

## Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze.

Von Dr. J. M. Eder und E. Valenta.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Das Ferridoxalat, das Ferrooxalat und deren Doppelverbindungen mit den Alkalioxalaten wurden mehrfach untersucht. Die von verschiedenen Chemikern den Salzen beigelegten Formeln differiren aber untereinander und über manche Verhältnisse, welche für die gegenwärtige Verwendung der beiden Salzreihen in der analytischen und technischen Chemie von Belang sind, finden sich in der Literatur keine genügenden Anhaltspunkte vor. Wir nahmen desshalb eine neuerliche Untersuchung der erwähnten Verbindungen in Angriff.

Bei der Analyse der Oxalate wurde das Wasser direct durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Oxalsäure wurde bei jedem Salze durch Titrirung mit Kaliumhyperpermanganat, sowie gewichtsanalytisch (nach Abscheidung des Eisens mit Schwefelammonium) als Calciumoxalat bestimmt; mitunter wurde zur Controle die Oxalsäure aus der beim Verbrennen entstehenden Kohlensäure berechnet. Das Eisen wurde titirt, nachdem zuvor die Oxalsäure durch Hyperpermanganat oxydirt und das Eisenoxyd durch Zink zu Oxydul reducirt worden war; ferner wurde das Eisen nach dem Fällen mit Schwefelammonium auch noch als Eisenoxyd gewichtsanalytisch bestimmt. Bei der Fällung von Ferridoxalaten mit Ammoniak ist das gefällte Eisenoxyd mitunter oxalsäurehältig und es kommt sogar vor, dass Spuren von Eisen sich der Fällung entziehen. Deshalb zogen wir die Ausscheidung mit Schwefelammonium vor.

### I. Ferridoxalat.

Digerirt man eine Lösung von Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtausschluss durch mehrere Tage mit überschüssigem frisch gefällten Ferrihydroxyd, so bildet sich eine

grünlichgelbe Lösung, welche beim Verdunsten einen braunen Syrup hinterlässt, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Die Lösung enthielt auf je 1<sup>o</sup>/<sub>10</sub> metallisches Eisen je 2.25 bis 2.36<sup>o</sup>/<sub>10</sub> C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Aus dieser Relation geht hervor, dass im gelösten Oxalat die Verbindung Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> vorkommt. Wir haben also das normale Ferridoxalat vor uns.)

Die Lösung des erwähnten Salzes ist mit Alkohol vermischbar und erst ein grosses Übermass von starkem Alkohol bewirkt die Ausscheidung von öligen Tropfen.

Das normale Ferridoxalat ist im Wasser leicht löslich. Es ist also kein „gelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver“, als welches es Buchholz und Bergmann<sup>1</sup> beschrieben haben; Letztere hatten offenbar ein basisches Oxalat vor sich.

Auch bei vollständigem Lichtausschluss ist die Lösung des Ferridoxalates nicht sehr beständig. Es genügt ein zwei bis vierstündiges Erhitzen auf 100°C., um ein theilweise Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul zu bewirken. Wir müssen somit der Angabe Döbereiner's<sup>2</sup>, „dass eine Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd mehrere Stunden lang einer Wärme von 100°C. ausgesetzt werden kann, ohne dass sie eine Veränderung erleidet,“ widersprechen. Dagegen hält sich die Lösung beim monatelangen Aufbewahren bei 15—30°C. gänzlich unverändert.)

Beim Vermischen einer Lösung von normalem Ferridoxalat mit ungefähr ebensoviel Oxalsäure als sie schon enthält, geht die Farbe in einer hellgrüne über. Wahrscheinlich ist dieser Farbenwechsel durch das Entstehen eines sauren Ferridoxalates, welches ebenfalls nicht krystallisirbar ist, bedingt.)

## II. Basische Ferridoxalate.

Beim Vermischen von Eisenchlorid oder anderen Eisenoxydsalzen mit nicht übereshüssigem Ammoniumoxalat bildet sich beim längeren Stehen ein rothbrauner Niederschlag. Rascher erfolgt er nach Zusatz von Weingeist. Dampft man das Gemisch im Wasserbade ein, so erfolgt die Bildung des Niederschlages reichlicher. Wird der syrupartige Rückstand mit ein wenig Wasser gelöst,

<sup>1</sup> Gmelin, Handbuch der Chemie. Bd. 4. pg. 850.

<sup>2</sup> Schweigger's Journ. 1831. Bd. 62. pg. 92. Landgrebe, Ueber das Licht. 1834. pg. 107.

so kann man ihn zum grossen Theile vom Niederschlag trennen. Durch wiederholtes Waschen mit starkem Weingeist wird der Niederschlag gereinigt.

War das Salz aus Eisenchlorid dargestellt, so ist es sehr schwierig, das Eisenchlorid gänzlich daraus zu entfernen; man muss in diesem Falle andauernd mit Alkohol waschen. Ist der Wasch-Alkohol nicht stark genug, so geht die rothbraune Farbe des basischen Oxalates allmählig in ockergelb über, indem es Oxalsäure abgibt.

Das rothbraune basische Ferridoxalat ist ein schweres rothbraunes Pulver, welches einen schönen feuerigen Farbenton besitzt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden	
		a	b
Fe . . . . .	33·83	33·42	34·61
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	38·67	38·50	38·07
H <sub>2</sub> O . . . . .	19·47	19·63	19·85

Diese Zahlen beziehen sich auf das bei 100° C. getrocknete Salz. Es kommt der Formel Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O ziemlich nahe. Je nach dem mehr oder weniger lang fortgesetzten Auswaschen ändert sich übrigens die Zusammensetzung des Productes. So z. B. wurden in einem Falle 37·58% Fe gefunden. Es war in diesem Falle das Salz augenscheinlich schon allmählig in ein überbasisches Salz übergegangen, worauf auch schon die eintretende Farbenänderung schliessen lässt.

Überzieht man das rothbraune basische Ferridoxalat mit Wasser, so gibt es an dasselbe Oxalsäure ab und wird gelbbraun unter theilweiser Bildung eines überbasischen Oxalates.

Als letzteres Product beim Kochen von basischem Ferridoxalat mit Wasser bleibt ein gelbbraunes, in Wasser unlösliches, Salz von einer Zusammensetzung, welche durch die Formel Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> ausgedrückt wird. Es wurde nämlich gefunden

	Berechnet	Gefunden
Fe . . . . .	48·65	48·35
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	11·47	11·11
H <sub>2</sub> O . . . . .	21·11	21·58

Ausser den von uns gefundenen basischen Ferridoxalaten mag es noch eine Anzahl von Zwischengliedern geben, ähnlich wie dies bei Ferridoxchloriden der Fall ist, wobei es jedoch schwer zu entscheiden ist, ob man chemische Individuen oder Gemenge vor sich hat.

### III. a. Normales smaragdgrünes Kalium-Ferridoxalat mit 3 Mol. Kaliumoxalat. $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 \cdot \text{K}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Salz bildet sich beim Vermischen einer Eisenchlorid-Lösung mit soviel Kaliumoxalat-Lösung, dass die gelbe Farbe in eine grüne übergeht. In reinerer Form entsteht es beim Vermischen von Ferridoxalat mit Kaliumoxalat. — Mischt man eine kalt-gesättigte Eisenvitriollösung mit soviel Kaliumoxalat-Lösung, dass eine klare blutrothe Lösung entsteht und lässt diese Lösung unter geringem Luftzutritte stehen, so scheiden sich schöne Krystalle des Salzes aus; die Anwesenheit von ein wenig freier Oxalsäure verhindert das Entstehen eines basischen Salzes.

Das Kalium-Ferridoxalat krystallisirt sehr leicht und kann deshalb leicht gereinigt werden. Es bildet prachtvolle, smaragdgrüne Krystalle von verschiedenartigem Habitus, bald säulen- oder nadelförmig, bald tafelförmig, welche bei einiger Vorsicht zu einer ansehnlichen Grösse gezogen werden können.<sup>1</sup>

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden		
		a	b	c
2Fe .....	11·39	11·48	11·40	—
6(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	53·74	53·58	53·42	—
6K .....	23·88	23·76	23·90	—
6H <sub>2</sub> O .....	10·99	10·88	11·23	10·93

Die aus dieser Zusammensetzung abgeleitete Formel

<sup>1</sup> Über eine Reihe von Oxalaten hat Herr Baron H. Foullon eine grössere krystallographisch-optische Untersuchung in Arbeit; darunter sind auch die Doppelsalze des Ferridoxalates berücksichtigt. Er erhielt Krystalle bis ungefähr 2 Centimeter und darüber.

$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6 \cdot \text{K}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  stimmt völlig mit der älteren von Bussy,<sup>1</sup> Graham<sup>2</sup> und Rammelsberg<sup>3</sup> überein.

Die Krystalle verwittern an der Luft auch bei Lichtausschluss und verlieren ihre Durchsichtigkeit. Bei 100°C. verlieren die Krystalle das ganze Wasser, ohne sich sonst irgendwie zu zersetzen oder Eisenoxydul zu bilden. Bei ungefähr 230° beginnt sich das Salz zu zersetzen, indem Kohlensäure entweicht.)

Die Dichte des Salzes bei 17·5°C. ist 1·4418. Die Dichtebestimmung wurde mittelst Olivenöl vorgenommen.

In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. 1 Theil des Salzes braucht bei

0° C. ....	21·37	}	Theile Wasser zu seiner Lösung.
8 .....	20·91		
17 .....	14·97		
50 .....	2·76		
65 .....	1·24		
100 .....	0·85		

Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt.)

Die wässrige Lösung ist (bei Lichtausschluss) in der Hitze sehr beständig; selbst drei Tage langes Sieden veranlasst nicht einmal das spurenweise Entstehen von Ferrooxalat.

Durch Ferrocyankalium wird das Kalium-Ferridoxalat blau gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag sofort wieder mit blauer Farbe auf. Beim Kochen tritt Zersetzung ein, indem sich ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag bildet und Cyanwasserstoff entweicht.)

b) Olivenbraunes Kalium-Ferridoxalat mit 1 Mol. Kaliumoxalat.  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot \text{K}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

Versetzt man eine Lösung des normalen smaragdgrünen Kalium-Ferridoxalat mit Ferridoxalat, oder sättigt man über-

<sup>1</sup> Journal für pract. Chemie. 1839. Bd. 16. pg. 395.

<sup>2</sup> Gmelin, Handbuch der Chemie. Bd. 4. pg. 857.

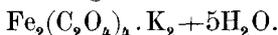
<sup>3</sup> Krystallographische Chemie. 1855. pg. 174. Auch Supplementband zu Gmelin's Handbuch pg. 319.— Murmann und Rotter haben in ihren krystallographisch-optischen Untersuchungen (Sitzbr. d. Akad. d. Wissensch. Wien. 1859. Bd. 24. pg. 174) dem Kalium- und Natrium-Ferridoxalat Formeln zugeschrieben, welche sie wahrscheinlich der erwähnten Abhandlung Rammelsberg's entlehnt haben.

saures Kaliumoxalat mit Ferrihydroxyd oder mischt man eine Kaliumoxalat-Lösung mit einer entsprechenden Menge von Eisenchlorid, so entsteht eine bräunliche Lösung, welche beim raschen Eindampfen eine gummiartige Masse, mit Krystallen von dem vorhin beschriebenen normalen Kalium-Ferridoxalat durchsetzt, bildet. Beim vorsichtigen Verdunsten scheidet sich aber ein neues Salz in olivenbraunen grossen Krystallen von rhomboëdrischem Habitus(?) aus. Das Salz ist leicht löslich und krystallisirt schwierig. Es ist gar nicht krystallisirt zu erhalten, wenn ein Übermass von Ferridoxalat zugesetzt wurde. Beim Eindampfen spaltet es sich in normales Kalium-Ferridoxalat und Ferridoxalat. Die Krystallisationsfähigkeit scheint an gewisse Temperaturgrenzen gebunden zu sein.

Das lufttrockene Salz besitzt folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
2Fe . . . . .	17·71	17·75
4(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) . . . .	55·68	55·52
2K . . . . .	12·37	—
5H <sub>2</sub> O . . . . .	14·24	14·40

Diese Zusammensetzung stimmt sehr scharf mit der Formel



Das Salz unterscheidet sich dadurch von dem sub III. a) beschriebenen normalen Satz, dass es 2 Mol. Kaliumoxalat weniger enthält. Dieses Salz repräsentirt eine Gruppe von Ferridoxalat-Doppelsalzen, welche bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt war. Vermuthlich aber ist das Salz b) mit jenem Doppelsalz identisch, von welchem Mitscherlich seinerzeit<sup>1</sup> erwähnte, „der Sauerstoff des Eisenoxydes beträgt das Dreifache von dem des Kali's“, welches er aber nicht näher beschrieb.

Das smaragdgrüne Kalium-Ferridoxalat steht mit dem olivenbraunen in derselben Beziehung wie das blaue Kalium-Chromidoxalat zum rothen. In dem olivenbraunen Kalium-Ferridoxalat

<sup>1</sup> Poggend. Annal. Bd. XLIII, pag. 126. — Croft versuchte ein ähnliches Salz darzustellen, indem er eine Lösung von Ferrihydroxyd in übersaurem Kaliumoxalat herstellte, aber erhielt beim Abdampfen nicht das gewünschte Salz, sondern ein braunes Gummi (Philos. Magaz. Bd. XXI, pag. 200), was nach dem Obenerwähnten leicht zu erklären ist.

haben wir das, dem rothen Kalium-Chromidoxalat analoge Salz gefunden.

Das olivenbraune Salz gibt an der warmen Luft leicht Wasser ab. Es ist in Wasser leichter löslich als das smaragdgrüne Salz. 1 Theil löst sich bei 21° C. in 1·09 Theilen Wasser. Die wässrige Lösung wird von Alkohol gefällt.

IV. a) Normales smaragdgrünes Natrium-Ferridoxalat.  $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{Na}_6 + 11\text{H}_2\text{O}$ .

Wird ähnlich wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt. Die Darstellung durch Lösen von Ferrihydroxyd in saurem Natriumoxalat ist vorzuziehen, weil das beim Mischen von Eisenchlorid und Natriumoxalat sich bildende Chlornatrium vermöge der leichten Löslichkeit des Doppelsalzes nicht leicht von letzterem zu trennen ist.

Das Salz krystallisirt in grossen, prachtvoll smaragdgrünen Krystallen, welche luftbeständig sind.

	Berechnet	Gefunden				
		a	b	c	d	e
2Fe . . . . .	11·48	11·50	11·49	11·51	—	—
6(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) . .	54·09	53·80	54·04	54·02	54·29	—
6Na . . . . .	14·15	—	—	—	—	—
11H <sub>2</sub> O . . .	20·28	20·95	20·22	19·83	20·14	20·18

Aus diesen Analysen lässt sich durchaus keine andere Formel ableiten, als die obige mit 11 Mol. Wasser. Es ist dies um so bemerkenswerther, als Bussy 12·20% Wasser fand und daraus auf 6 Mol. Wasser schloss, Graham 18·27% fand und deshalb 10 Mol. Krystallwasser annahm und Rammelsberg endlich (die von ihm gefundenen Procente Wasser sind in der uns vorliegenden, oben ausgewiesenen Quelle nicht angegeben) eine Formel mit 9 Mol. Wasser aufstellt.

Unsere Analysen beziehen sich auf Salze, die zu verschiedenen Zeiträumen dargestellt waren und eines derselben hatte Herr Baron Foullon unabhängig von uns dargestellt. Der von uns gefundene Wassergehalt dürfte desshalb der gewöhnliche sein.

Das Natrium-Ferridoxalat verliert bei 100° C. 14·86 % Wasser, das sind 8 Mol., ohne eine anderweitige Zersetzung zu erleiden. Bei ungefähr 200° C. entweicht der Rest des Wassers, zugleich aber zersetzt sich das Salz unter Entwicklung von Kohlensäure, indem es sich bräunt und Eisenoxyd abscheidet.

Die Dichte der Krystalle bei 17·5° C. ist 1·9731.

In Wasser ist es leicht löslich. 1 Theil des Salzes braucht bei

0° C. ....	3·08	}	Theile Wasser zu seiner Lösung.
17 .....	1·69		
50 .....	1·18		
75 .....	0·61		
100 .....	0·55		

Die wässrige Lösung des Salzes verhält sich gegen Wärme und Reagentien ganz wie das entsprechende Kaliumsalz.

b) Ein olivenbraunes, an Ferridoxalat reicheres Natriumdoppelsalz, welches dem sub III b beschriebenen olivenbraunen Kalium-Ferridoxalat analog zu sein scheint, lässt sich auf eine ähnliche Weise wie dieses darstellen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und schwierig zur Krystallisation zu bringen, wobei sich leicht das grüne Salz beimengt. Wir konnten es vorläufig in keiner zur Analyse geeigneten Form erhalten.

#### V. Normales Ammonium-Ferridoxalat.



Ähnlich wie das entsprechende Kalium- oder Natriumdoppelsalz hergestellt. Es krystallisirt in hellgrünen, luftbeständigen Krystallen, welche nicht leicht in solcher Grösse wie das Natronsalz darzustellen sind.)

	Berechnet	Gefunden		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
2Fe.....	12·55%	13·20	13·28	12·84
6(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).....	59·19	59·07	60·31	59·20
Gesammter H	4·47	4·37	4·41	—

Die bei der Verbrennungsanalyse gefundene Gesamtwassermenge (aus NH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O) betrug 39·36 %, was auf unsere Formel mit 8 Mol. H<sub>2</sub>O stimmt. Dagegen würde ein Salz mit 6 Mol. Wasser beim Verbrennen 37·89 % geben.

Rammelsberg stellte für das Salz eine Formel mit 6 Mol. Wasser auf. Nach Bussy soll es gar kein Krystallwasser enthalten, was unbedingt unrichtig ist. Nach unseren Analysen krystallisirt es mit 8 Mol. Wasser.

Bei 100° C. verliert das Salz 12·47% Wasser, das sind 6 Mol. Bei 160—170° C. zersetzt es sich unter Bräunung, indem Wasser, Ammoniak und Kohlensäure entweicht und Eisenoxyd entsteht. Das Ammonium-Doppelsalz ist also das sich in der Hitze am leichtesten zersetzende Ferrid-Doppelsalz.)

Die Dichte des Salzes bei 17·5° C. ist 1·7785.

1 Theil des Salzes erfordert bei		
0° C. ....	2·34	} Theile Wasser zu seiner Lösung.
17        .....	2·10	
35        .....	0·92	
45        .....	0·82	
55        .....	0·56	
80        .....	0·47	
100       .....	0·29	

VI. Ferrooxalat. Dieses Salz ist selbst in feuchtem Zustande licht und luftbeständig. Mit Lösungen von Alkali oxalaten befeuchtet, oxydirt es sich enorm rasch; eine Lösung von Oxal säure beschleunigt wohl ebenfalls die Oxydation, aber in ausserordentlich geringem Grade. 1 Theil des Salzes löst sich in ungefähr 5000 Theilen Wasser von 15° C.

Es ist schon lange bekannt, dass eine Lösung von Ferrid oxalat ein gutes Lösungsmittel für Ferrooxalat ist. Nach unseren Bestimmungen löst sich 1 Theil Ferrooxalat bei 15° C. schon in 29 Theilen einer 14 percentigen Ferridoxalat-Lösung. Die Menge des gelösten Ferrooxalates neben dem Ferridoxalat wurde nach jener Methode, welche der Eine von uns in den Sitzungsberichten der Akademie veröffentlicht hatte, bestimmt.<sup>1</sup>

Um gute Krystalle von Ferrooxalat zu erhalten, ist es am besten, eine ziemlich concentrirte Lösung von Ferridoxalat oder ein Gemisch von gleichen Mol. Eisenchlorid und Ammoniumoxalat bei sehr schwachem Lichtzutritt und ruhigem Stehen der allmä-

<sup>1</sup> Sitzb. der k. Akademie der Wissensch. Wien. 1880. Bd. 81. Jännerheft.

ligen Reduction durch mehrere Monate zu überlassen. Weil sich in diesem Falle das entstehende Ferroxalat in dem überschüssigen Ferridoxalat löst und durch die schwache Lichtwirkung langsam ausscheidet, so erhält man das Salz in ziemlich grossen Krystallen. Gemenge von Eisenchlorid und Oxalsäure geben im Lichte ebenfalls Ferroxalat, aber in Form von kleinen Körnern.

Mit den Oxalaten der Alkalien bildet das Ferroxalat folgende lösliche Doppelsalze :

#### VII. Kalium-Ferroxalat. $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Bildet sich beim Digeriren von Ferroxalat mit einer Kaliumoxalat-Lösung oder beim Vermischen von Eisenvitriol, Eisenchlorür oder sonstigen Ferrosalzen mit überschüssigem Kaliumoxalat; die Lösung des Salzes ist tief roth.

Zur Darstellung des Salzes wird Ferroxalat mit einer Kaliumoxalatlösung im Kohlensäurestrom gekocht und die filtrirte Lösung (unter möglichst vollständigem Ausschluss von Luft) allmählig erkalten gelassen. Häufig scheidet sich zuerst eine dichte, harte, gelbe, krystallinische Kruste des Doppelsalzes ab, welche nicht ganz rein, sondern meistens mit Ferroxalat verunreinigt ist. Nach dem Abgiessen der Lösung und ruhigem Stehen scheidet sich das reine Doppelsalz in kleinen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen von goldgelber Farbe ab. Das krystallisirte Salz muss rasch zwischen Papier abgepresst werden, da es sich sonst oxydirt. Getrocknet ist es merkwürdigerweise ziemlich luftbeständig und oxydirt sich fast gar nicht, während es in feuchtem Zustande begierig Sauerstoff aufnimmt.

Souchay und Lenssen, welche das Doppelsalz zuerst darstellten<sup>1</sup>, fällten die Lösung desselben mit Alkohol als Öltropfen, welche zu einer Krystallmasse erstarren. Da die durch Kochen von Ferroxalat mit Kaliumoxalat hergestellte Lösung neben dem Doppelsalz immer noch überschüssiges Kaliumoxalat enthält, so resultirt hiebei häufig ein unreines Product, indem auch das Kaliumoxalat durch Alkohol gefällt wird.

<sup>1</sup> Annal. Chem. und Pharm. 1857. Bd. 105. pg. 255.

Die Analyse unseres Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden		
		Aus wässriger Lösung krystallisirt		Mit Alkohol gefällt
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Fe . . . . .	17·36	16·97	—	16·32
2(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) . . .	53·61	53·86	53·68	54·86
2K . . . . .	23·84	3·76	—	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	5·48	5·65	—	6·12

Die sub *a* und *b* angeführten analytischen Befunde beziehen sich auf das reine krystallisirte Doppelsalz, jene sub *c* auf das oben erwähnte mit Alkohol gefällte Salz, welches augenscheinlich Kaliumoxalat enthielt. Souchay und Lenssen fanden 2 Mol. Krystallwasser, wir nur 1 Mol.

Beim Übergiessen mit Wasser spaltet sich das Salz partiell. Es scheidet sich eine grosse Menge Ferrooxalat unlöslich aus, während ein Theil des Doppelsalzes neben dem abgespaltenen Kaliumoxalat in Lösung bleibt. Das Doppelsalz löst sich nur in kaliumoxalathältigem Wasser ohne Zersetzung auf. Je verdünnter die Lösung des Kalium-Ferrooxalates ist, desto leichter spaltet es sich, beziehungsweise desto mehr Kaliumoxalat muss man zusetzen, um eine völlige Lösung zu erzielen.

Verdünnt man eine durch längeres Kochen von Kaliumoxalat mit Ferrooxalat hergestellte Lösung des Doppelsalzes nach dem Erkalten und Filtriren mit dem 2fachen Volumen Wasser, so wird allmählig beim ruhigen Stehen körniges Ferrooxalat ausgeschieden.

Dadurch, dass das Kalium-Ferrooxalat nur dann ganz unzersetzt in Lösung bleibt, wenn überschüssiges Kaliumoxalat vorhanden ist, erklärt sich folgende Thatsache. Mischt man eine Lösung von Eisenvitriol mit einer, zur Bildung des Doppelsalzes gerade hinreichenden, Menge von Kaliumoxalat, so bildet sich ein beträchtlicher Niederschlag von Ferrooxalat. Bei erhöhter Temperatur genügt eine kleinere Menge von Kaliumoxalat das Salz in völliger Lösung zu erhalten, als bei niedriger Temperatur.

Das Ferrooxalat löst sich in kalter Kaliumoxalat-Lösung langsam und in geringer Menge, in der Hitze aber rasch und reichlich, lässt jedoch beim Erkalten wieder einen Theil des Ferrooxalates fallen. Weitere Details zeigt folgende Tabelle.

Eine 1<sup>o</sup>/<sub>10</sub>tige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 0·13<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten nur mehr 0·12<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Ferrooxalat.

Eine 20<sup>o</sup>/<sub>10</sub>tige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 6·72<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 4·90<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Ferrooxalat.

Eine 40<sup>o</sup>/<sub>10</sub>tige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 12·62<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 9·37<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Ferrooxalat.

In der 40<sup>o</sup>/<sub>10</sub>tigen Kaliumoxalatlösung ist nach dem Erkalten ungefähr 1 Theil Kalium-Ferrooxalat in 4 Theilen Wasser gelöst.

Eine Lösung von saurem Kaliumoxalat vermag viel weniger Ferrooxalat zu lösen, als das neutrale Salz.

Aus einer wässerigen Lösung des Kalium-Ferrooxalates wird durch Mineralsäuren oder stärkere organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, das Ferrooxalat theilweise ausgefällt, was sich aus dessen geringen Löslichkeit in Kaliumbioxalat-Lösung erklärt.

Borax fällt die Lösung des Kalium-Ferrooxalates nicht, wohl aber wird durch Natriumphosphat oder Alkalicarbonate das Eisen gefällt.

Die Lösung des Doppelsalzes oxydirt sich an der Luft rasch und scheidet, wenn sie nicht sauer war, ein Gemenge von oxal-säurehaltigem Ferrihydroxyd (basischem Ferridoxalat?) aus; sie färbt sich dabei grün und enthält Kalium-Ferridoxalat.

Über die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kalium-Ferrooxalates wurde schon früher berichtet.<sup>2</sup>

#### VIII. Ammonium-Ferrooxalat. $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Beim Kochen von Ammoniumoxalat mit Ferrooxalat im Kohlen-säurestrom bildet sich eine dunkelrothe Lösung, welche beim Erkalten zuerst Ammoniumoxalat, dann ein gelbes Salzgemenge, welches variable Mengen von Ferrooxalat enthält, ausscheidet. Schliesslich scheiden sich goldgelbe, glänzende kleine Krystalle

<sup>1</sup> Annal. Pharm. Bd. 105. p. 255.

<sup>2</sup> Sitzb. d. Acad. d. Wissensch. Wien, 1880. Bd. LXXXI, Jännerheft.

aus, welche das reine Doppelsalz sind, aber nur in kleiner Menge erhalten werden und mit der Pincette ausgelesen werden müssen.

	Berechnet	Gefunden
Fe . . . . .	17·39 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	16·88
2C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	54·66	55·61
2NH <sub>4</sub> . . . . .	11·18	—
3H <sub>2</sub> O . . . . .	16·77	16·33

Bei dieser Analyse ist der Eisengehalt etwas niedrig, der Oxalsäuregehalt zu hoch gefunden worden, weil wahrscheinlich unserem Salze noch etwas Ammoniumoxalat beigemischt war.

Dieses neue Doppelsalz ist dem Kaliumsalz ganz analog. Es verhält sich auch dem letzteren ähnlich und ist in feuchtem Zustande noch leichter veränderlich.

Das Ammoniumoxalat vermag in der Hitze ungefähr so viel Ferrooxalat aufzulösen, als das Kaliumoxalat und enthält noch nach dem Erkalten ziemlich viel in Lösung. Dies zeigt folgende kleine Tabelle:

Eine 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>tige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 0·19<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten nur mehr 0·14<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Ferrooxalat.

Eine 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>tige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 7·30<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Ferrooxalat; dieselbe enthält nach dem Erkalten 4·90<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Ferrooxalat.

Eine 3<sup>0</sup>/<sub>100</sub>tige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 11·93<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; dieselbe enthält nach dem Erkalten 3·52<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Ferrooxalat.

Das krystallisirte Ammonium-Ferrooxalat spaltet sich beim Übergiessen mit Wasser partiell in Ammoniumoxalat und unlösliches Ferrooxalat. Es verhält sich also in dieser Beziehung ähnlich wie das Kaliumsalz. Durch Ammoniumphosphat wird aber die Lösung nicht gefällt.

### IX. Natrium-Ferrooxalat.

In einer heissen Lösung von Natriumoxalat löst sich Ferrooxalat mit goldgelber Farbe auf, indem sich offenbar ein dem

entsprechenden Kalium- oder Ammoniumsals ähnliches Doppelsalz bildet. Das Natriumoxalat besitzt aber ein geringeres Lösungsvermögen für Ferrooxalat. Beim Erkalten scheidet sich viel Natriumoxalat aus und zwar immerfort in solcher Weise, dass es bis jetzt nicht möglich war, ein gut krystallisirendes Doppelsalz zu erhalten.

Über das Lösungsvermögen einer Natriumoxalat-Lösung für Ferrooxalat gibt nachstehende Tabelle Aufschluss.

Eine 1%tige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze 0.16% Ferrooxalat;

dieselbe enthält nach dem Erkalten nur mehr 0.13% Ferrooxalat.

Eine 5%tige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze 0.88% Ferrooxalat;

dieselbe enthält nach dem Erkalten 0.52%.

Eine 10%tige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze 2.18%;

dieselbe enthält nach dem Erkalten 0.89% Ferrooxalat.

Die geringe Löslichkeit des Natriumoxalates in Wasser setzt einer weiteren Steigerung der Concentration Grenzen.

Über das Verhalten der hier beschriebenen Eisenoxalate und deren Doppelsalze verweisen wir auf die Abhandlung: „Über die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischen Ferridoxalate im Lichte.“

Wien, Technische Hochschule, Laboratorium des Herrn  
Prof. Dr. J. J. Pohl.

---

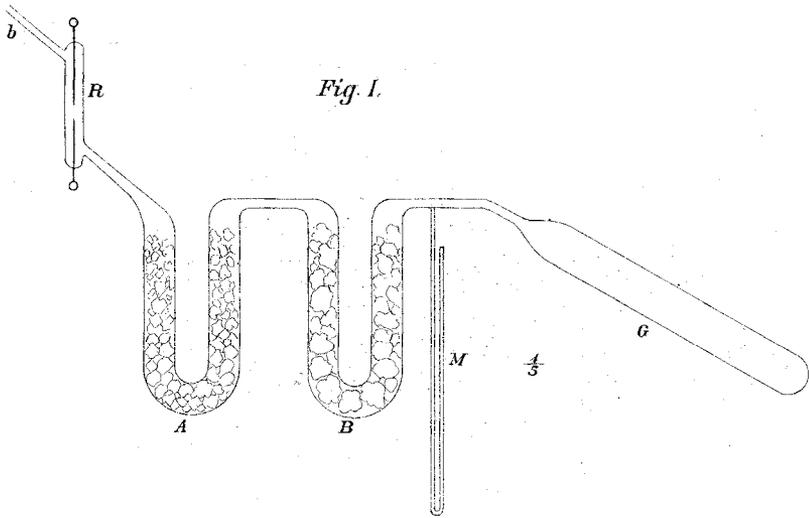


Fig. I.

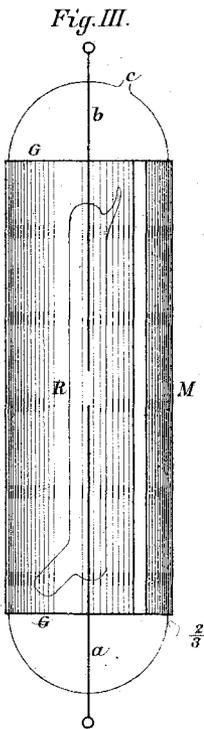


Fig. III.

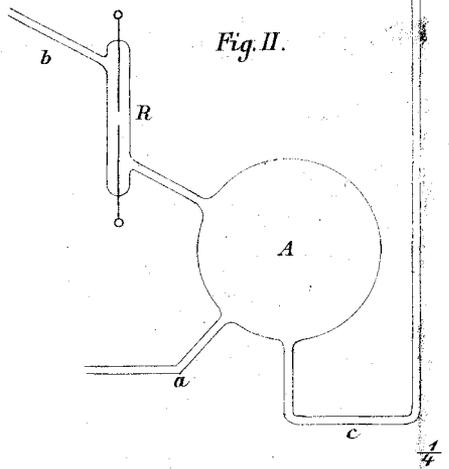
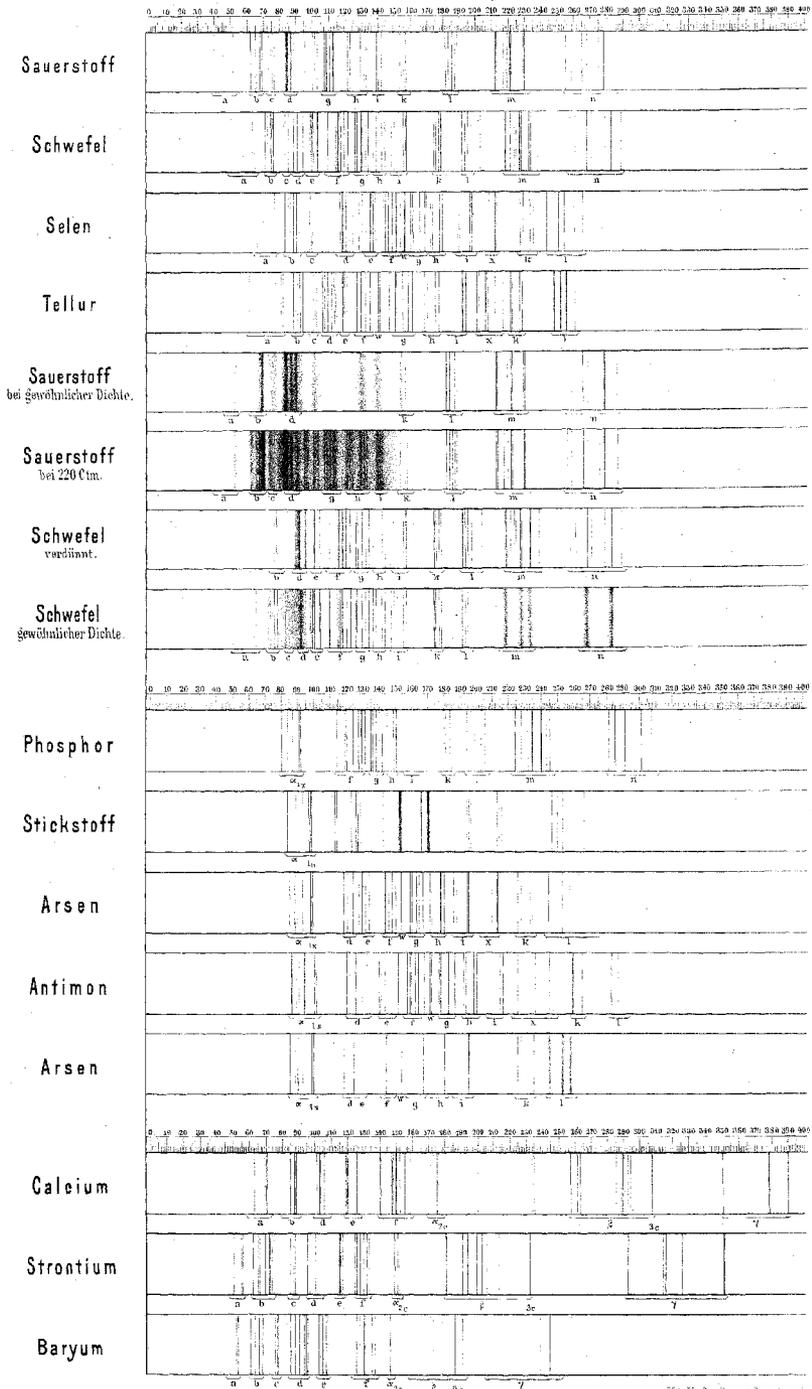
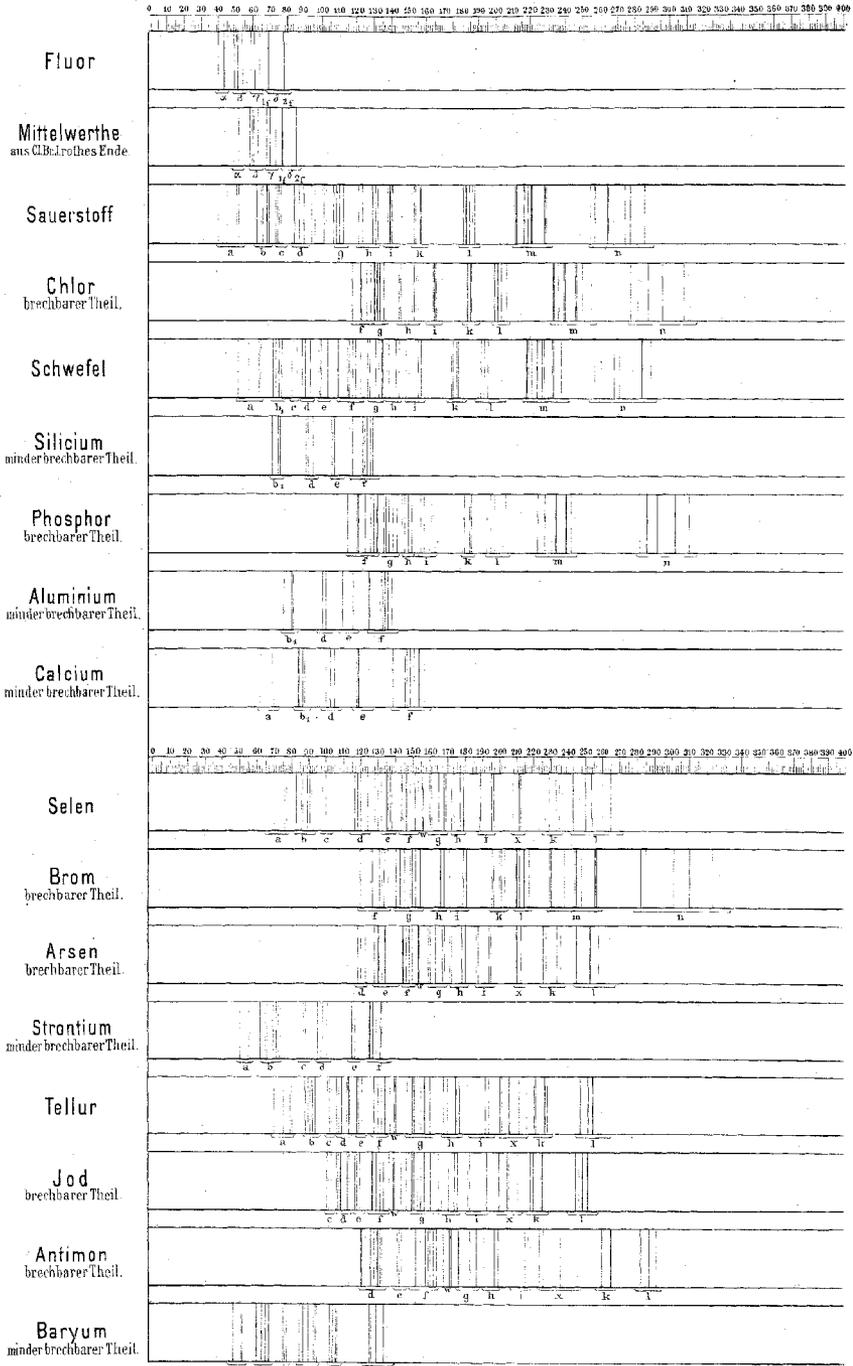


Fig. II.

K. k. Hof- u. Staatsdruckerei

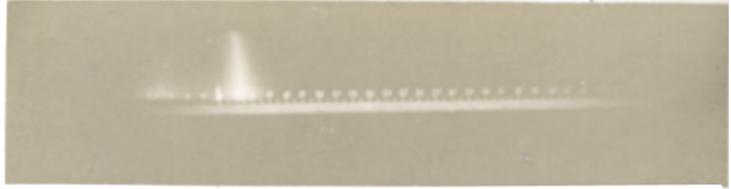


K. v. Hofsta. Staatsdr. u. Verord.



K. J. Hofen, Glas- und Lith. Anst.

**Kohlenstoff**  
Spectrum 2. Ord.



$3_e$

**Magnesium**  
Spectrum 2. Ord.



$3_e$

**Calcium**



$3_e$

**Calcium**  
bei niederer Temp.



$3_e$

**Strontium**



$3_e$

**Strontium**  
bei niederer Temp.



$3_e$

K.k.Hof- u Staatsdruckerei