunkelgrünem Ferro-ferri-hydroxyd und dessen Beständigkeit vergl. den Versuchsteil.

⁸⁾ Bei der Isolierung muß dies natürlich berücksichtigt werden!

Reduktion und Oxydation zersetzt: Das Eisen wird als schwarzes Ferroferrioxyd gefällt, das Perchlorat- zum Chlor-Ion⁹⁾, der Nitratreist in der Hauptsache zu N_2O reduziert. Beim Perchlorat verläuft diese Umwandlung nur langsam und unvollständig, die Lösung des Nitrats hingegen wird beim langsamen Anwärmen plötzlich (in der Nähe von 90^0) undurchsichtig schwarz, und innerhalb weniger Minuten ist dann unter gleichzeitiger Gasentwicklung alles Eisen abgeschieden¹⁰⁾. Vom Eisen(2)-nitrit schließlich, das an sich weder in festem noch in gelöstem Zustande bekannt ist, scheint ein Ammin wenigstens in Lösung zu bestehen; denn beim Versetzen des Hexamminacetats mit $NaNO_2$ tritt zwar Gelbfärbung, jedoch keine Fällung ein; erst bei etwa 80^0 erfolgt Zersetzung unter Gasentwicklung ($N_2O?$) und Abscheidung von braunem $Fe(OH)_3$.

Nachdem so die Existenz von Ferro- NH_3 -Komplexen in wässrigen Medien sichergestellt ist, wird man auch zur Erklärung des analytisch-chemischen Verhaltens von Fe-Lösungen gegen Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumsalz die Bildung solcher Komplexe heranziehen müssen, und es fragt sich nur, ob die verringerte OH-Konzentration überhaupt noch eine Bedeutung hat. Diese Frage ist unbedingt zu bejahen: denn erfahrungsgemäß sind selbst recht beständige Ammine, z. B. die Hexammin-kobaltisalze, gegen OH'-Ionen auffallend empfindlich, d. h. die Amminmetall-hydroxyde sind meist viel zersetzlicher als die zugehörigen Salze¹¹⁾. Bei Gegenwart von Wasser ist darum das Ammoniak nicht nur komplex-bildend, sondern auch komplex-zerstörend, und viele Ammine, so auch die der Ferrosalze¹²⁾, sind in wässrigem NH_3 nur dann haltbar, wenn dessen Basenwirkung durch gleichzeitig vorhandenes Ammoniumsalz möglichst ausgeschaltet wird.

Die richtige Formulierung für das analytisch-chemische Verhalten ist also etwa die: ammoniumsalz-haltige Eisenlösungen werden durch Ammoniak

⁹⁾ Bekanntlich gehört $Fe(OH)_2$ zu den wenigen Stoffen, die auf Perchlorate reduzierend wirken.

¹⁰⁾ Diese Zersetzung ist schon von F. Haber und A. Kaufmann, Z. El. Ch. 7, 733 [1901], beobachtet worden an goldgelben Eisenlösungen, die durch Elektrolyse von wässrig-ammoniakalischem Ammoniumnitrat mit Eisen-Elektroden oder durch Erhitzen von fein verteiltem Eisen mit stark NH_3 -haltiger NH_4NO_3 -Lösung dargestellt waren. Auf Grund physikalisch-chemischer Messungen hat Kaufmann in diesen Lösungen bereits die Existenz von — nicht näher gekennzeichneten — Ferro- NH_3 -Komplexen angenommen; allerdings ist die „goldgelbe“ Farbe nicht diesen Komplexen eigen, sondern rührt vielleicht von einem gewissen Gehalt an komplexem Fe-Nitrit her (vergl. oben das Ammin-Fe-Nitrit), das durch Reduktion von Nitrat entstanden sein könnte.

¹¹⁾ Dies hängt nicht etwa einzig mit der Schwerlöslichkeit der Hydroxyde zusammen, sondern wesentlich auch damit, daß bei den Einlagerungskomplexen die Gleichgewichtskonstante

$$k = \{[Me(NH_3)_m] X_n\} / [MeX_n] \cdot [NH_3]^m$$

bei demselben Metall je nach dem Anion X oft recht verschiedene Werte hat und gerade besonders klein ist, wenn $X = OH$. Die Existenz solcher „Beziehungen zwischen Beständigkeit von Einlagerungsverbindungen und Natur des Anions“ ist bisher noch viel zu wenig beachtet; vergl. Weitz, A. 410, 139 [1915]; Ch. Z. 46, 915 [1922].

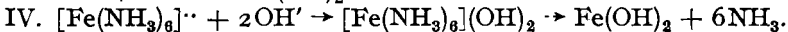
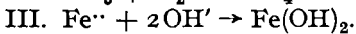
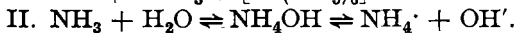
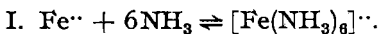
¹²⁾ Bei Abwesenheit von Wasser sind die Ammine der Ferrosalze (abgesehen von ihrer Oxydierbarkeit), verglichen mit denen anderer zweiwertiger Metalle, noch einigermaßen beständig; die Dissozierbarkeit der Hexammine wächst hier in der Reihenfolge Ni, Co, Fe, Cu, Mn, Zn; vergl. Ephraim, Anorg. Chemie, I. Aufl., S. 210.

darum nicht gefällt, weil sowohl die Konzentration der Fe-Ionen (infolge von Amminbildung) wie die der OH-Ionen (wegen der Zurückdrängung der Ionisation des NH_4OH) soweit herabgesetzt ist, daß das Löslichkeitsprodukt des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nicht mehr erreicht wird.

Dabei ist aber eins noch aufzuklären: Die analytische Chemie lehrt, daß sich bei Gegenwart von genügend Ammoniumsalz überhaupt kein Niederschlag bildet, während oben immer von einer primären Hydroxyd-Fällung die Rede gewesen ist, die erst durch mehr Ammoniak wieder in Lösung geht. Tatsächlich tritt diese primäre Fällung nur ein in ammoniumsalz-ärmeren Lösungen, sie wird bei steigendem Ammoniumsalz-Gehalt immer kleiner und bleibt schließlich bei einem bestimmten Grenzwert (Tabelle s. weiter unten) ganz aus¹³⁾.

Es liegt nahe, darin eine Folge der nach der Gleichung $[\text{OH}'] = k \cdot [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4']$ weiter verringerten OH'-Konzentration zu sehen. Dann müßten aber die OH'-Ionen wieder den alten Betrag erreichen, wenn die Menge des NH_3 im gleichen Verhältnis wie die des Ammoniumsalzes vermehrt würde; die Hydroxydfällung dürfte also jetzt nicht ganz ausbleiben, sondern höchstens um einige NH_3 -Blasen verzögert werden¹⁴⁾.

Anscheinend ist die wirkliche Sachlage die: Beim Zutritt von NH_3 zur Lösung des Eisen(2)-salzes setzt von Anfang an auch die Amminbildung (I) ein; solange jedoch der Ammoniumsalz-Gehalt (und die NH_3 -Menge) klein ist, bleibt diese leicht umkehrbare Reaktion im Hintergrund, weil die mit ihr konkurrierende Bildung von Ammoniumhydroxyd nebst seinen Ionen (II) und die Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aus Ferrosalz (III) immer wieder NH_3 verbraucht, und außerdem die OH-Ionen auch auf bereits gebildetes Komplexsalz (vergl. oben) zersetzend wirken (IV).



Wird aber durch reichlichen Zusatz von Ammoniumsalz die OH-Konzentration stark verringert (das Gleichgewicht in II nach links verschoben), so wird dadurch nicht nur die Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ aus Ferrosalz (III), sondern auch die Zersetzung des Komplexes (IV) aufgehoben, dessen Bildung (I) also auf doppelte Weise begünstigt. Das dadurch mehr verbrauchte NH_3 wird dem NH_3 - H_2O -Gleichgewicht (II) entzogen, die Konzentration der OH-Ionen wird also noch kleiner als der Wirkung des zugesetzten Ammoniumsalzes, d. h. seiner Ammonium-Ionen (nach II) allein entspricht¹⁵⁾.

Durch die Komplexbildung wird natürlich die Konzentration der freien Fe-Ionen, d. h. der andere Faktor des Produkts $[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}']^2$, ebenfalls herabgesetzt. Es ist darum nicht auffällig, daß die $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Fällung (im Anfange) ausbleibt. Sucht man nun durch Erhöhung der NH_3 -

¹³⁾ Die spätere Krystallisation der Ammin-ferrosalze wird dadurch aber nicht beeinträchtigt.

¹⁴⁾ da sie bei etwas kleinerem Ammoniumsalz-Gehalt noch sofort eintritt.

¹⁵⁾ Außerdem ist ernstlich in Betracht zu ziehen, daß in starken Ammoniumsalz-Lösungen die aktive Masse des H_2O erheblich verringert ist und die Gleichung $\text{NH}_3 = k[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]$ nicht mehr ohne weiteres gilt. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Menge (nach II) den einen Faktor, $[\text{OH}'^2]$, zu vergrößern, so nimmt der andere, $[\text{Fe}^{\cdot}] = [\text{Gesamt-Eisen}] - [\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{\cdot\cdot}]^{16}$, weiter ab, und zwar äußerst schnell, da die Konzentration der komplexen Fe-Ionen, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{\cdot\cdot}] = k \cdot [\text{Fe}^{\cdot}] \cdot [\text{NH}_3]^6$, proportional der sechsten Potenz von $[\text{NH}_3]$ zunimmt¹⁷). Dabei ist jedoch zu beachten, daß der Ausdruck für $[\text{Fe}^{\cdot}]$ das Glied mit $[\text{NH}_3]^6$ nicht als Faktor, sondern nur im Subtrahenden enthält, während $[\text{OH}'^2]$ direkt proportional $[\text{NH}_3]^2$ wächst. Die relative Abnahme von $[\text{Fe}^{\cdot}]$ wird daher der Zunahme von $[\text{OH}'^2]$ nur dann im ganzen Reaktionsverlauf Schritt halten, die primäre $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Fällung also nur dann ganz ausbleiben können, wenn der Subtrahend auch bei kleinen NH_3 -Gehalten relativ groß ist, d. h. wenn die Komplexbildung (I)¹⁸ gegenüber der Bildung von OH-Ionen (II) möglichst in den Vordergrund tritt: Dies geschieht aber gerade durch die hohe Ammoniumsalz-Konzentration.

Schließlich muß noch der merkwürdige Einfluß des Anions auf die Fällbarkeit des Eisenhydroxyds erörtert werden. Der in den ammoniumsalz-ärmeren Lösungen auftretende primäre Hydroxyd-Niederschlag ist beim Sulfat immer erheblich geringer als bei den andern untersuchten Eisensalzen mit gleichem (äquivalentem) Gehalt an (dem zugehörigen) Ammoniumsalz. Dem entsprechend bleibt auch die Fällung, wenn man mit dem Zusatz des Ammoniumsalzes höher geht, beim Sulfat früher ganz aus als bei den übrigen Salzen; beim Perchlorat andererseits läßt sie sich sogar durch sehr reichliche Gabe von Ammoniumperchlorat (> 30 Mol. auf 1 Fe-Salz) nicht vollständig unterdrücken. In der Tabelle ist das Mengenverhältnis von Ammonium- zu Eisensalz verzeichnet, bei dem in der angegebenen Wassermenge eben noch ein erkennbarer Hydroxyd-„Schleier“ auftritt¹⁹); wie ersichtlich, zeigen sich die Unterschiede zwischen dem Sulfat und dem Chlorid hauptsächlich bei den konzentrierteren Lösungen.

Grenze der Hydroxyd-Fällung für 1 M.-Mol Fe-Salz.

ccm H_2O	Äquiv. Ammoniumsalz auf 1 Fe		
	Sulfat	Chlorid	Perchlorat ²⁰⁾
2	6	10	—
5	7	11	—
10	10	13	—
15	12	14	—
20	14	16	(>30)

¹⁶⁾ wobei der Einfachheit halber angenommen ist, daß alles (komplexes und nicht komplexes) Eisensalz ionisiert ist.

¹⁷⁾ Die etwaige Bildung von NH_3 -ärmeren Zwischengliedern und der Wassergehalt dieser sowie der NH_3 -freien Fe-Salze kann dabei vernachlässigt werden.

¹⁸⁾ die ja bei Ausschluß von Wasser, wo das NH_3 nicht als Base wirken kann, die einzig mögliche Reaktion ist.

¹⁹⁾ Die Zahlen der Tabelle machen keinen Anspruch auf größere Genauigkeit, da die Feststellung des „Schleiers“ wegen des unvermeidlichen Eisen(3)-hydroxyds recht schwierig ist. Aus diesem Grunde konnten auch an dem — immer etwas anoxydierten — Eisen(2)-nitrat keine Beobachtungen gemacht werden.

²⁰⁾ Die konzentrierteren Lösungen des Perchlorats waren für die Untersuchung nicht geeignet, da sie mit NH_3 — neben $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — sofort auch Fällungen von Hexaminperchlorat gaben.

Wegen des Gegensatzes gerade zwischen dem Sulfat und dem Perchlorat wird man hier zunächst an das Mitspielen von „Doppelsalzen“ (komplexen Anionen) denken, zumal Doppelsulfate beim Eisen — wie bei allen vitriolbildenden Metallen — besonders leicht entstehen, während Doppelperchlorate überhaupt unbekannt sind. Bei einem großen Überschuß der einen Komponente (Ammoniumsalz) könnte die Dissoziation eines Doppelsulfats (oder -chlorids), obwohl es für sich in wäßriger Lösung so gut wie vollständig zerfallen ist, doch so weit zurückgedrängt werden, daß die Konzentration der Fe^{++} -Ionen merklich verringert würde²¹⁾. Wenn die Dinge ganz so einfach lägen, müßte man erwarten, daß sich zur Unterdrückung der primären Hydroxydfällung wenigstens ein Teil des Ammoniumsalzes durch eine äquivalente Menge des entsprechenden K- oder Na-Salzes ersetzen ließe. Nach unseren bisherigen Beobachtungen ist dies jedoch nicht der Fall; bei Gegenwart von Alkalisalz ist sogar noch mehr Ammoniumsalz nötig als sonst. Hier können also erst weitere Versuche Klarheit schaffen²²⁾.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen über die Eisen(2)-salze ist auch das Verhalten der ammoniumsalz-haltigen Mangan(2)- und der Magnesium-Lösungen gegen NH_3 neu studiert worden²³⁾. Beim Mangan haben sich — mit kleinen Abweichungen infolge der größeren Löslichkeit des Mangan(2)-hydroxyds — fast genau dieselben Verhältnisse gefunden wie beim Eisen. Die Magnesiumsalze haben in stark ammoniakalischen Lösungen ebenfalls kristallisierte Ammine ergeben, während in den NH_3 -ärmeren die Komplexbildung mehr zurücktritt. Über diese, von Hrn. M. Kampf ausgeführten Versuche wird demnächst berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

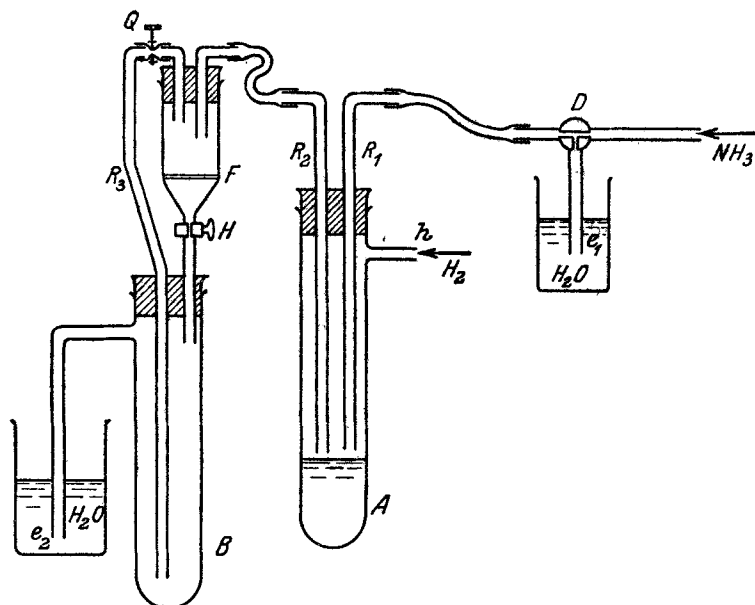
Zur Darstellung der — leichter löslichen — Amminferrosalze dient zweckmäßig die in der Figur (S. 369) abgebildete Vorrichtung. In das Gefäß A bringt man die ammoniumsalz-haltige Eisen(2)-salz-Lösung und füllt den ganzen Apparat, bei hochgezogenen Röhren R_1 und R_2 von h aus mit reinem Wasserstoff, zuerst die eine Seite bis zum Dreiwegehahn D und dann die andere bis zum Wasserabschluß e_2 , wobei die Hähne D, H und Q in sinngemäßer Weise geöffnet bzw. geschlossen sind. Inzwischen läßt man das der Bombe entnommene NH_3 durch den Dreiwegehahn solange bei e_1 unter Wasser austreten, bis die Blasen vollständig absorbiert werden. Ist die Luft überall verdrängt, so verlangsamt man den H_2 -Strom auf eine kleine Blasen Zahl, läßt durch den Dreiwegehahn das NH_3 so schnell, daß man die Blasen noch zählen kann, in das mit kaltem Wasser gekühlte Gefäß A eintreten und senkt R_1 bis in die Lösung. Nachdem das grünlichweiße Eisen(2)-hydroxyd wieder in Lösung gegangen ist, wird der NH_3 -Strom durch Umschalten von D wieder unterbrochen und R_1 aus der Flüssigkeit herausgezogen. Man

²¹⁾ Früher — vor Lovén — hat man solche Doppelsalzbildung ja allein für das Ausbleiben der Hydroxydfällung, besonders in den Magnesiumlösungen, verantwortlich machen wollen.

²²⁾ E. Brunner, Helv. 2, 277 [1919], hat bei der Untersuchung des Einflusses verschiedener Ammoniumsalze auf die Fällbarkeit von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ einen analogen Unterschied zwischen Sulfat und Chlorid festgestellt; er kommt nach dem Referat, C. 1919, III 484, zu dem Schluß, „die Erklärung ist wohl in den Dissoziationsverhältnissen der Magnesiumsalze zu suchen“.

²³⁾ vergl. Z. Ang. 37, 391 [1924].

wartet ab, bis etwas — unvermeidliches — Eisen(3)- bzw. Ferro-ferri-hydroxyd (s. weiter unten) sich abgesetzt hat, drückt mittels des Wasserstoffs den Hauptteil der Lösung durch das tiefgestellte Rohr R_2 in den Vorstoß und über die Filtrierplatte F in das Gefäß B , schließt Hahn H und läßt nun von D aus durch die Röhren R_1 , R_2 und R_3 das NH_3 in die filtrierte Eisenlösung eintreten. Vorteilhaft leitet man dabei das Ammoniak durch den in A verbleibenden unfiltrierten Rest der $Fe-NH_3$ -Lösung (R_1 tiefgestellt), um es von etwaigen O_2 -Spuren zu befreien. Die Ausscheidung der Ammin-ferrosalze in dem — ev. gekühlten — Gefäß B ist je nach dem Anion in etwa



5—20 Min. vollendet. Bei schnellem Arbeiten können die Reaktionsprodukte an der Luft auf einer kleinen Nutsche abgesaugt werden; man wäscht mit NH_3 -haltigem Alkohol und mit Äther, der über Na aufbewahrt²⁴⁾ wird, nach; für die Analyse preßt man die Substanz noch zwischen gehärtetem Filtrierpapier an der Filterpresse ab und trägt sie dann unmittelbar in mit verd. Säure beschickte Wägegläser ein.

Hexammin-ferrochlorid, $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$.

Angewandt eine Lösung von 5 g kristallisiertem Eisen(2)-chlorid ($FeCl_2 + 4H_2O$) + 5 g Salmiak in 20 ccm Wasser. Das Hexammin erscheint in der filtrierte Lösung nach etwa 5 Min. und bildet kleine, grünliche, wohl ausgebildete Oktaeder, die an der Luft schnell gelb und braun werden unter Entweichen von NH_3 ; luftfrei eingeschlossen, am besten eingeschmolzen, sind sie haltbar.

0.5104 g Stbst. auf 100.0 ccm gelöst: 50.0 ccm verbrauchen 6.2 ccm 0.1684-n. $KMnO_4$; 20.0 ccm verbrauchen 28.1 ccm n_{10} -Säure; 25.0 ccm verbrauchen 10.9 ccm n_{10} - $AgNO_3$.

$Fe(NH_3)_6Cl_2$. Ber. Fe 24.4, NH_3 44.6, Cl 31.0. Gef. Fe 24.8, NH_3 46.8, Cl 30.3.

²⁴⁾ Sonst werden die Produkte durch den Superoxyd-Gehalt des Äthers sofort braun

Zur Feststellung, wieviel Eisen in der Mutterlauge gelöst bleibt, wurde die Fe-Lösung im Gefäß A, das in diesem Fall graduiert war, ohne Filtrieren des $\text{Fe}(\text{OH})_3$, so lange mit NH_3 behandelt, bis die Fällung des Hexammins beendet war, und dann in einem herauspipettierten Anteil der Mutterlauge das Eisen bestimmt.

Angewandt: 2.0 g $\text{FeCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$, 2.0 g NH_4Cl , 8.0 ccm H_2O ; Gesamtvolum 10 ccm; nach der Fällung Gesamtvolum 16.0 ccm; 10.0 ccm dieser Lösung verbrauchen 9.5 ccm 0.102-n. KMnO_4 , dies entspricht 0.30 g $\text{FeCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ in den 16.0 ccm Lösung. Also sind 15 % des angewandten Eisens in der Mutterlauge geblieben.

Hexammin-ferronitrat, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

Das als Ausgangsprodukt gebrauchte, sehr zersetzliche Eisen(2)-nitrat wurde nach den vorhandenen Angaben dargestellt durch Umsetzung von Eisen(2)-sulfat mit Bleinitrat unter wäßrigem Alkohol und Abdunsten der Lösung an der Luft. Vorteilhaft verreibt man die beiden Salze zuerst mit dem Wasser allein, eventuell unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge²⁵⁾, gibt dann das gleiche Volum Alkohol zu, filtriert usw. Für die Darstellung des Hexammins verwandten wir eine Lösung von 5 g Eisen(2)-nitrat und 5 g NH_4NO_3 in 20 ccm H_2O . Beim Wiederauflösen der primären Hydroxydfällung bleibt hier ziemlich viel Eisen(3)-hydroxyd, von zersetztem Nitrat herrührend, zurück; auch die filtrierte, grünliche Lösung hat meist noch einen schwach gelben Stich, von kolloidalem Eisen(3)-hydroxyd; desgl. das in kleinen Oktaedern krystallisierende, grünliche Hexammin-nitrat, das ebenso schnell ausfällt und ungefähr die gleiche Löslichkeit zu haben scheint wie das Hexammin-chlorid.

0.5586 g Sbst. auf 100.0 ccm gelöst: 50.0 ccm verbrauchen 9.1 ccm 0.1024-n. KMnO_4 ; 25.0 ccm verbrauchen 29.4 ccm $n/10$ -Säure. — 1.0130 g Sbst. auf 100.0 ccm gelöst: 50.0 ccm verbrauchen 17.7 ccm 0.1024-n. KMnO_4 ; 25.0 ccm verbrauchen zunächst 53.9 und nach der Reduktion weiter 16.3 ccm $n/10$ -Säure.

$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.	Ber. Fe 19.8,	NH_3 36.2,	NO_3 40.4.
	Gef. „ 18.6, 20.0,	„ 35.7, 36.2,	„ 39.9.

Heizt man die $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ -haltige Lösung des Hexammin-nitrats, am besten im Darstellungsgefäß selbst, durch ein Wasserbad langsam an, so bleibt sie zunächst vollständig klar und unverändert, bei ca. 90° tritt dann ganz plötzlich die schon im allgemeinen Teil erwähnte Zersetzung unter Abscheidung von schwarzem Ferro-ferri-oxyd ein.

Ungewogene Probe, in CO_2 -Atm. in H_2SO_4 gelöst, verbraucht zuerst 4.5 und nach der Reduktion 14.2 ccm KMnO_4 -Lösung; 0.2793 g Sbst. verbrauchen direkt 7.8 ccm 0.1335-n. KMnO_4 ; 0.1945 g derselben Sbst. verbrauchen nach der Reduktion 17.2 ccm 0.1335-n. KMnO_4 .

Verhältnis Gesamt-Eisen: Ferro-Eisen ber. 3.0; gef. 3.15, 3.17.

Es handelt sich also (abgesehen von einem gewissen Wassergehalt, da nur 65.9 statt 72.4% Fe gef.) um das gewöhnliche Ferro-ferri-oxyd Fe_3O_4 . Haber und A. Kaufmann haben bei ihrem Versuch (l. c.) ein Oxyd von der abweichenden Zusammensetzung, $\text{Fe}_3\text{O}_{11} = 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{FeO}$ erhalten. Es gibt, mit Öl verrieben, einen rein schwarzen Ton, während das gewöhnliche, auch unser, Fe_3O_4 dabei nur braunschwarz erscheint. Vielleicht rührt der Unterschied daher, daß in den „goldgelben“ Lösungen von Haber und A. Kaufmann auch noch etwas Nitrit (s. den allgemeinen Teil) enthalten war.

²⁵⁾ da das Eisen(2)-nitrat, sowie es etwas freie Säure enthält, sich unfehlbar zersetzt — ebenso, wenn es sein Krystallwasser verliert.

Aquo-pentammin-ferrosulfat, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$.

Da das Mengenverhältnis von 1 Mol. Ammoniumsulfat auf 1 Eisen(2)-sulfat völlig ausreichend ist, verwendet man einfach eine Lösung von Mohrschem Salz, 5 g in 20 ccm H_2O . Die primäre Hydroxydfällung ist geringer als beim Chlorid und Nitrat, die bis zum Auskrystallisieren des Komplexsalzes erforderliche NH_3 -Konzentration größer als dort. Das Aquo-pentammin-sulfat bildet grünliche, schief rhomboederartige Krystalle, — keine Oktaeder.

1.5164 g Sbst. gelöst auf 105.0 ccm: 50.0 ccm verbrauchen 20.4 ccm 0.1335-n. KMnO_4 ; 10.0 ccm verbrauchen 27.1 ccm $n/_{10}$ -Säure; 25.0 ccm gaben 0.3390 g BaSO_4 . — 1.6337 g Sbst. gelöst auf 105.0 ccm: 50.0 ccm verbrauchen 22.7 ccm 0.1335-n. KMnO_4 ; 10.0 ccm verbrauchen 29.8 ccm $n/_{10}$ -Säure; 25.0 ccm gaben 0.3602 g BaSO_4 .

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$. Ber. Fe 22.1, NH_3 33.6, SO_4 37.9.
Gef. „ 21.0, 21.8, „ 31.9, 32.6, „ 38.6, 38.1.

Zur Bestimmung der ungefähren „Löslichkeit“ wurde verfahren wie beim Hexamminchlorid: Angewandt 4.0 g Mohrsches Salz und 10.0 ccm H_2O ; Gesamtvolum 11.8 ccm. Nach der Fällung des Komplexsalzes: Gesamtvolum 21.0 ccm; 10.0 ccm der Mutterlauge verbrauchen 11.1 ccm 0.1022-n. KMnO_4 ; etwa 50 % des Eisens sind also in der Lösung geblieben; d. h. das Aquo-pentammin-sulfat ist erheblich leichter löslich als das Hexamminchlorid.

Doppelverbindung von Aquo-pentammin-ferrosulfat mit Ammoniumsulfat, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Zu 5 g Eisenvitriol, in 10 ccm H_2O gelöst, gibt man etwa 40 ccm einer Lösung von Ammoniumsulfat in konz. NH_3 (die beim Einleiten von weiterem NH_3 keine Fällung mehr gibt) und verfährt wie gewöhnlich. Zur Ausscheidung des Doppelsalzes wird reichlich NH_3 verbraucht; es bildet blaßgrüne, schiefwinklige Krystalle.

1.7970 g Sbst. gelöst auf 100.0 ccm: je 25.0 ccm verbrauchen 10.8 ccm 0.1024-n. KMnO_4 und geben 0.5445 g BaSO_4 ; 10.0 ccm verbrauchen 33.0 ccm $n/_{10}$ -Säure. — 2.7944 g Sbst. gelöst auf 100.0 ccm: 25.0 ccm verbrauchen 16.1 ccm 0.1024-n. KMnO_4 ; 10.0 ccm verbrauchen 50.7 ccm $n/_{10}$ -Säure.

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Ber. Fe 14.4, NH_3 30.7, SO_4 49.6.
Gef. „ 13.8, 13.2, „ 31.2, 30.9, „ 49.9.

(Hex-)Ammin-ferroacetat-Lösung und Umsetzungen.

Da die Isolierung des krystallisierenden Eisen(2)-acetats recht un bequem ist, verwandten wir meist nur Lösungen dieses Salzes. Sie wurden dargestellt durch etwa zweistündiges gelindes Erhitzen von 50-proz. Essigsäure mit überschüssigem Fe-Draht, nach dem Erkalten filtriert, enthielten noch freie Essigsäure und mußten unter CO_2 aufbewahrt werden, da sich sonst an ihrer Oberfläche sehr schnell eine schwarzbraune Schicht basischer Ferri-Verbindungen abscheidet. Enthält die Fe-Lösung noch etwa 1 Mol. freie Essigsäure auf 1 Fe-Acetat, so kann man sie unmittelbar mit NH_3 behandeln; andernfalls fügt man noch die fehlende Menge Eisessig oder Ammoniumacetat (d. h. Gemisch von Eisessig mit der äquivalenten Menge konz. NH_3) hinzu. Da das Amminsalz nicht auskrystallisiert, kann man reichlich NH_3 einleiten und erst dann — in dem angegebenen Apparat — von Eisen(3)-hydroxyd abfiltrieren. Die so erhaltene Lösung ist unmittelbar geeignet für doppelte

Umsetzungen.

Am besten bringt man die Lösung der mit dem Ammin-Fe-Acetat umzusetzenden Substanz schon zu Beginn des Versuches in das Gefäß B, wo man

sie ev. durch Auskochen in der H_2 -Atmosphäre noch völlig luftfrei machen kann. Die komplexe Eisenlösung wird dann unmittelbar zum Reagens überfiltriert, und die Umsetzung spielt sich ganz unter Luftausschluß ab. Über die Wechselwirkung mit Bromid, Jodid und Perchlorat vergl. weiter unten.

Mit Ammoniumchlorat entstand keine Fällung, selbst nicht bei weiterem Einleiten von NH_3 und Eiskühlung; dagegen trat langsam Zersetzung ein unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$. Mit Kaliumbromat erfolgte diese intramol. Oxydation und Reduktion sofort. Ebenso gaben Kaliumchromat und -permanganat sofort Abscheidung mißfarbiger Zersetzungsprodukte.

Eine konz. Lösung von Ammoniumnitrat gab allmählich — beim Kühlen — Krystalle des Hexammin-nitrats; selbst bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 100° wurde aber diese Lösung nicht schwarz (s. oben).

Mit Natriumnitrit entstand eine gelbe Lösung, die sich bei etwa 80° unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$ und Gasentwicklung zersetzte. (Eisen(2)-hydroxyd wirkt auf $NaNO_2$ -Lösung schon in der Kälte sofort ein.) Ammoniumsulfid und -rhodanid gaben weder eine Fällung noch sonst eine Veränderung.

Mit Ammoniumoxalat färbt sich die Ammin-Fe-Lösung gelb. Die Wechselwirkung zwischen NH_3 und ammoniumoxalat-haltigen Lösungen von Eisen(2)-oxalat harrt noch der Aufklärung. Wenig Cyankalium erzeugt einen gelben, meist schlecht filtrierbaren Niederschlag ($FeCy_2?$)²⁰⁾, der sich an der Luft schnell grün bis blau färbt; mit einem großen Überschuß von KCN entsteht eine intensiv gelbe Lösung, aus der sich schließlich Krystalle von Ferrocyanid abscheiden.

Hexammin-ferroperchlorat, $[Fe(NH_3)_6](ClO_4)_2$.

Man löst 3 g reinstes Fe-Perchlorat in 30 ccm (bei Zimmertemperatur) gesättigter NH_4ClO_3 -Lösung und leitet dann, wie früher, NH_3 ein. Zunächst tritt Hydroxydfällung ein; kurz darauf aber, lange bevor das Hydroxyd wieder gelöst ist, beginnt auch schon die Ausscheidung des feinkristallinen, schwer löslichen komplexen Perchlorats, das auf Kosten des Hydroxyds schnell zunimmt und dies bald vollständig verdrängt hat. Das so erhaltene Hexammin-perchlorat bildet — wie die andern Hexamminsalze — Oktaeder und zeigt, da ein Filtrieren von Spuren unlöslichen Eisen(3)-hydroxyds ja unmöglich ist, einen gelblichen Stich.

2.1955 g Subst. gelöst auf 100.0 ccm: 25.0 ccm verbrauchen 14.5 ccm 0.1024-n. $KMnO_4$; 10.0 ccm verbrauchen 36.7 ccm $n/10$ -Säure. — 1.4325 g gelöst auf 100.0 ccm: 25.0 ccm verbrauchen 9.8 ccm 0.1024-n. $KMnO_4$; 10.0 ccm verbrauchen 23.8 ccm $n/10$ -Säure.

$[Fe(NH_3)_6](ClO_4)_2$. Ber. Fe 15.7, NH_3 28.6. Gef. Fe 15.1, 15.6, NH_3 28.4, 28.3.

Die Fällung des Hexammin-perchlorats ist so gut wie quantitativ; die Mutterlauge gab mit $(NH_4)_2S$ keinen Niederschlag mehr.

Bequemer erhält man das komplexe Perchlorat durch Umsetzung des Ammin-ferroacetats mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumperchlorat in der oben beschriebenen Weise. Die Krystalle sind dann frei von $Fe(OH)_3$ und erscheinen, da sie ebenfalls sehr klein sind, ganz blaß grün.

Hexammin-ferrobromid, $[Fe(NH_3)_6]Br_2$.

Beim Einleiten von NH_3 in die Lösung von 5 g $FeBr_2 + 6H_2O$ und 10 g NH_4Br in 25 ccm H_2O treten dieselben Erscheinungen wie beim Per-

²⁰⁾ Die Substanz soll noch näher untersucht werden.

chlorat ein; bevor das Hydroxyd wieder in Lösung gegangen ist, beginnt schon die Ausscheidung des feinkristallinischen, schwerlöslichen Hexamminbromids; es bildet kleine, ganz blaß grüne Oktaeder. Die Fällung ist so gut wie quantitativ.

Das Hexammin-bromid läßt sich, genau wie das Perchlorat, auch durch doppelte Umsetzung der Ammin-acetat-Lösung mit Ammoniumbromid darstellen.

4.3320 g Sbst. gelöst auf 250.0 ccm: 25.0 ccm verbrauchen 14.7 ccm 0.1022-n. KMnO_4 ; 10.0 ccm verbrauchen 33.8 ccm 0.0959-n. Säure. — 1.0230 g Sbst. gelöst auf 100.0 ccm: 25.0 ccm verbrauchen 7.3 ccm 0.1022-n. KMnO_4 ; 10.0 ccm verbrauchen 19.7 ccm 0.0959-n. Säure.

$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$. Ber. Fe 17.6, NH_3 32.2. Gef. Fe 18.7, 16.3, NH_3 31.4.

Hexammin-ferrojodid, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$.

Das Salz ist ebenso schwer löslich wie das Perchlorat und das Bromid und kann — ganz analog wie diese Verbindungen — entweder aus einer Lösung von Eisen(2)-jodid + Ammoniumjodid durch NH_3 oder, bequemer, durch Umsetzung von Ammin-Fe-Acetat mit Jodkalium erhalten werden: kleine, blaßgrüne Oktaeder.

1.3850 g Sbst. gelöst auf 100.0 ccm: je 10.0 ccm verbrauchen 20.8 und 20.9 ccm 0.0959-n. Säure. — 0.4495 g Sbst. verbrauchen 10.9 ccm 0.1024-n. KMnO_4 .

$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$. Ber. Fe 13.6, NH_3 24.8. Gef. Fe 13.8, NH_3 25.4, 25.5.

Vergleichende Messungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Eisen(2)-lösungen von verschiedenem Wasser- und Ammoniumsalz-Gehalt; „Umschlagspunkt“.

Bei diesen halbquantitativen Versuchen blieb die Eisenlösung immer im Gefäß A, wurde also nicht filtriert; nach Eintritt der einzelnen Reaktionsphasen wurde zur Bestimmung der aufgenommenen NH_3 -Menge das Umsetzungsgefäß (samt den mit geeigneten Schlauchverschlüssen versehenen Einleitungsröhren) auf einer Handwage gewogen. Der Punkt, bei dem die primäre, meist reichliche Hydroxydfällung sich bis auf einen kleinen, durch Eisen(3)-Verbindung verursachten Rest wieder gelöst hat, läßt sich gut feststellen (Spalte 4 und 5 der Tabellen). Die ungelösten Flocken sind zunächst dunkelgrün, bestehen also aus einem Ferro-ferri-hydroxyd. Bis zum Herauslösen des festgehaltenen Ferro-Anteils, das sich an dem deutlichen „Umschlag“ der Flocken von Grün nach Braun erkennen läßt, wird dann noch reichlich weiter NH_3 verbraucht (vergl. Spalte 6 und 7 der Tabellen), — ein Zeichen dafür, daß das Ferro-ferri-hydroxyd eine relativ beständige Verbindung ist. Außer diesen Punkten ist in den Tabellen noch der NH_3 -Wert angegeben, bei dem die Krystallisation der Amminsalze beginnt; obwohl wir bei deren Feststellung durch Reiben mit den Glasröhren R_1 und R_2 eine Übersättigung möglichst zu vermeiden suchten, sind die Angaben hierüber weniger exakt.

Aus den Tabellen läßt sich u. a. Folgendes ersehen: Überall erfordert der Eintritt der einzelnen Reaktionsphasen um so mehr NH_3 , je verdünnter die Lösungen sind, — was wegen die Dissoziation der Ammine verständlich ist. In der Chlorid-Reihe treten bei gleicher H_2O -Menge (gleicher Fe-Konzentration) alle Phasen um so früher ein, je größer der relative Ammoniumsalz-Gehalt; in der Sulfat-Reihe gilt dies nur für die beiden ersten Phasen, die

Krystallisation des Amminsalzes hingegen ist von der Menge des Ammonium-sulfats fast unabhängig. Auf die große Differenz zwischen den NH_3 -Werten für „Lösung“ und „Umschlag“ sei noch besonders hingewiesen.

Tabelle I. Versuche mit Eisen(2)-chlorid
(immer 2.5 g $\text{FeCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{ca. } 0.0125 \text{ Mole}$).

NH_4Cl g	Mol.-Verh. $\text{NH}_4:\text{Fe}$	H_2O g	NH_3 -Verbrauch bis					
			Lösung		Umschlag		Krystallisation	
			g	Mol ²⁷⁾	g	Mol	g	Mol
1.25	2	7.5	1.3	6	1.9 ²⁸⁾	9	1.8	8
1.25	2	12.5	1.4	6.5	2.3	11	2.3	11
1.25	2	15.0	1.9	9	2.55	12	5.2	24
1.25	2	17.5	2.2	10	3.1	14	5.35	25
1.25	2	25.0	3.1	14.5	5.7	26	10.0	47
2.5	4	15.0	1.3	6	2.2	10	3.9	18
2.5	4	25.0	1.6	7.5	3.8	18	8.8	41
5.0	8	15.0	1.0	5	2.0	9	3.4	16
5.0	8	25.0	1.2	5.5	3.0	14	4.6	21

Tabelle II. Versuche mit Eisen(2)-sulfat
(immer 2.0 g Mohrsches Salz = ca. 0.005 Mole).

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ g	Mol.-Verh. $\text{NH}_4:\text{Fe}^{29)}$	H_2O g	NH_3 -Verbrauch bis					
			Lösung		Umschlag		Krystallisation	
			g	Mol	g	Mol	g	Mol
0	2	5.0	0.8	9	1.1	13	1.8	21
0	2	7.5	0.8	9	1.5	18	2.9	33
0	2	10.0	0.8	9	1.9	22	3.9	45
0.7	4	7.5	0.4	4.5	1.1	13	3.1	36
0.7	4	10.0	0.45	5	1.6	19	3.9	45
1.4	6	10.0	0 ³⁰⁾	0	1.3	15	4.2	48
1.4	6	15.0	0.7	8	1.7	20	5.2	60

Über das „Grenzverhältnis“ von $\text{NH}_4:\text{Fe}$, bei dem die primäre Hydroxydfällung in Chlorid- und Nitrat- (und Perchlorat-) Lösungen von verschiedenem H_2O -Gehalt ganz ausbleibt, vergl. den allgemeinen Teil. Beim Acetat ist in etwa mol.-norm. Lösung dieser Wert rund 4:1.

Zum Schluß seien noch einige Versuche mit Eisen(2)-Lösungen, die nur wenig oder gar kein Ammoniumsalz enthalten, angeführt:

2 g $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und 0.5 g NH_4Cl ($\text{NH}_4:\text{Fe} = 1:1$), in 10 ccm H_2O gelöst, gibt noch dieselben Erscheinungen wie die salmiakreicheren Lösungen; das Hydroxyd geht wieder vollständig in Lösung, Farbumschlag erst nach der Krystallisation (wie in Tabelle I). In ganz ammoniumsalz-freier Lösung hingegen (2 g $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ auf 5 oder 10 ccm H_2O) bleibt ein Teil des

²⁷⁾ Mole NH_3 auf 1 Mol Fe-Salz, ebenso in Tab. II.

²⁸⁾ Umschlag also kurz nach Beginn der Krystallisation.

²⁹⁾ Dabei ist 1 Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als 2 Mol NH_4 in Rechnung gesetzt (zum leichteren Vergleich mit Tab. I) und das $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ des Mohrschen Salzes mitgezählt.

³⁰⁾ Hier trat überhaupt keine Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mehr ein.

Hydroxyds ungelöst, die Hauptmenge des Eisens wird jedoch in krystallisiertes Hexammin verwandelt.

Beim Sulfat liegen die Dinge ähnlich; bei einem Verhältnis von $\text{NH}_4:\text{Fe} = 1:1$ (d. h. $\frac{1}{2}$ Mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf 1 FeSO_4) tritt noch völlige Wiederauflösung des Hydroxyds ein, — Farbumschlag vor der Krystallisation. Ammoniumsals-freie Lösungen geben hauptsächlich krystallisiertes Aquo-pentammin-sulfat neben wenig Hydroxyd.

73. Peter Klason: Beitrag zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins (IV.)¹⁾

(Eingegangen am 10. Januar 1925.)

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung: „Lignin-sulfonsäure durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Spruceholz“ von Charles Dorée und Leslie Hall²⁾ wird über eine ausführliche Untersuchung der Lauge berichtet, die bei der Einwirkung einer 7-proz. Lösung von schwefliger Säure auf das Holz bei 100–110° erhalten wird³⁾. Einleitungsweise heißt es dort: „Man hat es bisher nicht für möglich gehalten, einen befriedigenden Aufschluß mit schwefliger Säure allein zu erzielen, also ohne Zusatz bestimmter Mengen basischer Oxyde. Tatsächlich glaubte man allgemein, daß das basische Oxyd der ausschlaggebende Faktor beim Sulfonierungsvorgang ist.“ Indessen sagt bereits B. C. Tilghman⁴⁾ in seinem Patent von 1866: „Die schweflige Säure scheint bei der erforderlichen Temperatur das eigentlich wirkende Agens zu sein, welches die intercellulären und zusammenkittenden Stoffe der vegetabilischen Faser löst, und sofern die Farbe der Produkte nicht in Betracht kommt, kann die Operation mit der Lösung von schwefliger Säure ohne Zusatz von Bisulfit vollendet werden.“ Meine eigenen Untersuchungen haben Tilghmans Auffassung in allem bestätigt. Man kann allerdings durch SO_2 allein das Lignin herauslösen, der Kalk aber bindet die Säure und verhindert dadurch, daß dieselbe bei der hohen Temperatur im Kocher mehr oder weniger zersetzt wird⁵⁾.

Dorée und Hall nehmen an, daß das Kochen allein mit Lösungen von schwefliger Säure „ein einfaches und weniger kondensiertes Material zur Erforschung der Natur und Konstitution des Holzlignins als das komplizierte Nebenprodukt des sonst üblichen Sulfitprozesses“ liefern muß. Inwiefern das wirklich der Fall ist, dürfte aus dem Folgenden hervorgehen: Nach der Reinigung der Reaktionsprodukte durch Dialyse erhielten die Verfasser eine kolloidale Lignin-sulfonsäure, die, bei 40° getrocknet, wasserlöslich war. Dieser Körper schien individueller Natur zu sein. Er hatte die Bruttoformel $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{13}\text{S}$, und sein Verhalten gegen β -Naphthylamin zeigte, daß 96% davon als α -Lignin anzusprechen waren.

¹⁾ I.: B. 58, 1864 [1920], II.: B. 55, 448 [1922], III.: B. 56, 300 [1923]; vergl. auch B. 58, 706, 1862 [1920], 55, 455 [1922].

²⁾ Cellulose-Chemie, V, S. 71, Übersetzung von Bartunek aus Journ. Soc. Chem. Ind. 43, 257 [1924].

³⁾ E. P. 12943, 1922 von C. F. Croß und A. Engelstad.

⁴⁾ Bl. [2] 8, 137 [1867].

⁵⁾ Zellstoff-chemische Abhandlungen, Heft 5 [1921].