

228. Werner H. Albrecht: Magnetische und kristallographische Untersuchungen: Über Eisen(III)-oxyhydrate.

(Eingegangen am 3. April 1929.)

In zwei früheren Mitteilungen zeigten E. Wedekind und der Verfasser¹⁾, daß bei der langsamen Entwässerung der roten Eisen(III)-oxyhydrate die Magnetisierbarkeit sich in eigentümlicher Weise ändert. Mit abnehmendem Wasser-Gehalt wächst die Suszeptibilität bis zu einem nicht scharf zu bestimmenden Maximum, um dann bei weiterer Entwässerung bis in die Nähe der Suszeptibilität des Eisenoxyds zu sinken. Es erschien deshalb angebracht, auch an auf andere Weise dargestellten Hydraten des Eisens und ihren Abbauprodukten magnetische Messungen vorzunehmen und sie gleichzeitig, ebenso wie die in den oben erwähnten Arbeiten dargestellten Hydrate, der Röntgen-Analyse zu unterwerfen.

Es gibt in der Natur zwei kristallisierte Hydrate des Eisens, die beide der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsprechen, obwohl sie verschiedene Krystallform haben. Die sehr eingehenden Untersuchungen von J. Böhm²⁾ machen es ziemlich sicher, daß weitere kristallisierte Hydrate in der Natur nicht vorkommen. van Bemmelen³⁾ hatte bereits die Existenz eines dieser Hydrate wahrscheinlich gemacht, und vor einiger Zeit hat dann J. Böhm⁴⁾ durch Röntgen-Aufnahmen an einem gelben Hydrat, das nach einer modifizierten van Bemmelen'schen Methode dargestellt worden war, die Existenz dieses Hydrates bewiesen. Für die Darstellung des anderen in der Natur vorkommenden Hydrates fehlte aber bisher eine geeignete Methode.

Die beiden chemisch gleichen, aber kristallographisch verschiedenen Hydrate werden im folgenden mit α - und γ -Hydrat bezeichnet nach dem Vorschlag von F. Haber⁵⁾, da die mineralogischen Bezeichnungen nicht einheitlich sind. Das α -Hydrat ist identisch mit dem Boehm'schen Goethit und das γ -Hydrat mit dem Lepidocrocit, auch Rubinglimmer genannt.

Über das α -Hydrat.

Bei der Oxydation einer wäßrigen Lösung von Ferrobicarbonat entsteht ein gelbes Hydrat, das sich nach der chemischen Zusammensetzung, der Röntgen-Analyse und der magnetischen Messung als identisch mit dem in der Natur vorkommenden α -Hydrat erweist.

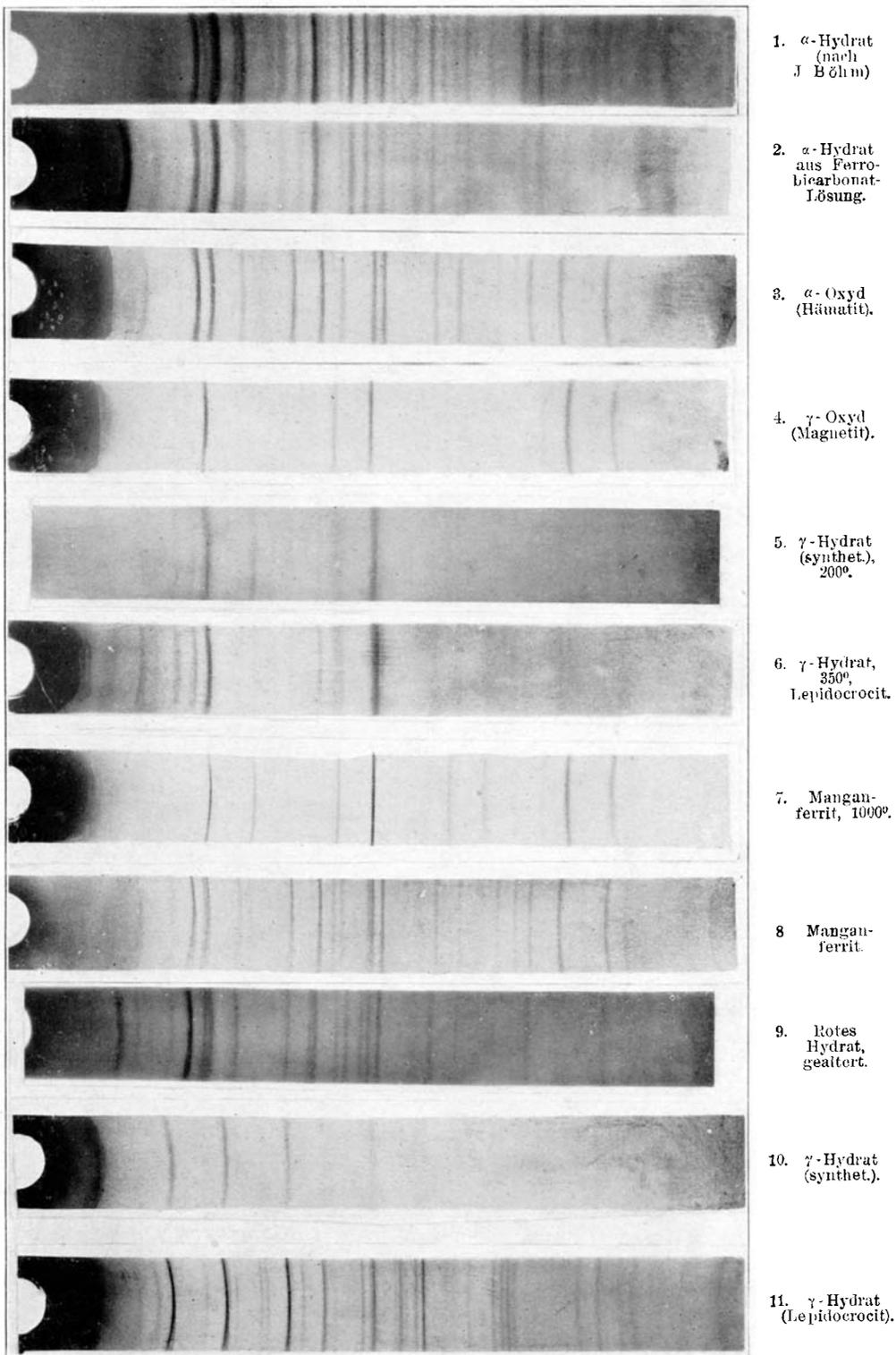
Etwa 20 l fassende Flaschen wurden mit sauerstoff-freiem Wasser gefüllt und luftdicht verschlossen. In das Reaktionsgefäß führten drei Glasröhren, eine zur Zuleitung, eine zur Ableitung von CO_2 und eine zum Abheben der Lösung. In das mit CO_2 gesättigte Wasser wurde sehr feines Eisenpulver⁶⁾ gebracht (etwa 1 g pro Liter) und während einer Reihe von Tagen CO_2 durchgeleitet. Bei sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff blieb die entstehende Lösung von Ferrobicarbonat klar. Die Lösung

¹⁾ B. 59, 1726 [1926], 60, 2239 [1927]. ²⁾ Ztschr. Kristallogr. 68, 567 [1928].

³⁾ J. M. van Bemmelen, „Die Absorption“, S. 145—174.

⁴⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 149, 203 [1925]. ⁵⁾ Naturwiss. 1925, 1004.

⁶⁾ Das Eisenpulver wurde durch die Vermittlung von Hrn. H. Hill, New York, von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Abteil. Ludwigshafen, an Hrn. Prof. O. Baudisch gesandt, der es mir zur Verfügung stellte. Nach Angaben der Firma war das Pulver durch Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dargestellt und enthielt außer 0.02 % C keine Verunreinigungen. Die Größe der Sekundärteilchen betrug $5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ cm. Den Genannten danke ich auch an dieser Stelle.



enthielt nach einigen Tagen immer ca. 0.65 g Eisen im Liter (durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Permanganat festgestellt).

Die Oxydation wurde auf folgende Weise ausgeführt: 1) Durch Zufließenlassen von ca. 20 l Lösung zu 40 ccm konz. H_2O_2 -Lösung (Perhydrol, Merck) bei Zimmer-Temperatur. 2) Durch Durchleiten eines raschen Stromes von Luft oder Sauerstoff durch die Lösung. 3) Durch langsames Einwirkenlassen des Sauerstoffes der Luft beim Stehen der Lösung bei 73° im Brutschrank.

1. Die Reaktion des H_2O_2 mit der Lösung setzt stürmisch ein unter Bildung eines rötlichgelben Niederschlages, der sich innerhalb von 24 Stdn. absetzt. Derselbe wurde dekantiert, zentrifugiert und im Trockenschrank (100°) ca. 3 Tage getrocknet. Der Niederschlag ließ sich jedoch auch leicht auf einem Büchner-Trichter absaugen. Beim Trocknen erhielt man leicht zu einem feinen Pulver zerreibbare, leuchtend gelbe Krusten. Mit frisch bereiteter 10-proz. Ferricyankalium-Lösung ließen sich keine Ferro-Ionen nachweisen. Das Pulver löste sich in 2 Min. beim Kochen in überschüssiger 10-proz. HCl und ziemlich leicht in überschüssiger kalter konz. HCl. CO_2 ließ sich nicht nachweisen. Der Glühverlust betrug bei 3 verschiedenen Präparaten: 10.8%, 11.2% und 11.6%. Theoretischer Wasser-Gehalt von Fe_2O_3 , H_2O ist 10.4%. Die spezif. Suszeptibilität war bei allen drei Präparaten dieselbe: $\chi = 35.6 \cdot 10^{-6} \pm 0.5 \cdot 10^{-6}$. Die Pulver-Aufnahmen zeigten alle Linien des α -Hydrates (siehe Tafel S. 1482/3).

2. Beim Einleiten von Sauerstoff oder Luft in die Lösung entsteht sofort eine milchige Trübung; nachdem die Oxydation beendet ist, setzt sich rasch ein leuchtend gelber Niederschlag ab, der wie unter 1. beschrieben behandelt wurde. Doch wurde bei einigen Präparaten die Trocknung bei 37° im mit Wasserdampf gesättigten Brutschrank oder mit Aceton und Äther durchgeführt. Die Analysen-Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In keinem Präparat ließ sich Kohlensäure nachweisen.

Die Prüfung auf Ferro-Ionen geschah auf folgende Weise: 0.1 g Substanz wurde in 150 ccm H_2O + 25 ccm konz. HCl, die in einem mit Bunsen-Ventil versehenen Kölbchen $\frac{1}{2}$ Stde. ausgekocht war, gelöst. 10 ccm dieser Lösung wurden mit 5 ccm einer frisch bereiteten 10-proz. Lösung von Ferricyankalium versetzt. Eine nach einiger Zeit einsetzende Bläuung der Lösung ist in der Tabelle mit + bezeichnet. ++ bezeichnet sofort einsetzende Blaufärbung.

Tabelle 1.

Oxydationsmittel	Trocknung	Fe-Gehalt	Glühverlust	$\chi \cdot 10^{-6}$ T
Sauerstoff	3 Tage bei 100° im Dampfschrank	0	11.4 %	36.12
„	Aceton und Äther	0	12.3 %	36.47
„	Luft bei 37° , 11 Tage	+	14.4 %	40.15
Luft	3 Tage bei 100° im Dampfschrank	+	14.2 %	43.85
„	Luft bei 37° , 8 Tage	0	14.4 %	35.66
„	Aceton und Äther	++	17.1 %	61.25
„	„	0	16.7 %	36.90
„	„	0	16.4 %	37.21

Der Wasser-Gehalt liegt durchgängig über dem theoretischen Wert für FeO.OH , wie die angeführten Beispiele zeigen. Die Art der Trocknung und die Höhe des Wasser-Gehaltes lassen keinen Einfluß auf die Höhe der Suszeptibilität erkennen, ebensowenig das Alter der Verbindung, wohl aber der, wenn auch geringe, Ferro-Gehalt. Alle Präparate zeigen die Röntgen-Interferenzen des α -Hydrates.

3. Die Lösungen wurden längere Zeit im Brutschrank bei 37° sich selber überlassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	Dauer der Oxydation	Trocknung	Fe'-Gehalt	Glühverlust	$\chi \cdot 10^{-6}$
1	3 Monate	3 Tage bei 100° im Dampfschrank	+	12.6 %	55.8
2	80 Tage	8 Tage über konz. H_2SO_4	1.2%	14.34%	118
3	110 Tage	Aceton und Äther	++	12.3 %	38.25
4	8 Monate	3 Tage bei 100° , 6 Monate an der Luft in einer Flasche	2.65 %	24.0 %	32.1
5	10 Monate	„	1.59 %	26.9 %	*)

*) Die Suszeptibilität war so hoch, daß das Präparat bereits bei der kleinstmöglichen Feldstärke von einem Pol des Magneten angezogen wurde, also nicht gemessen werden konnte.

Die Tabelle zeigt, daß alle Präparate zweiwertiges Eisen enthalten. Bei Präparat 1 und 2 waren die Lösungen in offenen Schalen aufbewahrt worden, Nr. 3 in einer 20-l-Flasche und Nr. 4 und 5 in großen Ballons mit ca. 60 l Lösung. Es wurde versucht, einen der ferro-haltigen Niederschläge, bevor er von der Lösung getrennt wurde, sowohl mit H_2O_2 als auch mittels Durchleitens von Luft und Sauerstoff vollständig zu oxydieren, doch ohne Erfolg. Meistens bedingt die Anwesenheit von zweiwertigem Eisen eine Erhöhung des Magnetismus. Die Schwankungen im Magnetismus können mit der Bildung von Ferriten in Zusammenhang gebracht werden. A. Krause⁷⁾ hat gezeigt, daß bei der Oxydation von Ferrohydroxyd an der Luft unter gewissen Bedingungen Ferrite entstehen. Die Beständigkeit der Niederschläge gegen nachträgliche Oxydation spricht ebenfalls dafür. Weitere Versuche über diese Erscheinung sind im Gang. Alle Präparate geben bei der Röntgen-Aufnahme die Linien des α -Hydrates.

Es wurden nun einige Versuche über die Beständigkeit des α -Hydrates gemacht. Ein im März 1928 dargestelltes Präparat mit einem Wasser-Gehalt von 12.3% und einer spezif. Suszeptibilität von $\chi = 36.47 \cdot 10^{-6}$ wurde in einer mit einem Korken verschlossenen Flasche aufbewahrt und im Januar d. J., also nach etwa 10 Monaten, in einem scharf getrockneten Luftstrom bei stufenweiser Erhöhung der Temperatur entwässert. Während der 10 Monate hatte das Präparat Feuchtigkeit aus der Luft absorbiert, sein Wasser-Gehalt betrug 19.42%. Der Magnetismus hatte sich nicht verändert ($\chi = 36.2 \cdot 10^{-6}$). Bis 100° verlor es innerhalb 48 Stdn. 8.92%. Weitere 24 Stdn. bei derselben Temperatur brachten eine Gewichts-Verminderung

7) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **174**, 145 [1928].

von 5 mg auf 2.7502 g Einwage, es war also praktisch konstant. Mit 10.62% entsprach sein Wasser-Gehalt also fast genau dem theoretischen Wert für $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$. Nach 2 Stdn. bei 150° war der Wasser-Gehalt 8.92%. Durch langsames Steigern der Temperatur bis 260° innerhalb 8 Stdn. wurde der Wasser-Gehalt auf 2.21% reduziert. Der Rest konnte erst durch Steigerung der Temperatur auf 600° nach 4 Stdn. entfernt werden. Das Oxyd hat eine Susceptibilität von $\chi = 23 \cdot 10^{-6}$. Es zeigt die Interferenzen des α -Oxyds in der Pulver-Aufnahme.

Ein anderer Teil wurde gleich nach der Darstellung auf 6 Einschlußröhren verteilt, mit Wasser versetzt und im verschlossenen Rohr erhitzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Behandlungsweise	Trocknung	Glühverlust	$\chi \cdot 10^{-6}$
150°, Bombenofen, 1 Stde.	3 Tage, 100°	11.9 %	34.0
150°, „ 20 Stdn.	3 Tage, 100°	11.2 %	30.7
150°, „ 65 „	3 Tage, 100°	11.2 %	31.8
100°, Wasserbad, 24 „	Aceton und Äther	14.5 %	32.4
100°, „ 5 Tage	„	14.86 %	33.3
100°, „ 3 Monate	10 Tage, 37°, Brutschrank	16.02 %	32.2

Alle Präparate gaben das Pulver-Diagramm des α -Hydrates. Aus der Tabelle ergibt sich die Beständigkeit des Hydrates gegenüber den angewandten Temperatur-Erhöhungen, die, wie in den früheren Arbeiten gezeigt wurde, ausreichen, um das rote Eisenoxydhydrat zu entwässern. Die Pulver-Aufnahmen zeigen stark verbreiterte Linien (siehe Tafel), die mit der geringen Größe der Krystalle zu erklären sind. Die Präparate sind sehr empfindlich gegen Luft-Feuchtigkeit, worauf auch die immer zu hoch gefundenen Werte für den Wasser-Gehalt zurückzuführen sind. Bemerkenswert ist die durch die Temperatur-Erhöhung bedingte, über die Fehlergrenze hinausgehende Erniedrigung der Susceptibilität.

Über das γ -Hydrat.

In einer kurzen Mitteilung über ein leicht filtrierbares Eisenoxydhydrat haben Fr. Hahn und F. Hertrich⁸⁾ gezeigt, daß bei der Oxydation von stark verdünnten Ferrosalz-Lösungen mit der äquivalenten Menge von Natriumjodat bei Gegenwart von Natriumthiosulfat sich langsam rötlichgelbe Niederschläge absetzen, die leicht auswaschbar sind und das Eisen quantitativ enthalten. An einigen auf diese Weise dargestellten Präparaten wurden magnetische Messungen und Röntgen-Aufnahmen gemacht, ferner Alterungs- und Entwässerungs-Versuche angestellt. Die Pulver-Aufnahmen ergaben bei 4 Präparaten die Linien des γ -Hydrates, während ein weiteres Präparat sich als amorph erwies. Beim Entwässern im trocknen Luftstrom zeigte sich das Hydrat weniger stabil als das α -Hydrat. Das Ausgangsmaterial verlor beim Verglühen 23.84% Wasser. Das Präparat war lufttrocken. Nach 24 Stdn. bei 100° im trocknen Luftstrom hatte es genau die Zusammensetzung des $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ und gab auch die Interferenzen des γ -Hydrates; nach weiteren 24 Stdn. bei 100° hatte es noch 3.4% Wasser verloren, und

⁸⁾ B. 56, 1729 [1923].

nach weiteren 48 Stdn. enthielt es nur noch 6.73% Wasser. Das Präparat zeigte jetzt neben den Interferenzen des γ -Hydrates bereits einige sehr breite andere Linien.

Die Suszeptibilität des Ausgangsmaterials war $\chi = 48 \cdot 10^{-6}$. Nach der Trocknung bei 100° war die Suszeptibilität so stark gestiegen, daß sie sich in der magnetischen Wage nicht mehr messen ließ. Nach 3-stdg. Erhitzen auf 250° enthielt es nur noch 1.75% Wasser und zeigte die sehr verbreiterten Interferenzen des γ -Oxydes; überdies war es stark ferromagnetisch. Der Rest des Wassers wurde durch 4-stdg. Erhitzen auf 600° vertrieben. Die Suszeptibilität betrug jetzt $\chi = 25.6 \cdot 10^{-6}$, und das Oxyd gab in Übereinstimmung mit dem Magnetismus die Interferenzen des α -Oxydes. Eine Reihe von Präparaten wurde, wie oben beschrieben, im Einschlußrohr im Wasserbade verschieden lange erhitzt. Sie veränderten sich dabei nicht. Die Suszeptibilität war praktisch immer dieselbe, und alle Präparate gaben die Interferenzen des γ -Hydrates.

In der Tabelle 4 sind die Daten für eine Reihe von Präparaten zusammengestellt.

Tabelle 4.

Nr.	Trocknung	Glühverlust	$\chi \cdot 10^{-6}$	Struktur
Hydrat				
1	Aceton und Äther	15.61 %	48.6	γ -Hydrat
2	„	16.6 %	63	„
3	„	16.7 %	74	„
1	10 Stdn. unter H_2O im Einschlußrohr	14.5 %	46	„
1	24 Stdn. bei 100° im trocknen Luftstrom	10.5 %	45	„
1	3 Jahre im Präparatenglas aufbewahrt	37.6 %	43.5	„
2	„	34.8 %	37	„
Oxyd aus Nr. 1 durch Glühen bei 600° in 4 Stdn.		—	37	α -Oxyd
Oxyd aus Nr. 1 durch Glühen bei 800° in 3 Stdn.		—	25	„

In einer kürzlich erschienenen Arbeit⁹⁾ haben F. F. Herroun und E. Wilson gezeigt, daß bei der Ertwässerung von in der Natur vorkommendem γ -Hydrat (Lepidocrocit, Siegen und anderen) die Magnetisierbarkeit sich in folgender Weise ändert: Das Ausgangsmaterial ist paramagnetisch ($\chi = 42 \cdot 10^{-6}$), bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 375° wird das Präparat ferromagnetisch ($\chi = 39500 \cdot 10^{-6}$). Nach $\frac{1}{2}$ Stde. bei 750° war die Suszeptibilität auf $\chi = 129 \cdot 10^{-6}$ gesunken, um bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 1000° wieder auf $\chi = 392 \cdot 10^{-6}$ zu steigen. Dieses Ergebnis steht mit den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen insofern nicht in Einklang, als das synthetische γ -Hydrat nach dem Glühen ein Oxyd mit bedeutend niedrigerer Suszeptibilität ergibt, als das natürliche Produkt und auch durch längeres Glühen bei erhöhter Temperatur die Suszeptibilität nicht erhöht, sondern erniedrigt wird. Die Autoren nehmen an, daß die starken Änderungen in

⁹⁾ Proceed. physical Soc. London **411**, 100 [1928].

der Magnetisierbarkeit beim Glühen des Hydrates bei verschiedenen Temperaturen auf einem in allen untersuchten Präparaten gefundenen Mangan-Gehalt von ca. 3–4% beruhten, da das Mangan bei den verschiedenen Temperaturen verschiedene magnetische Formen von Manganferriten bildet. Sie zeigten, daß ein synthetischer Manganferrit im ungeglühten Zustand para- und im geglühten Zustand (1000°) ferromagnetisch ist. Auf meine Bitte sandte mir Hr. Prof. Herroun eine Reihe der von ihnen untersuchten Präparate zur Röntgen-Aufnahme¹⁰⁾. Einige der gemachten Aufnahmen sind in der Tafel wiedergegeben. Es zeigte sich, daß der Manganferrit vor dem Glühen α -Oxyd-Struktur (Hämatit-Struktur) und nach dem Glühen γ -Oxyd-Struktur hat. Die Pulver-Aufnahmen des nicht geglühten, des bei mittlerer Temperatur geglühten und des bei hoher Temperatur geglühten γ -Hydroxydes zeigen dieselben Ergebnisse wie bei dem synthetischen γ -Hydrat, doch sind bei dem stark geglühten Produkt einige Linien des kubischen, ferromagnetischen Manganferrites zu sehen, womit die oben beschriebenen Unstimmigkeiten erklärt erscheinen. Auch das bei 375° entwässerte Mineral zeigt ein Gemisch der beiden Oxyde.

Besprechung der Resultate.

F. Haber hat vor einigen Jahren¹¹⁾ die Theorie entwickelt, daß die Wechselwirkung zweier Komponenten, der „Häufungs-Geschwindigkeit“ und der „Ordnungs-Geschwindigkeit“, die Bildung von kristallinen oder amorphen Niederschlägen entscheidend beeinflusst. Ist die Häufungs-Geschwindigkeit groß gegenüber der Ordnungs-Geschwindigkeit, so erhalten wir amorphe Niederschläge, im umgekehrten Falle kristalline Körper. Durch die langsam verlaufende Oxydation und die große Verdünnung, in der die Reaktion stattfindet, ist in den oben beschriebenen Fällen die Häufungs-Geschwindigkeit herabgesetzt. Wir können also kristalline Niederschläge erwarten. Die Röntgen-Aufnahmen haben diese Erwartung bestätigt. Bei der Darstellung des γ -Hydrates war in einem Falle das Reaktionsgemisch höher als vorgeschrieben erwärmt worden (auf ca. 80°). Bei dieser Temperatur trat die Fällung rasch ein, und wie die Pulver-Aufnahmen zeigen, ist das Präparat, selbst 3 Jahre nach der Darstellung, noch amorph.

Die Temperatur, bei der eine Zersetzung der synthetischen Hydrate erfolgt, ist bedeutend niedriger als bei den natürlichen. Auch das Verhältnis $H_2O:Fe_2O_3$ ist nicht konstant; der Wasser-Gehalt ist meistens höher als der theoretische. Während sowohl die analytische Bestimmung des Wasser-Gehaltes als auch die Pulver-Aufnahmen der Hydrate im „gealterten“ Zustand die Beständigkeit derselben ergeben, zeigen die magnetischen Messungen eine deutliche Änderung mit der Alterung. Beim Altern unter Wasser sinkt bei beiden Hydraten die Suszeptibilität, während beim Trocknen bis zu 100° im Luftstrom beim α -Hydrat die Suszeptibilität sinkt, beim γ -Hydrat jedoch steil ansteigt. Im letzteren Falle ist die Erklärung gegeben, daß bereits bei dieser Temperatur eine teilweise Zersetzung der Hydrate eintritt. Der Abfall der Suszeptibilität beim α -Hydrat ist nur gering, und das starke Ansteigen der Suszeptibilität des γ -Hydrats kann durch geringe Mengen des ferromagnetischen γ -Oxyds bedingt sein. Bei der Alterung unter Wasser jedoch

¹⁰⁾ Hrn Prof. Herroun danke ich auch an dieser Stelle bestens für die freundliche Übersendung. der Präparate.

¹¹⁾ B. 55, 1717 [1922].

wird beim α -Hydrat die Suszeptibilität um ca. 25% erniedrigt. Führt man diese Erniedrigung auf die Bildung des α -Oxyds zurück, so müßte das Präparat zu ca. 50% zersetzt sein, wofür jedoch in den Pulver-Aufnahmen keine Andeutung vorliegt. Andererseits haben die Messungen an dem natürlichen Hydrat in allen Fällen in guter Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren den höheren Wert von $\chi = 42 \cdot 10^{-6}$ ergeben. Eine Erklärung der Erniedrigung der Suszeptibilität scheint in diesem Falle im Augenblick nicht möglich. Beim γ -Hydrat führt die Alterung ebenfalls zu einer Erniedrigung der Suszeptibilität. Man erhält einen Wert von $\chi = 42 \cdot 10^{-6}$. Nimmt man diesen Wert als den richtigen für das γ -Hydrat an, so hat das γ -Hydrat dieselbe Suszeptibilität wie das α -Hydrat, was um so wahrscheinlicher ist, als auch das natürliche γ -Hydrat ein $\chi = 42 \cdot 10^{-6}$ hat.

Ein charakteristischer Unterschied zwischen den beiden beschriebenen Methoden zur Darstellung der verschiedenen Hydrate ist der Unterschied in der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der beiden Reaktions-Systeme. Das α -Hydrat entsteht in einem sauren Medium, während das γ -Hydrat in einem neutralen Medium sich bildet. Nun hat zwar J. Böhm (loc. cit.) gezeigt, daß das α -Hydrat auch aus stark alkalischem Medium sich bildet. Doch ist hier der Reaktionsverlauf prinzipiell anders, da, wie van Bemmelen (loc. cit.) gezeigt hat, bei diesem Vorgang sich primär Natriumferrit bildet, das hydrolytisch zum Hydrat umgesetzt wird. Man kann also diese Darstellungsmethode mit den beiden oben beschriebenen nicht vergleichen. Die Vermutung liegt nahe, daß je nach der Wasserstoff-Ionen-Konzentration entweder das α - oder das γ -Hydrat entsteht. Sowohl bei den Natur- als auch bei den synthetischen Hydraten ist das α -Hydrat beständiger als das γ -Hydrat. Die Entwässerung des α -Hydrates führt zum α -Oxyd, während die Entwässerung des γ -Hydrates zum γ -Oxyd führt, das sich dann bei höherer Temperatur in das α -Oxyd umwandelt. Bei den magnetischen Messungen von Pulvern in der magnetischen Wage erhält man die „scheinbare Dichte“ der gemessenen Substanzen und damit eine Möglichkeit, etwas über die Packung der Teilchen, die wieder zum Teil von der Größe der Teilchen bedingt wird, auszusagen. Der Unterschied in der scheinbaren Dichte der natürlichen Hydrate von der der synthetischen ist bedeutend. Während von den fein gepulverten natürlichen Hydraten ca. 2 g auf einen ccm gehen, hat man bei den synthetischen Hydraten nur etwa den zehnten Teil, ca. 0.2 g pro ccm. Die Teilchen sind also viel kleiner als man sie durch Pulvern erreichen kann. Die geringe Größe der Teilchen kann man auch aus den stark verbreiterten Linien der Röntgen-Aufnahmen ableiten, während die Größe der Teilchen bei den natürlichen Hydraten für das gegenüber den synthetischen Hydraten geringere Wasser-Absorptionsvermögen zur Erklärung herangezogen werden kann. Auch das beim Entwässern des γ -Hydrates entstehende γ -Oxyd zeigt stark verbreiterte Linien, hat also kleine und wenig ausgebildete Krystalle.

Beim Entwässern des roten Eisenoxydhydrats entstehen Produkte, die ebenfalls Röntgen-Interferenzen zeigen, doch gleichen diese Interferenzen nicht denen der oben beschriebenen Hydrate. Sie sind ähnlich den Interferenzen des α -Oxydes und stellen wahrscheinlich eine Modifikation dieses Oxydes dar. Über sie soll an anderer Stelle gesprochen werden, ebenso über einen Versuch der Struktur-Bestimmung der beiden Hydrate.

Die Arbeit wurde begonnen im Laboratorium von Hrn. Prof. Dr. O. Baudisch im Rockefeller-Institut für medizinische Forschung, New York,

Direktor Dr. S. Flexner, und im Physikalischen Institut der Universität Manchester, Direktor Prof. W. L. Bragg, Abteil. Dr. Bradley, zu Ende geführt. Den oben genannten Herren, besonders Hrn. Prof. Baudisch, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Manchester, im März 1929.

229. F. Oberhauser und J. Schormüller: Das Verhalten des Bromcyans und der Blausäure gegenüber Eisensalzen (Beitrag zur Theorie der Oxydationsprozesse).

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 16. April 1929.)

Versuche zur Darstellung von Additionsprodukten des Bromcyans an Antimonpentachlorid, Cupro- und Cupribromid, Phosphortribromid und -chlorid blieben ergebnislos. Dagegen gelang es zum erstenmal beim Eisen, Additionsprodukte ein und desselben Elementes in zwei Oxydationsstufen nebeneinander darzustellen und zum Teil auch ineinander umzuwandeln. Vergleicht man die Oxydationswirkung des Bromcyan-Moleküls mit der des Sauerstoff-Moleküls, so kommt man zu experimentellen Ergebnissen, die einen interessanten Beitrag liefern zu der von Bach¹⁾, Engler²⁾ und Manchot³⁾ entwickelten Theorie der Oxydation.

Den folgenden Versuchen zufolge ist das Bromcyan-Molekül wegen der unsymmetrischen Natur seines Aufbaues sehr geeignet, primäre Oxydationsvorgänge zu verfolgen, weil ja die beiden Komponenten des Bromcyan-Moleküls verschieden sind und sich daher über ihren Verbleib leicht eine Entscheidung treffen läßt. Gleich den für FeSO_4 , NO von Manchot aufgezeigten Verhältnissen wird hier die Oxydation des Eisen(II)-bromides zum Eisen(III)-bromid differenziert durch die Existenz einer Zwischenstufe von Eisen(II)-bromid mit Bromcyan. In erster Reaktion bildet sich der Additionskörper, der dann beim Erhitzen die oben erwähnte Zersetzung erleidet. Erhitzt man FeBr_2 mit überschüssigem Bromcyan, so bildet sich ein Körper der Formel Fe_3Br_8 , 3BrCN , $(\text{CN})_2$, der bei tensimetrischem Abbau in das reine Bromid Fe_3Br_8 übergeht.

Das in der Literatur unter dem Namen Ferribromid angeführte Produkt erwies sich stets als ein Ferri-ferro-bromid der Formel Fe_3Br_8 , wie auch neuere Arbeiten von Weinland⁴⁾ zeigten. Es reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim schwachen Anwärmen mit Bromcyan unter Bildung des Körpers Fe_3Br_8 , 4BrCN .

Während aus FeBr_2 oder Fe_3Br_8 durch Behandeln mit Bromcyan auf keine Weise das reine Ferribromid zu erhalten war, gelang es, über Fe_3Br_8 , 4BrCN zu einer Additionsverbindung des gesättigten FeBr_3 an Bromcyan zu gelangen, ausgehend von der Erwägung, daß Fe_3Br_8 in der Verbindung mit Bromcyan als maskiert zu betrachten ist und so zur Ferribromid-Bildung mehr neigen sollte als Fe_3Br_8 an sich.

1) Bach, Compt. rend. Acad. Sciences **124**, 951; Chem.-Ztg. **1897**, 398, 436.

2) Engler, B. **33**, 1997 [1900], **30**, 1669 [1897]; Ztschr. anorgan. Chem. **29**, 7.

3) Manchot, A. **314**, 177 [1900].

4) Weinland, Ztschr. anorgan. Chem. **173**, 49 [1928].