

# Über Ferro- und Ferridoppelsalze mehrbasischer Säuren

von

A. Scholz.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. April 1908.)

Prof. Skraup hat angeregt, zu versuchen, ob auch andere Säuren wie die Oxalsäure die Eigenschaft haben, daß ihr Ferrodoppelsalz eigentümlicherweise eine gelbe statt grüne und das Ferridoppelsalz eine grüne statt gelbe Farbe hat. In der Literatur finden sich über Doppelsalze der Oxalsäure bei Souchay und Lenssen,<sup>1</sup> bei Werner<sup>2</sup> und bei Eder und Valenta<sup>3</sup> verschiedene Angaben. Nach Eder und Valenta wird zur Darstellung des Kaliumferrooxalates Ferrooxalat mit einer Kaliumoxalatlösung im Kohlensäurestrom gekocht und die filtrierte Lösung (unter möglichstem Abschluß von Luft) allmählich erkalten gelassen. Häufig scheidet sich zuerst eine dichte, harte, gelbe, krystallinische Kruste des Doppelsalzes ab, welche nicht ganz rein, sondern mit Ferrooxalat verunreinigt ist. Nach Abgießen der Lösung und ruhigem Stehen scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen von goldgelber Farbe ab. Das krystallisierte Salz muß rasch zwischen Papier abgepreßt werden, da es sich sonst oxydiert. Getrocknet ist es ziemlich luftbeständig und oxydiert sich fast gar nicht, während es im feuchten Zustand begierig Sauerstoff aufnimmt.

---

<sup>1</sup> Annalen, 102, 35; 103, 308; 105, 245.

<sup>2</sup> Soc. 53, 409.

<sup>3</sup> Zentrallblatt 1880, p. 813.

Diese Angaben habe ich vollständig bestätigt gefunden und das Salz analysiert.

Der Wassergehalt wurde bestimmt, indem getrocknete Kohlensäure über eine in einem Schiffchen befindliche Menge der Substanz geleitet wurde und vor das Rohr, in welchem das Schiffchen sich befand, ein Chlorcalciumrohr geschaltet wurde. Aus dem Gewichtsverlust einerseits und aus der Gewichtszunahme, andererseits wurde der Krystallwassergehalt berechnet. Das Eisen wurde als Hydroxyd durch Ammoniak gefällt, abfiltriert, geglüht und als Oxyd bestimmt. Das Kalium wurde als Sulfat bestimmt. Der Kohlenstoffgehalt wurde mittels Elementaranalyse ermittelt.

0·5642 g Substanz gaben 0·0325 g H<sub>2</sub>O, 0·1360 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0·3013 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0·7512 g Substanz gaben 0·0416 g H<sub>2</sub>O, 0·1817 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0·3990 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0·2846 g Substanz gaben 0·1463 g CO<sub>2</sub>.

0·3126 g Substanz gaben 0·1610 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{FeK}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	I	II
H <sub>2</sub> O .....	5·49	5·76	5·54
Fe .....	17·07	16·87	16·92
K <sub>2</sub> .....	23·78	23·98	23·85
2C <sub>2</sub> .....	14·63	14·02	14·24

Von Eder wird weiter angegeben, daß das Salz auch bei Vermischen von Eisenvitriol, Eisenchlorür oder sonstigen Ferrosalzen mit überschüssigem Kaliumoxalat gebildet wird. Ich erhielt zwar auf diese Weise das Salz auch, aber es gelang mir nicht, dasselbe ganz frei von Sulfat, respektive von Chlor zu erhalten.

Über das smaragdgrüne Kaliumferrioxalat mit 6 Mol. Krystallwasser  $[\text{Fe}_2\text{K}_6(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 6\text{H}_2\text{O}]$  gibt Eder an, daß es sich beim Vermischen einer Eisenchloridlösung mit so viel Kaliumoxalatlösung bildet, daß die grüne Farbe in eine rote übergeht. In reinerer Form entsteht es bei Vermischen von Ferrioxalat mit Kaliumoxalat. Mischt man eine kalt gesättigte Eisenvitriollösung mit so viel Kaliumoxalatlösung, daß eine klare blutrote Lösung entsteht und läßt die Lösung unter geringem

Luftzutritt stehen, so scheiden sich schöne Krystalle ab. Die Anwesenheit von ein wenig freier Oxalsäure verhindert die Bildung eines basischen Salzes.

Auch für dieses Salz fand ich Eigenschaften und Zusammensetzung bestätigt. Der Gang bei dieser Analyse sowie bei allen folgenden war der gleiche wie beim Ferrosalz. Der Krystallwassergehalt wurde durch Erwärmen auf konstantes Gewicht im Trockenschrank bei 150° bestimmt.

0·6456 g Substanz gaben 0·0719 g H<sub>2</sub>O, 0·1051 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0·3408 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0·5322 g Substanz gaben 0·0578 g H<sub>2</sub>O, 0·0865 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0·2855 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

0·3578 g Substanz gaben 0·1870 g CO<sub>2</sub>.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{FeK}_6(\text{C}_2\text{O}_4)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	I	II
H <sub>2</sub> O .....	11·00	11·13	10·86
Fe.....	11·41	11·39	11·37
K .....	23·83	23·67	24·10
C .....	14·66	14·25	—

### Ferrokaliummalonat.

Ich versuchte zunächst dieses Salz durch Mischen einer gesättigten Lösung von Ferrosulfat mit einer gesättigten und etwa um 1 Mol. überschüssigen Lösung von Kaliummalonat im Kohlensäurestrom herzustellen. Es fiel beim Stehen unter Luftabschluß ein gelbes Salz aus; das Umkrystallisieren desselben gestaltete sich aber sehr schwierig, da das Salz außerordentlich leicht oxydierbar ist. Außerdem war es nicht möglich, durch Umkrystallisieren anhängendes Sulfat zu entfernen. Die Reindarstellung des Salzes gelang aber leicht, als anstatt des Ferrosulfates Ferrojodür verwendet wurde, da dieses mit dem Kaliummalonat Kaliumjodür bildet, welches im Wasser sehr leicht löslich ist. Das Ferrojodür wurde auf folgende Weise dargestellt: In im Kohlensäurestrom ausgekochtes Wasser wurde Eisenpulver eingetragen und dann auf 1 At. Eisen, 2 At. Jod in kleinen Partien hinzugefügt. Die Flüssigkeit erwärmte sich und nahm eine grüne Farbe an, nur ein kleiner Teil des Eisens blieb ungelöst. Nach Abfiltrieren der Lösung wurde auf 1 Mol. Ferro-

jodür, 2 Mol. Kaliummalonat in konzentrierter Lösung beigemischt. Dies alles geschah in einer Kohlensäureatmosphäre, um Oxydation durch Luft zu vermeiden. Die grüne Farbe des Ferrojodürs verschwand sofort und an deren Stelle trat Gelbfärbung auf. Hierauf wurde die Flüssigkeit in einen mit Kohlensäure gefüllten Exsikator gestellt und verdunsten gelassen. Nach einigen Tagen bildeten sich schöne goldgelbe, sehr leicht oxydierbare Krystalle. Sie sind im Wasser leicht löslich, aber nur in kohlensäurehaltigem, da sie sich in lufthaltigem auch gleichzeitig zersetzen. Auch in einer Kohlensäureatmosphäre können sie nicht längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Die Krystallwassergehaltsbestimmung, die auf die gleiche Weise wie beim Ferrokaliumoxalat ausgeführt wurde, ergab 2 Mol. Krystallwasser. Vor der Kohlenstoffbestimmung wurde das Salz von Krystallwassergehalt befreit. Die angegebenen Zahlen sind auf die krystallwasserhaltige Substanz umgerechnet.

Die Formel des Salzes ist  $\text{FeK}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

0·6582 g Substanz gaben 0·0660 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·1368 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0·3123 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

0·5030 g Substanz gaben 0·0498 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·1080 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0·2354 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

0·3246 g Substanz gaben 0·2254 g  $\text{CO}_2$ , 0·0316 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·2782 g Substanz gaben 0·1956 g  $\text{CO}_2$ , 0·0252 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
$\text{H}_2\text{O}$ .....	9·63	10·03	9·91
Fe.....	14·97	14·54	15·02
K .....	20·85	21·27	21·02
C .....	19·25	18·94	19·17
H .....	1·06	1·09	1·00

### Ferrikaliummalonat.

Beim Vermischen der konzentrierten Lösungen von 1 Mol. Ferrichlorid und 3 Mol. Kaliummalonat änderte sich sofort die Farbe von gelb nach grün. Da aber die sich bildenden grünen Krystalle nicht ganz von Kaliumchlorid zu reinigen waren, so wurde ein anderer Weg versucht. Es wurde eine

gewogene Menge von sublimiertem Ferrichlorid in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt und unter Vermeidung von Verlusten mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Fällung mehr gab. Das 1 Mol.  $\text{FeCl}_3$  entsprechende Ferrihydroxyd wurde in die konzentrierte Lösung von  $1\frac{1}{2}$  Mol. Kaliummalonat und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Malonsäure eingetragen.

In der Kälte zeigte sich auch nach längerem Stehen keine Reaktion. Nach mehrstündigem Kochen und mehrmaligem Eindampfen fast bis zur Trockene verschwand allmählich das Ferrihydroxyd und nahm die Flüssigkeit eine grüne Farbe an. Nach Abfiltrieren von etwas übriggebliebenem Ferrihydroxyd wurde die Flüssigkeit eingeeengt. In der Kälte bilden sich dann schöne Krystalle von smaragdgrüner Farbe, welche bei vorsichtigem Auskrystallisieren zu ansehnlicher Größe anwuchsen. Dieselben wurden aus Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, umkrystallisiert. Auch durch Alkohol wurden aus einer gesättigten Lösung Krystalle ausgeschieden.

Die Formel des Salzes ist  $\text{Fe}_2\text{K}_6(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

0·7146 g Substanz gaben 0·0521 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·1186 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0·3709 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 0·5132 g Substanz gaben 0·0366 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·0700 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0·2790 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .  
 0·2587 g Substanz gaben 0·1965 g  $\text{CO}_2$ , 0·0372 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 0·2132 g Substanz gaben 0·1612 g  $\text{CO}_2$ , 0·0255 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
$\text{H}_2\text{O}$ .....	6·99	7·29	7·13
Fe.....	10·87	11·62	9·54
K .....	22·72	23·31	24·42
C .....	20·97	20·74	20·63
H .....	1·16	1·61	1·34

### Ferronatriummalonat.

Beim Mischen von 1 Mol. Ferrojodür mit 2 Mol. Natriummalonat geht die grüne Farbe sofort in Gelb über, aber trotz sorgfältigstem Abschlusse von Luft trübte sich die Flüssigkeit und auch nach mehrmaligem Abfiltrieren trat immer wieder eine Trübung ein und auf der Oberfläche zeigte sich eine Oxydationsschichte.

**Ferrinatriummalonat.**

Es wurde auf 2 Mol. frisch gefälltes Ferrihydroxyd 3 Mol. Malonsäure und 3 Mol. Natriummalonat genommen. In der Kälte zeigte sich auch hier keine Veränderung. Aber nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad und Eindampfen entstanden wieder smaragdgrüne, durchsichtige Krystalle, welche in Wasser leicht löslich waren. Sie wurden zur Analyse aus Wasser umkrystallisiert.

Die Formel des Salzes ist:  $\text{Fe}_2\text{Na}_6(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

0·7368 g Substanz gaben 0·0660 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·1263 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0·3440 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

0·6284 g Substanz gaben 0·0524 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·1100 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0·2960 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
$\text{H}_2\text{O}$ .....	7·71	8·96	8·34
Fe.....	11·99	12·00	12·25
Na .....	14·78	15·13	15·26

**Ferroammoniummalonat.**

Das Salz wurde aus Ferrojodür und malonsaurem Ammon dargestellt. Es färbte sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit gelb. Beim Stehen in dem mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator über Schwefelsäure krystallisierten gelbliche Krystalle aus. Diese waren zwar in Wasser löslich, aber ein Teil zersetzte sich. Auch an der Luft färbten sie sich rasch braun. Nach Absaugen von der Flüssigkeit unter Luftausschluß und Trocknen zwischen Filtrierpapier wurde der Krystallwassergehalt bestimmt. Es waren 2 Mol. Krystallwasser vorhanden.

Die Formel des Salzes ist:  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

0·5430 g Substanz gaben 0·0610 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·1320 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0·6158 g Substanz gaben 0·0699 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·1547 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0·3872 g Substanz gaben 0·0329 g N.

0·2790 g Substanz gaben 0·0239 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
$\text{H}_2\text{O}$ .....	10·90	11·23	11·35
Fe.....	16·97	16·43	17·56
$\text{NH}_3$ .....	10·30	9·60	10·02

**Ferriammoniummalonat.**

Es wurde gleichfalls aus Ferrihydroxyd, Malonsäure und malonsaurem Ammon, wie schon beschrieben dargestellt. Die von kleinen Mengen ungelösten Eisenhydroxyds filtrierte grüne Lösung wurde eingedampft zuerst sirupartig zähe, und erst später krystallisierten schöne smaragdgrüne Krystalle aus, welche in Wasser außerordentlich leicht löslich sind.

Die Formel des Salzes ist:  $\text{Fe}_2(\text{NH}_3)_6(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

0·8563 g Substanz gaben 0·0741 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·1544 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0·6912 g Substanz gaben 0·0589 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·1270 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0·3141 g Substanz gaben 0·0283 g N.

0·2576 g Substanz gaben 0·0239 g N.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden	
		I	II
$\text{H}_2\text{O}$ .....	8·02	8·65	8·52
$\text{Fe}$ .....	12·47	12·62	12·86
$\text{NH}_3$ .....	11·36	10·95	11·26

**Salze der Bernsteinsäure.**

Nach dem Vermischen von 1 Mol. frisch bereitetem Ferriodür und 2 Mol. Kaliumsuccinat verschwand die grüne Farbe nach viertelstündigem Stehen unter Luftabschluß und es trat Gelbfärbung ein. Aber schon nach mehrstündigem Stehen im mit Kohlensäure gefüllten Gefäß trat eine Trübung der Flüssigkeit ein, die sich immer wieder bildete und sich vermehrte. Es war eine Zersetzung aufgetreten. Bei den Versuchen zur Darstellung des Ferrikaliumsalses bildete sich stets das basische Salz des Eisens  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2]$ . Es wurden wie bei der Malonsäure auf 1 Mol. Ferrichlorid 3 Mol. bernsteinsaures Kalium genommen. Gleich beim Zusammenschütten der höchst konzentrierten Flüssigkeiten schied sich ein braunroter amorpher Niederschlag ab. Auch beim längeren Kochen des Breies auf dem Wasserbade veränderte er sich nicht. Nach gutem Auswaschen mit Wasser und Abpressen zwischen Filtrierpapier und Aufstreichen auf Tonplatten wurde das amorphe Salz im

Trockenschrank auf konstantes Gewicht gebracht. Dieses Salz wurde schon von Döpping<sup>1</sup> dargestellt.

0·6322 g Substanz gaben 0·1712 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0·5918 g Substanz gaben 0·1596 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0·3254 g Substanz gaben 0·3608 g CO<sub>2</sub>, 0·0617 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Fe.....	18·36	18·95	18·87
C .....	31·47	30·23	—
H .....	2·95	2·12	—

### Doppelsalze der Glutarsäure.

Beim Mischen von 1 Mol. Ferrojodür und 2 Mol. glutarsaurem Kalium ging die grüne Farbe in kurzer Zeit in eine gelbe über, aber trotz sorgfältigstem Luftabschluß traten braune Oxydationsschichten auf.

Bei den Versuchen zur Herstellung des Ferrikaliumsalzes wurde auf dieselbe Art wie bei der Bernsteinsäure vorgegangen. Es bildete sich aber auch hier nicht das Doppelsalz, sondern das basische Ferrisalz der Glutarsäure [Fe(OH)C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Gleich beim Zusammengießen der Lösungen bildete sich ein braunroter Niederschlag, der in Wasser unlöslich war. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade trat keine Veränderung ein. Nach gutem Auswaschen der amorphen Masse wurde das Salz auf die gleiche Weise wie das bernsteinsäure Salz getrocknet.

0·6074 g Substanz gaben 0·1532 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0·8534 g Substanz gaben 0·2207 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0·3470 g Substanz gaben 0·4516 g CO<sub>2</sub>, 0·1090 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Fe.....	16·82	17·65	18·10
C .....	36·04	35·49	—
H .....	3·90	3·52	—

<sup>1</sup> Annalen, 47, 253.



Dieses Salz wurde zuerst von Arppe<sup>1</sup> dargestellt. Da die Resultate bei den Salzen der Bernsteinsäure und der Glutarsäure die gleichen waren, so steht zu erwarten, daß sich auch bei den kohlenstoffreicheren Säuren dieser Reihe keine Ferridoppelsalze mehr bilden und die Ferrodoppelsalze immer zersetzlicher werden.

Ich habe weiter versucht, Eisenkaliumdoppelsalze der Essigsäure darzustellen.

Um das Ferrokaliacetat zu erhalten, wurde auf 1 Mol. Ferrojodür 4 Mol. Kaliacetat genommen. Die grüne Farbe der Lösung von Ferrojodür ging zwar gleich in eine gelbe über, aber schon im Laufe von einer Stunde schied sich auch in einer Kohlensäureatmosphäre auf und in der Flüssigkeit eine braune Masse ab und diese vermehrte sich immer mehr.

Um das Ferrikaliumacetat darzustellen, wurde auf 1 Mol. Ferrichlorid 6 Mol. Kaliacetat genommen. Als Lösungsmittel diente zuerst Wasser. Es entstand eine blutrote klare Flüssigkeit. Da sich aber das sich bildende Kaliumchlorid nicht von der sich bildenden Substanz trennen ließ, so wurde als Lösungsmittel Alkohol genommen, da in diesem das Kaliumchlorid unlöslich ist. Es schied sich dieses auch sofort beim Vermischen der Lösungen ab und hatte die Flüssigkeit eine blutrote Farbe. Es schieden sich beim Verdunsten dieser im Exsikkator blutrote Krystalle ab, die bald in ein rötliches Pulver zerfielen. Dieses Salz ist aber kein Doppelsalz, sondern hat die Formel  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ; es wurde bereits von E. Mayer<sup>2</sup> dargestellt. Das auf konstantes Gewicht gebrachte Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate.

0·4658 g Substanz gaben 0·1568 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0·5608 g Substanz gaben 0·1712 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0·3582 g Substanz gaben 0·1210 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0·3700 g  $\text{CO}_2$ .

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Fe.....	24·03	23·54	21·36
C.....	50·90	28·04	—
H.....	3·86	3·75	—

<sup>1</sup> Annalen, 66, 79.

<sup>2</sup> J., 1856, 487.

Bei den Versuchen zur Darstellung der Ferro- und Ferrikaliumtartrate wurden auf 1 Mol. Ferrojodür 2 Mol. neutrales Kaliumtartrat genommen. Es schied sich eine weiße, sehr schwer abzusaugende Masse ab, die sich aber gleich grünlich färbte und verharzte.

Zur Bildung des Ferrikaliumtartrates wurde auf 1 Mol. Ferrichlorid 3 Mol. Kaliumtartrat genommen. Es schied sich sofort eine gelbe krystallinische Masse ab, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich war und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser sich als Weinstein erwies.

Bei der Fumarsäure wurde, um das fumarsaure Ferrokaliurnsalz zu erhalten, auf 1 Mol. Ferrojodür 2 Mol. fumarsaures Kalium genommen. Die anfangs grüne Flüssigkeit ging in eine gelbe über und auch hier zeigte sich im Laufe von wenigen Stunden, daß sich die Lösung mit einer braunen Haut überzog und sich die Flüssigkeit infolge von Oxydation trübte.

Bei den Versuchen zur Herstellung des fumarsauren Ferrikaliumsalzes wurde auf 1 Mol. Ferrichlorid 3 Mol. fumarsaures Kalium genommen. Es färbte sich die gemischte Flüssigkeit blutrot und es schied sich sofort ein amorpher Niederschlag, ähnlich dem Ferrihydroxyd ab. Dieser wurde, da er in Wasser unlöslich ist, gut ausgewaschen, durch Erwärmen im Trockenschrank auf konstantes Gewicht gebracht und dann analysiert.

Wahrscheinlichste Formel:  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$ .

0·4678 g Substanz gaben 0·1646 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0·6408 g Substanz gaben 0·2286 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0·3820 g Substanz gaben 0·3858 g  $\text{CO}_2$ , 0·0693 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Fe.....	18·60	24·61	25·07
C.....	31·89	27·54	—
H.....	1·66	2·03	—

Dieses Salz wurde zuerst von Rieckher<sup>1</sup> dargestellt.

Bei den Versuchen, das maleinsaure Ferrokaliurnsalz aus Ferrojodür und maleinsaurem Kalium darzustellen, ging die

<sup>1</sup> Annalen, 49, 31.

anfangs grüne Farbe der Lösung wieder in 10 bis 20 Minuten in eine gelbe über; aber auch hier zeigte sich in wenigen Stunden eine braune Oxydationsschicht und auch die Flüssigkeit selbst trübte sich.

Beim Ferrikaliumsalz wurde auf 1 Mol. Ferrichlorid 3 Mol. maleinsaures Kalium genommen. Es entstand eine blutrote Flüssigkeit, welche zum Unterschied von der Fumarsäure nur beim Erwärmen am Wasserbad einen Niederschlag gab, der sich beim Erkalten aber wieder löste. Um die Substanz rein von Kaliumchlorid zu erhalten, wurde die heiße Flüssigkeit abgesaugt und mit heißem Wasser nachgewaschen. Nun blieb eine amorphe Masse zurück, die im Trockenschrank auf konstantes Gewicht gebracht wurde. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0·5136 g Substanz gaben 0·1718 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0·4932 g Substanz gaben 0·1698 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

0·2744 g Substanz gaben 0·2554 g  $\text{CO}_2$ , 0·0542 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:	Berechnet	Gefunden	
		I	II
Fe.....	18·60	23·46	24·08
C .....	31·89	26·58	—
H .....	1·66	2·21	—

Die wahrscheinlichste Formel ist  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$ .

Bei den Versuchen zur Darstellung des Ferrokaliumsalzes der Apfelsäure aus Ferrojodür und Kaliummalat entstand eine grüne Flüssigkeit, bei der auch in mit Kohlensäure gefüllten Gefäßen auf der Oberfläche eine Haut so rasch eintrat, daß nicht einmal konstatiert werden konnte, ob vorübergehend eine Gelbfärbung eingetreten war. Auch das Ferrikaliummalat konnte nicht in Substanz isoliert werden.

Es ist also bei meinen Versuchen nur die Darstellung der malonsauren Doppelsalze gelungen. Von diesen aber auch nicht die des Ferronatriummalonates. Beim Ferrokalium- und Ammoniummalonat finden wir eine große Übereinstimmung. Sowohl der Krystallwassergehalt als auch die Farbe, Löslichkeit und leichte Oxydationsfähigkeit stimmen überein. Die drei Ferridoppelsalze, das Ferrikalium, das Ferrinatrium

und das Ferriammoniummalonat zeigen ebenfalls große Ähnlichkeiten. Der Krystallwassergehalt, die Farbe und die Gestalt der Krystalle sind die gleichen. Abweichend ist nur die viel größere Löslichkeit des Ferriammoniumsalzes.

Bei den übrigen Säuren ist die Bildung eines Ferrosalzes nicht gelungen. Bei den Versuchen zur Herstellung der Ferrodoppelsalze trat immer eine Oxydation auf. In den meisten Fällen ließ sich aber doch der Farbenumschlag in Gelb konstatieren, so daß anzunehmen ist, daß alle diese sehr unbeständigen Ferrodoppelsalze gelb gefärbt sind wie das der Malon- und Oxalsäure.

Bei den Versuchen zur Darstellung der Ferridoppelsalze bildete sich bei der Essigsäure das einfache Ferrisalz, während die Bernsteinsäure, die Glutarsäure, die Fumarsäure und die Maleinsäure das basische Ferrisalz gaben. Die basischen Salze von diesen Säuren sind alle, bis auf das der Maleinsäure, bereits bekannt. Zum Unterschied von diesen zeigt das maleinsaure basische Ferrisalz die Eigenschaft, daß es nur beim Erwärmen der Lösung ausfällt.

---