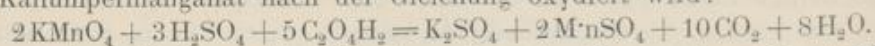


Ferroammoniumsulfat am besten eignet, oder von Oxalsäure, die durch Kaliumpermanganat nach der Gleichung oxydiert wird:



**Analytisches.** Die Phosphorsalz- oder Boraxperle wird durch Spuren von Manganverbindungen in der Oxydationsflamme violettrot gefärbt, in der Reduktionsflamme wird die Perle infolge der Bildung von Manganverbindungen farblos. Schmilzt man eine Manganverbindung mit der dreifachen Menge Kaliumnitrat oder -chlorat, so entsteht eine durch Kaliummanganat dunkelgrün gefärbte Schmelze, die mit Wasser eine grüne Lösung gibt; beim Ansäuern bildet sich violett Perlmanganat (S. 401). Die Entstehung der grünen Schmelze verrät noch die kleinsten Mengen Mangan.

**Reaktionen der Manganionen.** Die Lösungen der Manganverbindungen sind fast farblos, die festen Salze sind blaßrosa. Natronlauge fällt aus der Lösung weißes Manganhydroxyd,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , das sich infolge der Oxydation zu Manganhydroxyd,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , schnell bräunt. Ammoniak fällt nur einen Teil des Mangans als Manganhydroxyd, bei Gegenwart von Ammoniumchlorid findet überhaupt keine Fällung statt. Die Ursache ist die gleiche wie für dieselbe Erscheinung beim Magnesium (S. 338). Bleibt die ammoniakalische Lösung an der Luft stehen, so findet allmählich Oxydation statt und es fallen braune Flocken von Manganhydroxyd. Natriumkarbonat fällt weißes Manganokarbonat,  $\text{MnCO}_3$ . Schwefelwasserstoff verursacht in sauren Lösungen keine Fällung, Ammoniumsulfid fällt fleischfarbenes, wasserhaltiges Mangansulfid,  $\text{MnS}$ , das in Säuren, auch in Essigsäure, leicht löslich ist. Gibt man zur Lösung eines Manganosalzes Bromwasser und Natronlauge, so fällt ein schwarzbrauner Niederschlag von Mangan-superoxydhydrat. Eine sehr empfindliche Reaktion ist die folgende. Man übergießt im Reagensrohr eine Messerspitze Bleisuperoxyd oder Mennige mit mäßig konzentrierter (etwa 12proz.) Salpetersäure, gibt einige Tropfen einer Manganosalzlösung hinzu und kocht, wobei infolge der Bildung von Übermangansäure Violett färbung stattfindet.

## Eisen, Fe.

Atomgewicht 55,85.

Das Eisen ist nächst dem Aluminium das verbreitetste Metall. Seine natürlich vorkommenden Verbindungen sind sehr zahlreich, in großen Massen finden sich besonders die Oxyde und Sulfide. Zur technischen Gewinnung des Eisens dienen der Roteisenstein,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dessen Arten als Hämatit und Eisenglanz unterschieden werden, der Brauneisenstein, der aus wasserhaltigem Eisenoxyd besteht, der Magneteisenstein oder Eisenoxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , der Spateisenstein,  $\text{FeCO}_3$ , und der Schwefelkies oder Pyrit,  $\text{FeS}_2$ , der vorher zur Erzeugung des Schwefeldioxyds für die Schwefelsäurefabrikation benutzt wird. Auch auf andern Himmelskörpern ist das Eisen durch die Spektralanalyse nachgewiesen worden, und in beträchtlicher Menge, oft bis zu 90%, findet es sich in den aus dem Weltraum auf die Erde gelangenden Meteoriten, die es in gediegenem Zustande enthalten, während es sonst auf der Erde fast nur in Verbindungen vorkommt.



Eisenverbindungen sind auch im Pflanzen- und Tierreich vorhanden. Sie finden sich im Quell-, Fluß- und Meerwasser und gelangen aus dem Wasser in die Pflanzen, doch hat sich die Anschauung, daß es einen wichtigen Bestandteil des grünen Pflanzenfarbstoffs Chlorophyll darstellt, nicht bestätigt, wohl aber spielt es im tierischen Organismus eine wichtige Rolle als Bestandteil des Blutfarbstoffs oder Hämoglobins.

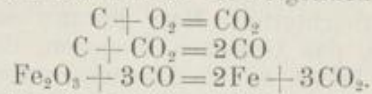
Die Verwendung des Eisens geht bis in die vorgeschichtliche Zeit zurück. Die Eisenoxyde werden meist schon weit unter dem Schmelzpunkt des Eisens, schon bei etwa 700°, reduziert, was seine Darstellung sehr erleichterte. Man gewann so ein schmied- und hämmerbares Eisen, das Gußeisen hingegen, das sich erst bei viel höherer Temperatur bildet, war im Altertume unbekannt. Das chemisch reine Eisen findet wegen seiner schweren Schmelzbarkeit, Weichheit und geringen Festigkeit keine technische Verwendung, ein geringer Gehalt an Kohlenstoff verleiht ihm aber so wertvolle Eigenschaften, daß es zu den verschiedensten Zwecken dienen kann. Diese Eigenschaften, sowie sein massenhaftes Vorkommen und die leichte Verhüttung machen es zu dem wichtigsten aller Metalle.

Eisensorten. Metallurgie des Eisens. Man pflegt nach dem Gehalt an Kohlenstoff drei verschiedene Sorten von Eisen zu unterscheiden: Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen. Das Roheisen, mit etwa 4–5% Kohlenstoff, ist spröde und läßt sich nicht schweißen, hingegen ist es leichter schmelzbar als die beiden andern. Schmiedeeisen, mit weniger als 0,5% Kohlenstoff, ist hämmerbar, schweißbar, weich und sehr schwer schmelzbar. Stahl, der im Kohlenstoffgehalt zwischen Roh- und Schmiedeeisen steht, nimmt auch in der Schmelzbarkeit den Platz zwischen ihnen ein. Er ist streckbar und schweißbar, sehr fest, elastisch und läßt sich härten, wenn er aus dem glühenden Zustande rasch abgekühlt wird. Auch andere Elemente, namentlich Mangan und Silicium, verändern die Eigenschaften des Eisens in ähnlicher Weise wie der Kohlenstoff. Aus den Eisenerzen wird durch Reduktion mit Kohle zuerst Roheisen gewonnen, hierbei nimmt das reduzierte Eisen Kohlenstoff auf, der sich bei niedriger Temperatur teilweise graphitartig wieder ausscheidet. Auch andere Elemente enthält das Roheisen, besonders Phosphor, Silicium, Schwefel und Mangan. Das an chemisch gebundenem Kohlenstoff reichste weiße Roheisen wird Spiegeleisen genannt, häufig enthält es beträchtliche Mengen, bis 30%, Mangan (Ferromangan). Die fremden Beimengungen haben auf die Brauchbarkeit des Eisens zur Gießerei und zur Bereitung von Stahl einen großen Einfluß, Silicium macht es härter, aber verringert seine Festigkeit, Schwefel vermindert ebenfalls die Festigkeit und setzt den Schmelzpunkt herab, Phosphor verringert bedeutend die Festigkeit und Elastizität (macht kaltbrüchig), Mangan befördert die mechanische Aufnahme von Kohlenstoff und trägt bei der Stahlbereitung zur Verschlackung von Schwefel und Silicium bei.

Zur Verhüttung werden die zerkleinerten und gerösteten Eisenerze mit Zuschlägen gemischt, die eine leicht schmelzbare Schlacke liefern, und abwechselnd mit Koks in die obere Öffnung (Gicht) großer Schachtöfen, der sogenannten Hochöfen (Abb. 54), eingetragen. Die Zuschläge bestehen aus Kalkstein und Silikaten, so daß sich hauptsächlich Kalksilikat als Schlacke bildet. Diese hat den Zweck, die fremden Stoffe aufzunehmen und das geschmolzene Eisen vor Oxy-



dation zu schützen. Durch ein Gebläse wird dem Ofen von unten Luft zugeführt. Die Erze werden im oberen Teile des Schachts B vorgewärmt, sintern allmählich und werden im mittleren Teil C reduziert. Durch die unten einströmende Gebläseluft verbrennt das Brennmaterial (bei F) zu Kohlendioxyd, das weiter aufsteigend durch den glühenden Koks zu Kohlenoxyd reduziert wird, und durch das Kohlenoxyd werden die Eisenoxyde der höheren Schicht zu metallischem Eisen reduziert. Es spielen sich demnach im Innern des Ofens in der Richtung von unten nach oben die folgenden Prozesse ab:



Das reduzierte Eisen ist eine poröse, kohlenstofffreie, fast unerschmelzbare Masse, die erst dadurch, daß sie wieder Kohlenstoff aufnimmt,

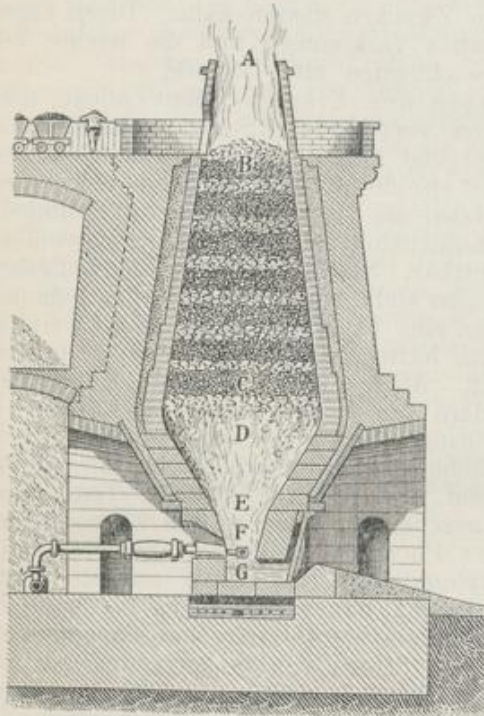


Abb. 54. Hochofen.

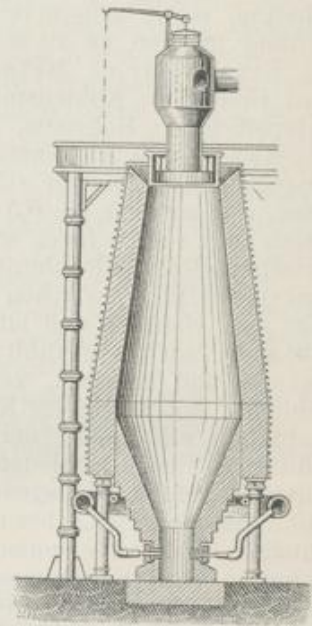


Abb. 55. Hochofen, neuere Konstruktion.

in dem Raume E zum Schmelzen kommt. Das geschmolzene Eisen sammelt sich im Herd G und wird mehrere Male täglich abgelassen. Es fließt in Sandformen, in denen es die Gestalt von Barren erhält. Die bei A entweichenden Verbrennungsgase (Gichtgase) enthalten noch bedeutende Mengen von Kohlenoxyd, denn die Reduktion des Eisenoxyds durch Kohlenoxyd ist umkehrbar:  $Fe_2O_3 + 3CO \rightleftharpoons 2Fe + 3CO_2$ , sie kann daher nur bei einem Überschuß des Kohlenoxyds vollständig verlaufen. Man saugt daher die bei A entweichenden Verbrennungsgase bei den neueren Öfen, die nach Abb. 55 konstruiert sind, ab



und benutzt ihre Verbrennungswärme zur Vorwärmung der Verbrennungsluft, die bei F in den Ofen eingepreßt wird.

Bei hoher Temperatur löst das Eisen viel mehr Kohlenstoff als bei niedriger, der Kohlenstoff scheidet sich daher bei langsamem Erkalten des Roheisens in graphitartigen Blättchen aus und gibt dem Eisen eine graue Farbe. Bei schnellem Erkalten hingegen wird die Ausscheidung vermieden, es entsteht gewissermaßen eine übersättigte Lösung des Kohlenstoffs in Eisen und das Eisen bleibt weiß. Man unterscheidet demnach graues und weißes Roheisen. Das weiße besitzt eine größere Härte und dient zur Herstellung von Schmiedeeisen und Stahl, das graue wird vorzugsweise in der Eisengießerei verwandt. Das weiße manganreiche Eisen wird auch als Spiegeleisen bezeichnet.

Durch Entziehung eines Teils seiner Kohle wird das Roheisen in Schmiedeeisen verwandelt. Das kann geschehen, indem das Eisen auf Herden geschmolzen und der Kohlenstoff durch den Sauerstoff der Gebläseluft oxydiert wird, doch wird heute die Darstellung des Schmiedeeisens, wie die des Stahls, in großem Maßstabe nach dem Bessemerverfahren ausgeführt. Dieses seit 1856 angewandte

Verfahren, das die Grundlage des großen Aufschwungs bildet, den die Stahlindustrie seit 50 Jahren genommen hat, beruht darauf, daß das geschmolzene Roheisen in einem großen, aus Gußeisen gefertigten und im Innern mit einer feuerfesten Masse ausgekleideten, beweglichen, birnenförmigen Gefäße, dem Konverter (Abb. 56), durch Hindurchpressen von Gebläseluft von seinen Beimengungen befreit wird, die hierbei oxydiert werden. Die Birne

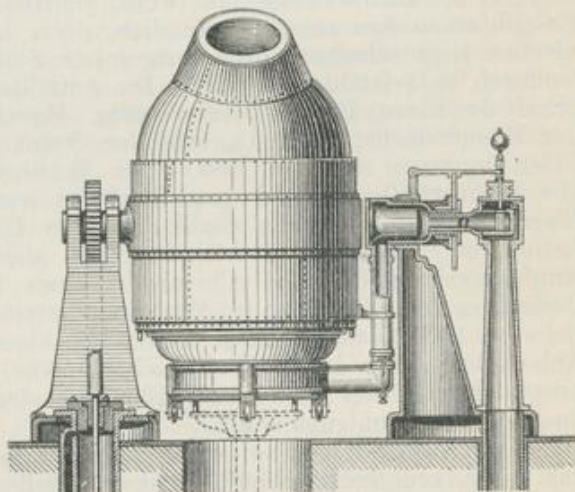


Abb. 56. Bessemerbirne.

faßt 5000—8000 kg Roheisen. Die völlige Entkohlung vollzieht sich in etwa 20 Minuten. Besonders infolge der hohen Verbrennungswärme des Siliciums steigt die Temperatur so hoch, daß das Eisen flüssig bleibt, das, nachdem es entkohlt ist, mit 5—12% Spiegeleisen versetzt wird, wodurch es den Kohlenstoffgehalt des Stahls oder Schmiedeeisens erhält. Hierauf wird es durch Umdrehen der Birne ausgegossen. Um auch den Phosphor, der meistens im Roheisen enthalten ist und es brüchig macht, zu entfernen, wird nach dem Vorschlage von THOMAS und GILCHRIST (1879) die innere Wand des Converters mit basischen, durch Brennen von Dolomit und Magnesit hergestellten Ziegeln ausgefüttert und als Zuschlag gebrannter Kalk zugegeben. Die durch Oxydation des Phosphors entstehende Phosphorsäure wird vom Kalk gebunden und die hierbei abfallenden Schlacken, die im



wesentlichen aus basischem Calciumphosphat bestehen, bilden das als Thomasmehl in den Handel kommende Düngemittel (S. 322).

Das Schmiedeeisen ist das kohlenstoffärmste technisch verwendete Eisen. Sein technischer Wert liegt darin, daß es sich schmieden und schweißen läßt, das heißt, daß es weit unter seinem Schmelzpunkte, etwa bei 600°, weich und hämmerbar wird. Schmiedeeisen mit mehr als 0,5% Kohlenstoff ist der Stahl, der härter und elastischer ist als das gewöhnliche Schmiedeeisen. Er enthält meistens 0,5—1% Kohlenstoff, stellt aber eine völlig homogene Masse dar und wird daher als eine feste Lösung von Kohlenstoff in Eisen betrachtet (S. 327). Die Eigenschaften des Stahls werden durch die Art seiner Behandlung sehr beeinflußt, den größten Härtegrad erreicht er durch schnelles Abkühlen aus glühendem Zustande. Durch Beimengungen anderer Metalle erhält er Eigenschaften, die seinen Wert für besondere Zwecke erhöhen, durch einen Zusatz von Mangan, Chrom und Wolfram wird er härter, Nickel und Aluminium machen ihn elastischer und leichter schmiedbar.

Physikalische Eigenschaften. Das Eisen besitzt das spezifische Gewicht 7,84, es kristallisiert in regulären Würfeln und Oktaedern, ist bläulichgrau, fast weiß, glänzend und sehr politurfähig. Es gehört zu den zähesten Metallen, doch ändern sich seine mechanischen Eigenschaften durch fortgesetzte Stöße und Erschütterungen, wodurch es kristallinisch wird. Die auffälligste physikalische Eigenschaft des Eisens ist sein Magnetismus. Manche Eisenerze, namentlich der Magneteisenstein,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sind von Natur magnetisch, metallisches Eisen hingegen wird es erst durch Berührung mit einem Magnet. Die Eigenschaft, dauernd magnetisch zu werden, kommt nicht dem Eisen, sondern nur dem Stahl zu. Das Eisen ist zwar ein guter Leiter der Wärme und Elektrizität, steht aber hierin dem Silber und Kupfer bedeutend nach. Chemisch reines Eisen kann man durch Reduktion von Eisenoxyd im Wasserstoffstrom herstellen, es schmilzt bei etwa 1600°, das technisch verwendete Eisen schmilzt infolge seines Kohlenstoffgehalts beträchtlich leichter. Aus dem reinsten, technisch hergestellten Eisen besteht der Blumen- oder Klavierdraht, doch ist auch er noch kohlenstoffhaltig.

Chemische Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Eisen von trockner Luft nicht angegriffen, in feuchter Luft hingegen bildet sich an seiner Oberfläche wasserhaltiges Oxyd, es rostet. Auch in Berührung mit lufthaltigem Wasser tritt das Rosten schnell ein, wird aber durch ätzende und kohlen saure Alkalien schon in sehr verdünnter Lösung verhindert, ebenso durch Berührung des Eisens mit Zink, weil das Eisen gegenüber dem Zink elektronegativer ist, so daß zunächst das Zink in Lösung geht. Das Verzinken eiserner Gegenstände (Galvanisieren) ist daher ein gutes Mittel gegen Rosten, während die Verzinnung nur einen mechanischen Schutz gewährt (S. 258 und 344). Beim Glühen an der Luft überzieht sich das Eisen mit einer schwarzen Schicht von Eisenoxyduloxyd (Hammerschlag), bei Weißglut verbrennt es unter Funkensprühen. Auch mit den Halogenen verbindet es sich leicht. Mit den meisten Metallen bildet das Eisen Legierungen. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es unter Wasserstoffentwicklung, konzentrierte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, verdünnte Salpetersäure löst es unter Entwicklung



von Stickoxyd. Eine eigentümliche Wirkung übt konzentrierte Salpetersäure aus, die das Eisen nicht angreift, sondern es in den sogenannten passiven Zustand überführt, in dem es sich auch in verdünnter Salpetersäure nicht mehr löst und Kupfer aus seinen Salzlösungen nicht mehr fällt. Der passive Zustand wird durch starkes Reiben wieder aufgehoben, er beruht auf der Bildung einer sehr dünnen Oxydschicht. Bei Rotglut wird das Eisen durch Wasserdampf unter Wasserstoffentwicklung zu Eisenoxyduloxyd oxydiert (S. 50), doch wird diese Zersetzung durch die entgegengesetzte Reaktion, die Reduktion des erzeugten Oxyds durch den frei gewordenen Wasserstoff, begrenzt:  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ .

Das Eisen bildet einen normalen Bestandteil der roten Blutkörperchen, fehlt es dem Blute an Eisen, so stellt sich Bleichsucht und Schwäche ein. Die Eisenpräparate werden daher gegen Blutarmut angewandt, und zwar sowohl in Form von metallischem Eisen, das durch die Salzsäure des Magens gelöst wird, als auch in anorganischen und organischen Verbindungen. Der Eisengehalt des erwachsenen menschlichen Körpers wird auf 3 g geschätzt, in der Nahrung wird täglich etwa 0,1 g Eisen aufgenommen, was beim gesunden Körper reichlich genügt, um den Eisenverlust zu decken. Weshalb sich trotzdem auch bei genügender Nahrungsaufnahme Bleichsucht (Chlorose) einstellen kann, ist noch nicht aufgeklärt. Daß die organischen Eisenpräparate eine größere Wirksamkeit besitzen als die anorganischen, wird vielfach bezweifelt, da sämtliche löslichen Eisenverbindungen resorbierbar sind, und zwar wird das Eisen zunächst in der Leber als Eiweißverbindung abgelagert und von dort allmählich dem Körper zugeführt. Durch Eisenbäder (Stahlbäder) wird kein Eisen vom Körper aufgenommen, hingegen sind eisenhaltige Quellen zu Trinkkuren sehr geeignet, doch lassen sich solche Wässer nicht verschicken, da sich das Eisen bald in unlöslicher Form ausscheidet. Lösliche, sauer reagierende Eisensalze greifen die Zähne an, auch ist bei Eisenkuren die gleichzeitige Aufnahme von gerbsäurehaltigen Getränken, wie Kaffee, Tee, Rotwein, wegen der Bildung der tintenartigen Verbindung von Eisen mit Gerbsäure zu vermeiden.

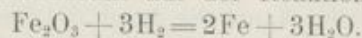
Ferrum pulveratum ist ein durch Feilen von Schmiedeeisen gewonnenes und durch Luftgebläse von den gröberen Anteilen befreites, metallisches, glänzend-graues Pulver. Es soll wenigstens 98 % metallisches Eisen enthalten, der Rest besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff, aus geringen Mengen von Mangan und zuweilen aus Spuren von Schwefel. Infolge seines Kohlenstoffgehalts ist der Wasserstoff, den es aus Säuren entwickelt, nicht rein, sondern besitzt einen unangenehmen, von Kohlenwasserstoffen herrührenden Geruch.

Die Prüfung erstreckt sich auf einen Gehalt an Schwefel, Arsen, fremden Metallen und die Feststellung des Eisengehalts. Der Schwefel würde beim Lösen des Eisens in verdünnter Salzsäure als Schwefelwasserstoff entweichen und sich durch die Bräunung eines mit Bleiacetatlösung getränkten Papiers bemerkbar machen. Spuren von Schwefel sind häufig und harmlos, und das Präparat ist nur zu beanstanden, wenn sofort eine deutliche Bräunung des Papiers eintritt. In der Lösung von 0,5 g Eisen in 10 ccm Salzsäure oxydiert man das Ferrochlorid durch einige Tropfen Salpetersäure zu Ferrichlorid, fällt das Eisen durch Ammoniak als Hydroxyd aus und prüft das Filtrat auf andere Metalle, namentlich auf Blei und Kupfer, die spurenweise in vielen Eisenarten vorkommen. Zur Prüfung auf Arsen wird das bei der Auflösung des Eisens in Salzsäure entstehende Ferrochlorid erst zu Ferrichlorid oxydiert. Man löst 0,2 g Eisen



und 0,2 g Kaliumchlorat in 2 ccm konzentrierter Salzsäure, erwärmt bis zur Entfernung des freien Chlors und prüft das Filtrat mit BETTENDORFF'scher Zinnchlorür-Lösung. Die Bestimmung des Eisengehalts wird am besten auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt, indem man 0,3–0,4 g in verdünnter Salzsäure löst, filtriert, das Filtrat mit einigen Tropfen starker Salpetersäure versetzt und erwärmt, um das Ferrochlorid zu Ferrichlorid zu oxydieren, und mit Ammoniak fällt. Das ausgewaschene Eisenhydroxyd wird durch Glühen im gewogenen Porzellantiegel in Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , übergeführt, aus dessen Gewicht das des Eisens berechnet wird. Auch auf oxydimetrischem und auf jodometrischem Wege kann die Eisenbestimmung erfolgen (s. unter Analytisches). Zur jodometrischen Bestimmung wird 1 g gepulvertes Eisen in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden zur Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat tropfenweise mit halbprozentiger Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Rötung versetzt. Nachdem die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen Weinsäurelösung wieder entfärbt worden ist, gibt man 2 g Kaliumjodid hinzu, läßt 1 Stunde in verschlossenem Gefäße stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator. Es sollen hierzu wenigstens 17,5 ccm der Thiosulfatlösung erforderlich sein, was einem Mindestgehalt von 97,8% Eisen entspricht.

Ferrum reductum ist das aus Eisenoxyd durch Reduktion mittelst Wasserstoff gewonnene Eisen. Es besitzt eine poröse schwammige Beschaffenheit und besteht keineswegs aus reinem Eisen, sondern enthält reichliche Mengen Eisenoxyduloxyd. Der Mindestgehalt an metallischem Eisen soll 90% betragen. Die Darstellung des Präparats beruht auf der Reaktion:



Wenn hierbei die Temperatur nicht bis zur Rotglut gesteigert wird, so wird das Eisen pyrophorisch, d. h. es entzündet sich, sowie es mit der Luft in Berührung kommt. Die Reduktion des Eisenoxyds beginnt bei 300° wobei sich zunächst Eisenoxyduloxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , bildet, bei höherer Temperatur wird dieses zu metallischem Eisen reduziert, doch bleibt stets ein Bruchteil des Eisenoxyduloxyds unverändert. Wird die Temperatur zu hoch gesteigert, so verliert das reduzierte Eisen seine poröse Beschaffenheit und wird dicht. Es stellt ein graues, glanzloses, je nach dem Gehalt an Oxyduloxyd mehr oder weniger dunkles Pulver dar. Es ist spezifisch leichter als gepulvertes Eisen und verglimmt, an der Luft erhitzt, leicht zu Eisenoxyduloxyd.

Darstellung. Eine Eisenchloridlösung wird durch Ammoniak gefällt und das gut ausgewaschene Eisenhydroxyd im Tiegel durch gelindes Glühen in Eisenoxyd verwandelt. Dieses wird fein gepulvert, in einem Rohr aus Porzellan oder schwer schmelzbarem Glase ausgebreitet und Wasserstoff hindurchgeleitet. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt ist, wird das Rohr bis zur Rotglut erhitzt. Der Wasserstoff, der aus Zink oder Eisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird, wird zur Reinigung durch mehrere Waschflaschen mit Kaliumpermanganatlösung geleitet, die etwa vorhandenen Schwefel-, Arsen-, Phosphor- und Kohlenwasserstoff zerstört, und durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das Überleiten von Wasserstoff wird so lange fortgesetzt, als sich noch Wasser bildet, dann läßt man im Wasserstoffstromen erkalten.

Die Prüfung auf Schwefel, Arsen und fremde Metalle ist ebenso auszuführen, wie beim Ferrum pulveratum, hierzu kommt eine Prüfung auf Soda, die möglicherweise zur Fällung des Eisenhydroxyds benutzt und nur mangelhaft ausgewaschen sein könnte. Sie würde dem mit dem reduzierten Eisen geschüttelten Wasser alkalische Reaktion erteilen und das Wasser würde beim Verdunsten einen Rückstand hinterlassen. Das Ferrum reductum ist im Gegensatz zum Ferrum pulveratum frei von Kohlenstoff, es dürfen daher beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure höchstens Spuren ungelöst bleiben. Der therapeutische Wert des Ferrum reductum bemißt sich nicht nach seinem Gesamtgehalt an Eisen, sondern nach dem Gehalt an metallischem Eisen, es sollte also dieses neben dem etwa 10 Prozent ausmachenden Eisenoxyduloxyd bestimmt werden. Die hierzu vorgeschlagenen Methoden geben aber je nach der physikalischen Beschaffenheit des Ferrum reductum, seiner mehr oder weniger großen Dichte, sehr



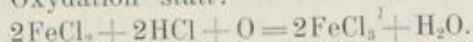
schwankende Resultate.<sup>1</sup> Es ist daher besser, den Gesamtgehalt an Eisen entweder gewichtsanalytisch oder jodometrisch zu bestimmen, indem man genau so verfährt, wie beim Ferrum pulveratum. Bei der jodometrischen Bestimmung soll der Verbrauch an Natriumbiosulfatlösung wenigstens 17,3 ccm betragen, was einem Mindestgehalt von 96,6% Eisen entspricht.

### Verbindungen des Eisens.

Das Eisen tritt in seinen Verbindungen zwei- und dreiwertig auf, es bildet Ferrojonen  $Fe^{2+}$  und Ferrijonen  $Fe^{3+}$ . Die Ferroverbindungen gehen durch Oxydation leicht in Ferriverbindungen über, ihre Beständigkeit wird aber durch die Gegenwart von Zucker bedeutend erhöht, wovon bei mehreren medizinischen Präparaten Gebrauch gemacht wird. Umgekehrt werden die Ferriverbindungen durch Reduktion leicht in Ferroverbindungen übergeführt. (Über Oxydation und Reduktion der Ionen s. S. 262.) Außer den diesen beiden Oxydationsstufen entsprechenden Oxyden  $FeO$  und  $Fe_2O_3$  kennt man noch das Oxyd  $Fe_3O_4$ , Eisenoxyduloxyd, das als  $FeO \cdot Fe_2O_3$  aufgefaßt werden kann. Die Ferroverbindungen entsprechen in der Kristallform und im Kristallwassergehalt vielfach den Verbindungen des Magnesiums, Kobalts und Nickels, die Ferriverbindungen schließen sich denen des Aluminiums und des dreiwertigen Chroms an. Die Ferrijonen haben nur sehr schwach basische Eigenschaften, sie bilden daher mit schwachen Säuren keine Salze und auch die Salze mit starken Säuren sind in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten und reagieren daher deutlich sauer, während die Lösungen der Ferrosalze nur sehr schwach saure Reaktion besitzen. In beiden Oxydationsstufen besitzen die Eisensalze einen zusammenziehenden tintenartigen Geschmack.

### Ferroverbindungen.

**Ferrochlorid,  $FeCl_2$ ,** Eisenchlorür, Ferrum chloratum, entsteht beim Auflösen von Eisen in Salzsäure. Beim Eindampfen der Lösung scheiden sich hellgrüne, zerfließliche Kristalle der Zusammensetzung  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  aus. Die wasserfreie Verbindung erhält man als weiße, bei hoher Temperatur flüchtige Masse beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über erhitztes Eisen. Das Salz oxydiert sich sehr leicht zu Ferrichlorid, schon beim Eindampfen der Lösung findet durch die Wirkung des Luftsauerstoffs teilweise Oxydation statt:



Bei Abwesenheit freier Salzsäure entsteht hierbei ein basisches, in Wasser unlösliches Chlorid, das Salz gibt daher in der Regel nur auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure eine klare Lösung. Eine Lösung des Ferrochlorids, die in 100 T. 10 T. Eisen enthält, ist als Liquor Ferri chlorati in medizinischem Gebrauch.

**Darstellung.** 110 T. Eisen werden in einem Kolben mit 520 T. 25prozentige Salzsäure erwärmt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, die Lösung wird durch schnelles Filtrieren durch ein mit Salzsäure angefeuchtetes Filter vom ungelösten Eisen getrennt und das Filtrat mit Wasser auf 1000 T. verdünnt. Das spezifische Gewicht der Lösung soll 1,226—1,230 betragen. An der Luft färbt sie sich infolge Oxydation braun, sie muß daher in kleinen, völlig gefüllten Flaschen aufbewahrt werden. Durch Zusatz des dreifachen Volumens Alkohol darf die Lösung keine Trübung erfahren, basische Salze würden hierbei ausfallen.

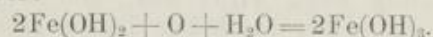
<sup>1</sup> Vgl. Archiv der Pharmazie 1908, 190.



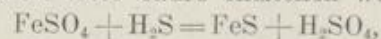
**Ferrojodid, FeJ<sub>2</sub>, Eisenjodür, Ferrum jodatum**, ist ein graues Pulver. Es ist in reinem Zustande wenig beständig, da es sich bald unter Oxydation und Ausscheidung von Jod zersetzt, es kann daher nicht aufbewahrt, sondern muß stets zum Gebrauch frisch bereitet werden. Es gewinnt aber, wie viele andere Ferrosalze, durch die Gegenwart von Zucker sehr an Beständigkeit, und kommt daher vorzugsweise als Sirupus Ferri jodati zur medizinischen Anwendung, der eine Lösung von 5 T. Eisenjodür in 95 T. weißem Zuckersirup darstellt.

**Darstellung.** Das Eisenjodür entsteht durch direkte Vereinigung von Eisen mit Jod. Zur Darstellung des Liquor Ferri jodati, der eine Lösung von 50 T. Eisenjodür in 50 T. Wasser darstellt, werden 41 T. Jod mit 50 T. Wasser übergossen und in diese Mischung unter beständigem Umrühren 12 T. gepulvertes Eisen eingetragen. Die grünliche Lösung wird filtriert. Braucht man das feste Ferrum jodatum, so wird die doppelte Menge der Lösung in einer blanken eisernen Schale rasch eingedampft. Zur Darstellung des Sirupus ferri jodati wird die, wie oben beschrieben dargestellte Lösung aus 41 T. Jod und 12 T. Eisen durch ein kleines Filter in 850 T. Sirupus simplex filtriert und das Gesamtgewicht durch Auswaschen des Filters mit Wasser auf 1000 T. gebracht. Der Eisenjodürsirup soll nahezu farblos sein, man bewahrt ihn in kleinen, völlig gefüllten Flaschen und möglichst dem Licht ausgesetzt auf, wodurch die Jodausscheidung verhindert wird. Will man den Gehalt an Eisenjodür bestimmen, so verdünnt man 2 g des Sirups mit 50 ccm Wasser und titriert das Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung nach dem VOLHARDT'schen Verfahren<sup>1</sup> (s. unter Silber).

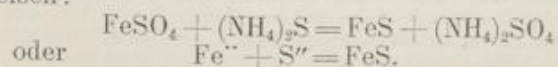
**Ferrooxyd, FeO, Eisenoxydul und Ferrohydroxyd, Fe(OH)<sub>2</sub>, Eisenhydroxydul**, sind beide sehr unbeständig und zur Oxydation geneigt. Das Ferrooxyd entsteht durch Reduktion des erhitzten Ferrioxys, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, durch Kohlenoxyd, an der Luft verbindet es sich sofort wieder mit Sauerstoff zu Ferrioxyd. Das Ferrohydroxyd fällt aus der Lösung der Ferrosalze durch Laugen als weißer Niederschlag, der aber nur bei Anwendung von durch Auskochen luftfrei gemachter Lösung und bei Luftabschluß haltbar ist, sonst färbt er sich unter Bildung von Verbindungen, deren Sauerstoffgehalt zwischen dem des Ferro- und dem des Ferrihydroxyds liegt, sofort graugrün, dann schwarz und geht beim Schütteln mit Luft schließlich in braunes Ferrihydroxyd über:



**Ferrosulfid, FeS, Eisensulfür oder Schwefeleisen**, entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von Eisenfeilspähnen mit Schwefel, wobei sich die beiden Elemente unter lebhaftem Erglühen verbinden. Es ist in kristallinischem Zustande messinggelb, kommt aber in der Regel in Platten gegossen und dann zerschlagen in schwarzgrauen Stücken in den Handel, die zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff dienen. Da das Schwefeleisen in verdünnten Säuren löslich ist, so wird es aus der Lösung von Ferrosalzen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, da hierbei freie Säure entstehen würde:



hingegen fällt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen:



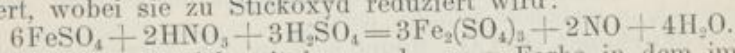
Schwefeljonen sind auch im Schwefelwasserstoffwasser vorhanden, aber ihre Konzentration ist bei Gegenwart freier Säure so gering,

<sup>1</sup> Vgl. auch Apotheker-Zeitung 1909, S. 160.



daß das Löslichkeitsprodukt aus Ferrojonen und Schwefeljonen nicht erreicht wird, so daß keine Fällung eintreten kann, im Schwefelammonium hingegen ist die Konzentration der Schwefeljonen so groß, daß das Löslichkeitsprodukt des Schwefeleisens überschritten wird, so daß Fällung eintritt (S. 153).

**Ferrosulfat,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,** Eisenvitriol, schwefelsaures Eisenoxydul, kristallisiert beim Eindunsten einer Lösung von Eisen in verdünnter Schwefelsäure in blaugrünen, monoklinen Kristallen. Es findet sich in der Natur als Produkt der Oxydation von Eisenkies und entsteht als Nebenprodukt bei vielen chemischen Prozessen, so bei der Entwicklung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Eisen, bzw. Schwefeleisen. An der Luft nimmt das Ferrosulfat leicht Sauerstoff auf und bildet basische Ferriverbindungen, wodurch es sich gelbbraun färbt. Wegen dieser großen Neigung zur Oxydation wirkt es auf viele Stoffe reduzierend. Durch Salpetersäure wird es sehr leicht oxydiert, wobei sie zu Stickoxyd reduziert wird:



Das Stickoxyd löst sich mit braunschwarzer Farbe in dem im Überschuß vorhandenen Ferrosulfat, worauf der übliche Nachweis der Salpetersäure beruht (S. 180). Der kristallisierte Eisenvitriol gibt beim Erwärmen leicht Kristallwasser ab, bei  $100^\circ$  verliert er 6 Molekeln Wasser, die siebente Molekel entweicht erst bei  $300^\circ$ . Mit Gerbstoffen gibt er blauschwarze Eisenverbindungen, er findet daher zur Darstellung von Tinte Verwendung, ferner dient er zu Bädern und zur Desinfektion, sowie zur Darstellung von Berlinerblau und anderer Eisenverbindungen.

Das zum medizinischen Gebrauch dienende *Ferrum sulfuricum* ist ein kristallinisches Pulver, das durch Eingießen der wässrigen Lösung des Eisensulfats in Weingeist gewonnen wird. In dieser Form ist es beständiger und schon bei der Darstellung weniger der Oxydation ausgesetzt als das aus Wasser auskristallisierte Salz. Es löst sich in 1,8 T. Wasser mit grünlicher Farbe.

**Darstellung.** Durch Umkristallisieren des rohen Eisenvitriols des Handels läßt sich kein reines *Ferrum sulfuricum* gewinnen, da Kupfersulfat, Mangansulfat, Zinksulfat und Magnesiumsulfat, die in dem rohen Präparat enthalten sind, mit Eisensulfat Mischkristalle bilden und daher durch Kristallisation nicht von ihm getrennt werden können (S. 149). Man löst 2 T. Eisendraht oder Eisennägel unter Erwärmen in einer Mischung aus 3 T. Schwefelsäure und 8 T. Wasser. Sobald die Gasentwicklung nachgelassen hat, wird die noch warme Lösung in 4 T. Weingeist filtriert. Das ausgeschiedene Kristallpulver wird sofort auf ein Filter gebracht, mit Weingeist gewaschen, abgepreßt und zwischen Filtrierpapier bei gelinder Wärme rasch getrocknet. Bei der Auflösung vollzieht sich die Reaktion:  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$ .

**Prüfung.** Das Salz muß sich in Wasser klar lösen, die Lösung darf nur sehr schwach saure Reaktion besitzen. Zur Prüfung auf Arsen schüttelt man 1 g des Kristallpulvers mit 5 ccm der Bettendorffschen Zinnchlorürlösung, wobei im Laufe einer Stunde keine Dunkelfärbung eintreten darf. Zur weiteren Prüfung oxydiert man das Eisensulfat zur Ferriverbindung, indem man seine Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, fällt durch Ammoniak Eisenhydroxyd aus und filtriert. Das Filtrat wird auf fremde Metalle geprüft.

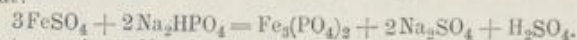
*Ferrum sulfuricum siccum* stellt ein weißes Pulver der Zusammensetzung  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dar. Zu seiner Darstellung wird das kristallisierte Salz in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt, bis 100 T. 35–36 T. an Gewicht verloren haben. In Wasser löst es sich unter Erwärmen, und beim Eindunsten kristallisiert das Salz mit 7 Mol. Wasser. Die Prüfung, ob das Präparat die vorgeschriebene Zusammensetzung besitzt, geschieht durch Bestimmung des Eisengehalts auf jodometrischem Wege (s. unter Analytisches).



*Ferrum sulfuricum crudum* ist das Produkt der Verwitterung des Schwefelkieses. Der verwitterte Kies wird durch Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Kristallisation eingedampft. Das rohe Salz enthält in der Regel Spuren von Kupfer und hinterläßt beim Lösen etwas basisches Ferrisulfat.

**Ferroammoniumsulfat.** Mit den Alkalisulfaten und mit Ammoniumsulfat bildet das Ferrosulfat Doppelsalze, die 6 Molekeln Kristallwasser enthalten und sich weniger leicht oxydieren als das Ferrosulfat selbst. Das bekannteste dieser Salze ist das Ferroammoniumsulfat oder MOHR'sche Salz,  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , das wegen seiner Beständigkeit als Ursubstanz zum Einstellen der in der Maßanalyse benutzten Permanganatlösung dient (S. 403). Es enthält genau den siebenten Teil seines Gewichts an Eisen. Das Salz löst sich in 4 T. Wasser, ist luftbeständig und verwittert erst bei etwa 100°.

**Ferrophosphat,**  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , *Ferrum phosphoricum oxydulatum*, wurde früher als Medikament angewandt. Es entsteht durch Fällung einer Ferrosulfatlösung durch Natriumphosphat:

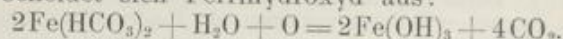


Frisch gefällt ist es rein weiß, nimmt aber bald eine graublauere Farbe an. In Wasser ist es unlöslich, in verdünnter Salzsäure löslich.

**Ferrokarbonat,  $\text{FeCO}_3$ ,** findet sich in der Natur als Spateisenstein, der dem Kalkspat isomorph ist. Aus der Lösung der Ferrosalze wird das Eisenkarbonat durch Soda als weißer Niederschlag gefällt, der sich schnell oxydiert und dunkel färbt:

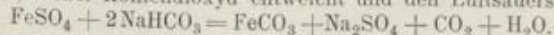


In kohlen säurehaltigem Wasser löst sich das Eisenkarbonat zu Bikarbonat,  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , und ist in dieser Form in vielen natürlichen Wässern, besonders den sogenannten Stahlquellen, enthalten, die, wenn sie einen reichlichen Gehalt an freier Kohlensäure besitzen, Eisensäuerlinge genannt werden. Die Unbeständigkeit des Bikarbonats ist die Ursache, daß eisenhaltige Wässer mit der Zeit braune Flocken von Eisenhydroxyd absetzen. Ein Karbonat des dreiwertigen Eisens gibt es nicht, da das Ferrion  $\text{Fe}^{+++}$  nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt, es kann sich daher bei der Oxydation des Ferrokarbonats durch den Luftsauerstoff kein Ferrikarbonat bilden, sondern es scheidet sich Ferrihydroxyd aus:



*Ferrum carbonicum saccharatum.* Die Oxydation des Ferrokarbonats wird durch die Gegenwart von Zucker bedeutend verzögert, zum medizinischen Gebrauch dient daher ein Gemisch von Eisenkarbonat mit Zucker, das in 100 T. 10 T. Eisen enthält.

**Darstellung.** Um die Oxydation des Eisenkarbonats schon während der Darstellung zu verhindern, ist es erforderlich, die Luft möglichst auszuschließen, was dadurch erreicht wird, daß man die Fällung mit Natriumbikarbonat und in heißer Lösung vornimmt, wobei Kohlendioxyd entweicht und den Luftsauerstoff fernhält:



Eine Lösung von 5 T. Ferrosulfat in 20 T. siedendem Wasser wird unter Umrühren in eine Lösung von 3,5 T. Natriumbikarbonat in 50 T. lauwarmem Wasser, die sich in einer geräumigen Flasche befindet, filtriert. Dann wird die Flasche mit heißem ausgekochtem Wasser gefüllt, nach dem Absetzen des Niederschlages wird die darüber stehende Flüssigkeit abgehebert, die Flasche wieder mit heißem Wasser gefüllt und dieses Verfahren wiederholt, bis das abgeheberte Wasser keine Schwefelsäurereaktion mehr zeigt. Der Niederschlag wird auf einem Kolatorium gesammelt und sofort in einer Porzellanschale mit 3 T. Zucker und 1 T. Milchzucker verrieben. Die auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte Mischung wird sodann mit soviel Zucker verrieben, daß das Gesamtgewicht 10 T. beträgt. Das Präparat ist in gut verschlossenen Flaschen und an einem hellen Ort aufzubewahren.

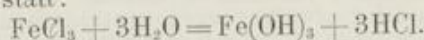


Prüfung. Das Ferrum carbonicum saccharatum ist ein grünlich-graues Pulver, das erst süß, dann nach Eisen schmeckt. In Wasser löst es sich nicht völlig, wohl aber in verdünnter Salzsäure. Sulfate darf es nur in Spuren enthalten. Die Bestimmung des Eisengehaltes erfolgt am besten gewichtsanalytisch, indem man 1 g mit Salpetersäure durchfeuchtet, zur Trockne eindampft, glüht, den erkalteten Rückstand nochmals mit Salpetersäure anfeuchtet und bis zur Gewichtskonstanz glüht. Über die Bestimmung auf jodometrischem Wege s. unter Analytisches.

### Ferriverbindungen.

**Ferrichlorid,  $\text{FeCl}_3$ ,** Eisenchlorid, entsteht in wasserfreiem Zustande, wenn man Eisenpulver in einem weiten Rohr im Chlorstrom erhitzt. Das Chlorid sublimiert hierbei in glänzenden, dunklen Blättchen. Es verflüchtigt sich schon oberhalb  $100^\circ$ , zerfließt an der Luft, löst sich in Wasser unter starker Erwärmung und ist auch in Alkohol und Äther löslich. Die Dampfdichte des Eisenchlorids entspricht bei  $400^\circ$  der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , oberhalb  $750^\circ$  der Formel  $\text{FeCl}_3$ , die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Siedepunkterhöhung führt zu der Formel  $\text{FeCl}_3$  (S. 75).

In wässriger Lösung erhält man das Ferrichlorid durch Auflösen von Eisenhydroxyd in Salzsäure:  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , oder durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung des Ferrochlorids:  $2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$ . Beim Eindampfen der Lösung kristallisiert das Salz  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in gelben, warzenförmigen, hygroskopischen Kristallmassen aus. Durch Erhitzen des kristallisierten Salzes kann das wasserfreie nicht dargestellt werden, da hierbei Abspaltung von Salzsäure und Bildung basischer Verbindungen eintritt. Auch in wässriger Lösung findet eine weitgehende hydrolytische Spaltung des Ferrichlorids statt:



Das Eisenhydroxyd bleibt kolloid gelöst und verursacht die gelbe Farbe der Lösung, die durch freie Salzsäure gleichzeitig saure Reaktion annimmt. Beim Erwärmen wird die Färbung noch intensiver, da die hydrolytische Spaltung in der Wärme zunimmt. Auch in Äther löst sich das Eisenchlorid mit gelber Farbe, die mithin auch den nichtionisierten Molekeln zukommt, während das Ferrijon nur schwach gefärbt ist. Eine verdünnte, nahezu farblose Lösung des Eisenchlorids wird daher durch konzentrierte Salzsäure gelb gefärbt, weil durch den Überschuß der Chlorjonen die Ionisierung des Salzes zurückgedrängt wird, so daß die Farbe der nicht dissoziierten  $\text{FeCl}_3$ -Molekeln zum Vorschein kommt (S. 152).

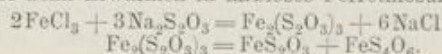
Das kristallwasserhaltige Salz ist unter dem Namen Ferrum sesquichloratum, eine Lösung mit 10% Eisengehalt als Liquor Ferri sesquichlorati in medizinischem Gebrauch. Der Liquor Ferri sesquichlorati reagiert infolge hydrolytischer Spaltung sauer, er soll aber trotzdem einen Überschuß von kolloid gelöstem Eisenhydroxyd enthalten (s. Prüfung). Unter dem Einfluß des Lichts findet eine allmähliche Reduktion des Ferrichlorids zu Ferrochlorid statt, der Liquor ist daher vor Licht geschützt aufzubewahren. Das Eisenchlorid koaguliert Eiweiß und findet deshalb als blutstillendes Mittel Anwendung, namentlich in Form von Eisenchloridwatte.

Die Darstellung des Liquor Ferri sesquichlorati beruht darauf, daß Eisen in Salzsäure gelöst und das entstandene Ferrochlorid entweder durch Einleiten von Chlor, oder durch Erwärmen mit Salpetersäure zu Ferrichlorid oxydiert wird:  $3\text{FeCl}_2 + 3\text{HCl} + \text{HNO}_3 = 3\text{FeCl}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nach der Vorschrift des deutschen



Arzneibuchs erwärmt man 1 Gewichtsteil eiserner Nägel oder Eisendraht mit 4 T. 25prozentiger Salzsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung, bringt den ungelösten Rückstand auf ein gewogenes Filter, wäscht den Filtrückstand mit Wasser, trocknet und wägt ihn. Für je 100 T. gelöstes Eisen werden der Lösung 260 T. Salzsäure und 135 T. 25prozentige Salpetersäure zugesetzt, darauf wird die Mischung im Wasserbade im bedeckten Kolben erhitzt, bis sie eine rötlichbraune Farbe angenommen hat. Theoretisch reicht die vorgeschriebene Menge Salpetersäure zur Oxydation nicht aus, jedoch wirkt der Luftsauerstoff mit, da sich das Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd oxydiert:  $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$ , das sich mit Wasser wieder zu Salpetersäure umsetzt:  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ . Die Beendigung der Oxydation erkennt man daran, daß ein mit dem Glasstabe herausgenommener Tropfen mit Kaliumferricyanid keine Blaufärbung mehr gibt. Dann wird die Flüssigkeit in einer gewogenen Porzellanschale eingedampft, bis der Rückstand für je 100 T. gelösten Eisens 483 T. beträgt (bei weiterem Eindampfen tritt zu großer Verlust an Salzsäure ein), mit Wasser verdünnt und so oft auf dasselbe Gewicht eingedampft, bis keine Salpetersäure mehr nachweisbar ist. Dann wird die Flüssigkeit mit Wasser bis zum 10fachen Betrage des darin gelösten Eisens verdünnt. Das spezifische Gewicht soll 1,280—1,282 betragen.

Prüfung. Der Liquor besitzt zwar saure Reaktion, doch dürfen sich bei Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes keine Nebel von Ammoniumchlorid bilden. Er sei frei von Arsen, Salpetersäure, Schwefelsäure, freiem Chlor, Ferroverbindungen und fremden Metallen. Die Prüfung auf freies Chlor mit Jodzinkstärkelösung kann nicht in der Lösung selbst geschehen, da auch Eisenchlorid aus Jodiden Jod ausscheidet, sondern man bringt einen mit Jodzinkstärkelösung befeuchteten Papierstreifen an die Mündung der Flasche, wobei keine Bläuung stattfinden darf. Zum Nachweis, daß die Lösung tatsächlich einen Überschuß an Eisenhydroxyd enthält, werden 3 Tropfen der Eisenchloridlösung mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumthiosulfatlösung langsam zum Sieden erhitzt, worauf sich beim Erkalten einige Flöckchen Eisenhydroxyd abscheiden sollen. Es entsteht hierbei zunächst eine violette Lösung von Ferrithiosulfat, die beim Erwärmen in farbloses Ferrothiosulfat und Ferrötetrathionat übergeht:

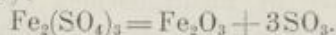


Dadurch wird das Ferrichlorid, das das Eisenhydroxyd in Lösung hält, mit dem es vielleicht zu Eisenoxychlorid verbunden ist, beseitigt, und das Hydroxyd fällt aus.

Zur Darstellung des festen Ferrum sesquichloratum dampft man 1000 T. des Liquor im Wasserbade auf 483 T. ein, worauf der Rückstand beim Erkalten erstarrt.

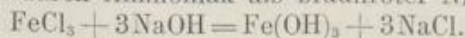
Das Eisenchlorid bildet mit den Alkalichloriden und mit Ammoniumchlorid Doppelsalze, wie  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das beim Eindunsten eine Lösung auskristallisiert, die Eisenchlorid und Ammoniumchlorid in dem richtigen Verhältnis enthält.

**Ferrioxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , oder Eisenoxyd und Ferrihydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oder Eisenhydroxyd.** Das Eisenoxyd ist als Roteisenstein ein wichtiges Eisenerz. Man erhält es beim Erhitzen von Eisenhydroxyd:  $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Auch beim Erhitzen von Salzen des dreiwertigen Eisens mit flüchtigen Säuren hinterbleibt es als ein rotbraunes Pulver. Einer solchen Darstellung verdankt das unter dem Namen Kolkothar oder Caput mortuum als Malerfarbe und Poliermittel benutzte Eisenoxyd seine Entstehung, das beim Erhitzen von Ferrisulfat zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure im Rückstande bleibt (S. 138):



In Wasser löst sich das Eisenoxyd nicht und wird durch starkes Glühen auch in Säuren unlöslich.

Das Eisenhydroxyd fällt aus den Lösungen der Ferrisalze durch Alkalilaugen und durch Ammoniak als braunroter Niederschlag:



Das Eisenhydroxyd besitzt im Gegensatz zum Aluminiumhydroxyd keine sauren Eigenschaften, es löst sich daher nicht im Überschuß der Natronlauge. In wasserärmerer Form kommt es als Brauneisenstein in der Natur vor, auch der Eisenrost besteht aus Eisenhydroxyd,



ferner entsteht es als Verwitterungsprodukt eisenhaltiger Silikate und ist daher sehr verbreitet.

Ebenso wie das Aluminium aus der Lösung seiner Salze bei Gegenwart von hydroxylhaltigen organischen Verbindungen, wie Zucker, Glyzerin, Weinsäure, durch Alkalien nicht als Hydroxyd gefällt wird, so wird auch die Fällung des Eisenhydroxyds durch dieselben Substanzen verhindert. Es bilden sich hierbei komplexe organische Verbindungen, die das Eisen nicht mehr als Ion enthalten, sondern in denen es einen Teil eines komplexen Jons darstellt. Man kann demnach das Eisenhydroxyd durch Zucker löslich machen, doch wird eine völlige und dauernde Löslichkeit nur bei Gegenwart einer, wenn auch sehr geringen Menge, von Alkali erzielt. Ein solches lösliches Eisensaccharat stellt das Ferrum oxydatum saccharatum, der Eisenzucker, vor, das mit Wasser eine klare, rotbraune Lösung gibt, aus der das Eisen durch kohlen- und phosphorsaure Alkalien nicht gefällt wird, und in der auch Kaliumrhodamid und Kaliumferrocyanid keine Eisenreaktionen geben. Versetzt man die Lösung des Eisensaccharats mit Salzsäure, so bildet sich Eisenchlorid und Kaliumferrocyanid fällt nunmehr Berlinerblau.

Darstellung des Ferrum oxydatum saccharatum. Der aus der verdünnten Lösung von 30 T. Liquor Ferri sesquichlorati durch eine Lösung von 26 T. Natriumkarbonat langsam ausgefällte und ausgewaschene Niederschlag von Eisenhydroxyd wird in einer Porzellanschale mit 50 T. Zucker und 5 T. 15prozentiger Natronlauge vermischt, worauf beim Erwärmen Lösung eintritt. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit soviel Zucker verrieben, daß das Gesamtgewicht 100 T. beträgt.

Prüfung. Das Präparat soll mindestens 2,8 Prozent Eisen enthalten, seine Lösung soll klar und nur sehr schwach alkalisch sein. Sie darf nur Spuren von Chlor enthalten, das erst nachgewiesen werden kann, nachdem die Lösung zur Zersetzung des Saccharats mit verdünnter Salpetersäure erwärmt worden ist. Die Bestimmung des Eisengehalts geschieht auf jodometrischem Wege. Vorher muß aber etwa zur Ferrstufe reduziertes Eisen wieder zur Ferrstufe oxydiert werden. Man löst daher 1 g Eisenzucker in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und, nachdem die rotbraune Farbe verschwunden ist, gibt man vorsichtig Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen, etwa 20 Sekunden anhaltenden Rötung hinzu. Nachdem wieder Entfärbung eingetreten ist, gibt man 2 g Kaliumjodid hinzu, läßt 1 Stunde im geschlossenen Gefäß vor Licht geschützt stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung (s. unter Analytisches).

Das Eisenhydroxyd besitzt in hohem Grade die Fähigkeit zur Bildung kolloider Lösungen. Eine Lösung von Eisenchlorid vermag große Mengen von Eisenhydroxyd kolloid zu lösen, woher es kommt, daß in einer konzentrierten Eisenchloridlösung einige Tropfen Kalilauge keinen Niederschlag, sondern nur eine dunklere Färbung hervorrufen. Unterwirft man eine Lösung von Eisenhydroxyd in Eisenchlorid der Dialyse durch Pergamentpapier, so diffundiert nur die hydrolytisch abgespaltene Salzsäure und etwas Eisenchlorid. In dem Maße, wie die Salzsäure aus der Eisenlösung verschwindet, muß zur Herstellung des Gleichgewichts zwischen dem hydrolysierten und dem nicht hydrolysierten Eisenchlorid neue Hydrolyse eintreten, und es hinterbleibt schließlich eine kolloide Lösung von Eisenhydroxyd. Wenn nur noch wenig Eisenchlorid in der Lösung vorhanden ist, so ist das Chlor nicht mehr durch Silbernitrat fällbar, was wahrscheinlich darauf beruht, daß das Silberchlorid kolloid gelöst bleibt. Das kolloide Eisenchlorid hat für das Silberchlorid die Wirkung eines Schutzkolloids, indem es dessen Ausfallen verhindert. Eine solche dialysierte Eisenoxychloridlösung, die auf 1 Mol.  $\text{FeCl}_3$  wenigstens 20 Mol.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$



enthält, ist der Liquor Ferri oxychlorati dialysati, eine klare, tiefbraunrote Flüssigkeit mit einem Gehalt von 3,3—3,6% Eisen. Konzentrierte Salzlösungen, ebenso einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure, verwandeln sie durch Ausfällung des Eisenhydroxyds in eine braunrote Gallerte. Die Eisenoxychloridlösung dient als blutstillendes Mittel und wird auch innerlich angewandt. Sie ist von sehr schwach saurer Reaktion und herbem, aber kaum eisenartigem Geschmack. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,045—1,046. Sie ist vor Licht geschützt aufzubewahren.

Darstellung des Liquor Ferri oxychlorati dialysati. Zu 50 T. durch Eiswasser gekühlter Eisenchloridlösung (Liquor Ferri sesquichlorati) gibt man unter Umrühren allmählich 33 T. 10prozentige Ammoniakflüssigkeit in der Weise, daß die entstehende Fällung vor erneutem Zusatz von Ammoniak wieder gelöst ist. Nach dem letzten Zusatz von Ammoniak wird bis zur klaren Lösung gerührt. Die Lösung wird jetzt so lange dialysiert, bis eine Probe des umgebenden Wassers nach dem Ansäuern durch Salpetersäure mit Silbernitrat nur noch eine sehr schwache Chlorreaktion gibt (schwache Opalisierung). Das Präparat wird sodann entweder durch Wasserzusatz oder durch Abdampfen bei höchstens 40° auf das spezifische Gewicht 1,045—1,046 gebracht.

Prüfung. Das Eisen ist im Liquor Ferri oxychlorati dialysati als nicht jonisiertes Eisenhydroxyd und Eisenoxychlorid vorhanden, die Lösung enthält daher keine oder nur verschwindend wenige Ferrionen. Viele der üblichen Reaktionen auf Eisenionen bleiben daher aus. So fällt Kaliumferrocyanid kein Berlinerblau, sondern verursacht eine gallertartige, schwarzbraune Ausscheidung. Ebenso erzeugt Rhodankalium kein rotes Rhodaneisen. Ammoniumsulfid hingegen fällt alles Eisen als Eisensulfid. Das Präparat sei frei von Ammoniumsalzen (was durch Kochen mit Natronlauge erkannt wird). Zur Prüfung auf fremde Metalle fällt man das Eisen durch Ammoniak. Blaue Farbe des Filtrats würde Kupfer, ein gähbeständiger Rückstand beim Eindampfen des Filtrats würde Metallsalze (Natrium, Calcium, Magnesium usw.) anzeigen. Wichtig ist die Feststellung, daß der Chlorgehalt die zulässige Grenze nicht überschreitet. Man kocht 5 ccm des Liquors mit 15 ccm Salpetersäure bis zur Klärung, gibt 4,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung hinzu und filtriert. Das Filtrat darf durch erneuten Zusatz von Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden. Durch die Salpetersäure wird das Oxychlorid zersetzt und das Chlor in fällbaren Zustand übergeführt. Durch 4,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung werden 0,0159 g Cl gefällt, dies ist also der höchstzulässige Gehalt in 5 ccm des Liquors. Da er ferner wenigstens 3,3% Eisen enthalten soll, so entspricht das Verhältnis zwischen Chlor und Eisen ungefähr der Formel  $\text{FeCl}_3 + 20\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Zur Bestimmung des Eisengehalts, der 3,3—3,6% betragen soll, versetzt man 10 ccm des Liquors in einem mit Marke versehenen 100 ccm-Kolben mit 10 ccm Salzsäure, erwärmt, bis eine klare, hellgelbe Lösung entstanden ist, füllt mit Wasser zur Marke auf, pipettiert hiervon 20 ccm in ein Kölbchen mit Glasstöpsel, gibt 2 g Kaliumjodid hinzu, läßt 1 Stunde stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung (s. unter Analytisches).

Auch durch direktes Auflösen von Eisenhydroxyd in Eisenchloridlösung lassen sich Lösungen herstellen, die auf eine Molekel Ferrichlorid bis 15 Molekeln Ferrihydroxyd enthalten und in denen das Chlor ebenfalls nicht durch Silbernitrat fällbar ist. Eine solche Lösung ist der Liquor Ferri oxychlorati, eine braunrote Flüssigkeit, die Eisenchlorid und Eisenhydroxyd etwa in dem Verhältnis  $\text{FeCl}_3 + 8\text{Fe}(\text{OH})_3$  enthält und einen Gesamteisengehalt von 3,5% aufweist. Das Ferrihydroxyd ist darin als Hydrosol enthalten (S. 213), es wird daher durch Salzlösungen ausgefällt (in Hydrogel umgewandelt).

Darstellung des Liquor Ferri oxychlorati. Man stellt den Liquor Ferri oxychlorati durch Auflösen von Ferrihydroxyd in soviel Salzsäure dar, daß das Mischungsverhältnis der Formel  $\text{FeCl}_3 + 8\text{Fe}(\text{OH})_3$  entspricht. 35 T. Liquor Ferri sesquichlorati werden mit 160 T. Wasser verdünnt und in eine aus 35 T. Ammoniakflüssigkeit (10proz.) und 320 T. Wasser bestehenden Mischung eingegossen. Der ausgewaschene und ausgepreßte Niederschlag von Eisenhydroxyd



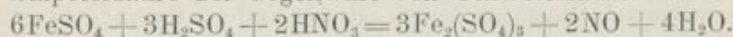
wird mit 3 T. 25prozentiger Salzsäure versetzt. Es tritt allmählich Lösung ein, die nach dreitägigem Stehen der Mischung durch Erwärmen auf 40° unterstützt wird. Die Lösung wird schließlich durch Zusatz von Wasser auf das spezifische Gewicht 1,050 gebracht.

**Prüfung.** Die Bestimmung des Eisengehalts geschieht nach Zusatz von Salzsäure auf jodometrischem Wege (s. unter Analytisches). Die Feststellung, daß die Flüssigkeit keinen zu hohen Gehalt an Eisenchlorid besitzt, geschieht durch den Nachweis, daß das vorhandene Chlor nicht durch Silbernitrat gefällt wird: Eine Mischung aus 1 cem Eisenoxychloridlösung mit 19 cem Wasser soll nach dem Zusatz von je 1 Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung im durchfallenden Lichte klar erscheinen. Ferner prüfe man auf Ammoniak und Arsen.

Eine Verbindung des Eisenoxyds mit dem für sich sehr unbeständigen Eisenoxydul ist der natürlich vorkommende Magnetkiesstein,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ . Auch ein Hydrat dieser Verbindung,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist bekannt, das durch Natronlauge als schwarzer Niederschlag aus einer Lösung gefällt wird, die Ferro- und Ferrisalz enthält.

**Eisendisulfid,  $\text{FeS}_2$ .** Ein dem Ferrioxyd entsprechendes Ferrisulfid  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  ist nicht bekannt, hingegen kennt man ein schwefelreicheres Sulfid, dem keine Sauerstoffverbindung des Eisens entspricht, das Eisendisulfid,  $\text{FeS}_2$ , das als Schwefelkies, Eisenkies oder Pyrit in messinggelben regulären Kristallen vorkommt und in der Schwefelsäurefabrikation Verwendung findet (S. 131).

**Ferrisulfat,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,** entsteht durch Oxydation des Ferrosulfats durch Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure:

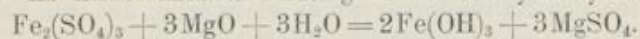


Beim Eindampfen der Lösung bleibt das Salz als eine weiße, kristallinische Masse zurück, die sich in Wasser zu einer bräunlich-gelben, sauer reagierenden Flüssigkeit löst. Eine Lösung des Ferrisulfats, die 10% Eisen enthält, ist der Liquor Ferri sulfurici oxydati, der zur Bereitung des Antidotum Arsenici Verwendung findet.

**Darstellung.** 40 T. Ferrosulfat, 40 T. Wasser, 7 T. Schwefelsäure und 12 T. Salpetersäure (von 25 Prozent) werden auf dem Dampfbade bis zur völligen Oxydation des Ferrosalzes erwärmt, bis zur Verjagung der Salpetersäure eingedampft und mit Wasser auf das spezifische Gewicht 1,428—1,430 gebracht, was einem Gehalt von 10 Prozent Eisen entspricht.

Die Prüfung erstreckt sich auf Ferrosalz, Chlorid, Salpetersäure, Arsen und fremde Metalle, besonders Kupfer.

Das Gegengift gegen arsenige Säure, das Antidotum Arsenici, ist eine Mischung von verdünnter Ferrisulfatlösung mit gebrannter Magnesia. Es findet hierbei Fällung von Eisenhydroxyd statt:



Das Eisenhydroxyd übt in frisch gefälltem Zustande eine starke Adsorptionswirkung auf arsenige Säure aus, die dadurch physiologisch unwirksam gemacht wird (S. 209), beim Aufbewahren wird es dicht und unwirksam, die Mischung ist daher stets frisch zu bereiten.

**Darstellung des Antidotum Arsenici.** 100 T. Liquor Ferri sulfurici oxydati werden mit 250 T. Wasser verdünnt und hierzu wird unter Umschütteln eine Anreibung von 15 T. gebrannter Magnesia in 250 T. Wasser gegeben.

Verdünnte Lösungen von Ferrisulfat scheiden infolge hydrolytischer Spaltung beim Kochen basische Salze ab. Viel beständiger sind die amethystfarbenen Doppelsalze des Ferrisulfats mit den Alkalisulfaten, die Eisenalaune, die sich in der Zusammensetzung und Kristallform ganz den eigentlichen Alaunen anschließen (S. 382), z. B.  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , Kaliumeisenalaun, und  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , Ferriammoniumsulfat oder Eisenammoniumalaun.



**Ferriphosphat,  $\text{FePO}_4$ ,** fällt als gelblichweißer, wasserhaltiger Niederschlag aus der Lösung der Ferrisalze durch Natriumphosphat.

Das in Wasser unlösliche Ferripyrophosphat,  $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ , bildet mit Natriumpyrophosphat ein lösliches komplexes Salz, das durch Zusammengießen berechneter Mengen von Natriumpyrophosphat- und Eisenchloridlösung und Ausfällen durch Weingeist erhalten wird und als milde wirkendes Eisenmittel medizinische Anwendung gefunden hat. (Natrium pyrophosphoricum ferratum.)

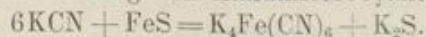
**Eisensäure.** Das Eisen vermag in einigen sehr unbeständigen Verbindungen auch sechswertig aufzutreten. Erhitzt man Eisen mit Salpeter, oder leitet man Chlor in Kalilauge, die Eisenhydroxyd suspendiert enthält, so entsteht das Salz  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , Kaliumferrat, das sich in Wasser mit dunkelroter Farbe löst, aber bald Sauerstoff abgibt. Die analog der Schwefelsäure und Chromsäure zusammengesetzte Eisensäure  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  kann aus dem Salz nicht abgeschieden werden, da hierbei sofort Zersetzung eintritt.

**Eisenkarbonyl** sind gasförmige oder flüssige Verbindungen von Eisen mit Kohlenoxyd, die beim Überleiten von Kohlenoxyd über Eisenpulver bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur entstehen. Eisentetrakarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , ist ein Gas, Eisenpentakarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , eine niedrig siedende Flüssigkeit. Die Verbindungen entstehen auch beim Hindurchleiten eines kohlenoxydhaltigen Gases durch eiserne Röhren und mischen sich dem Gase bei.

#### Die komplexen Cyanverbindungen des Eisens.

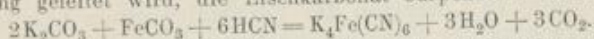
Die Cyanide des Eisens,  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  und  $\text{Fe}(\text{CN})_3$ , sind nicht bekannt, da sie bei ihrer Entstehung, z. B. bei der Fällung von Eisensalzlösungen durch Kaliumcyanid, sofort Umwandlungen in kompliziertere Verbindungen erleiden. Hingegen bilden sie mit andern Cyaniden beständige Doppelverbindungen, die als typische Beispiele komplexer Verbindungen dienen können. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind das Kaliumferrocyanid,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , das als eine Vereinigung von 4 Molekeln KCN mit einer Molekel  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  zu betrachten ist, und das Kaliumferricyanid,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , das aus 3 Molekeln KCN und einer Molekel  $\text{Fe}(\text{CN})_3$  besteht. Die Lösungen dieser Salze zeigen nicht die Reaktionen der Eisenjonen, ihr Eisen wird weder durch Ammoniak, noch durch Ammoniumsulfid gefällt, ebensowenig geben sie die Reaktionen der Cyanjonen, auch sind sie trotz ihres Cyangehalts nicht direkt giftig, können aber dennoch mittelbar giftig wirken, da sie unter dem Einfluß von Säuren Cyanwasserstoff entwickeln. Hingegen zeigen die beiden Salze die Reaktionen der Kaliumjonen und die zweier neuer Jonen, die beide die Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  besitzen. Wie aus den Formeln  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  und  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  hervorgeht, ist das Anion des Kaliumferrocyanids vierwertig, das des Kaliumferricyanids dreiwertig, das Ferrocyanidjon ist also zu schreiben  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , das Ferricyanidjon  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Die Salze leiten sich von den Säuren  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , Ferrocyanwasserstoffsäure, und  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , Ferricyanwasserstoffsäure, ab, die in freiem Zustande sehr unbeständig sind.

**Kaliumferrocyanid,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,** gelbes Blutlaugensalz, hat diesen Namen daher, daß es beim Erhitzen von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, wie Blut, Horn, Leder, mit Pottasche und Eisen entsteht. Seine Bildung bei diesem Prozeß beruht darauf, daß sich stets, wenn stickstoff- und kohlenstoffhaltige Substanzen mit Alkalien geglüht werden, Alkalicyanid bildet (S. 212), während sich das Eisen mit dem in der organischen Substanz enthaltenen Schwefel zu Schwefeleisen verbindet. Das Kaliumcyanid und das Eisensulfid wirken sodann unter Bildung von Kaliumferrocyanid aufeinander ein:

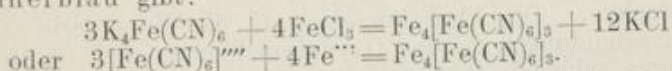




Heute wird die Hauptmenge des gelben Blutlaugensalzes aus dem Ammoniumcyanid des rohen Leuchtgases dargestellt, das man zur Befreiung von Schwefel- und Cyanverbindungen über die LAMING'sche Gasreinigungsmasse leitet, die aus Ätzkalk, Eisenvitriol und Sägespähen besteht. Das Eisen setzt sich mit Cyan zu Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure um, und durch Behandlung mit Ätzkalk gewinnt man daraus Calciumferrocyanid,  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , das sich mit Kaliumkarbonat zu Kaliumferrocyanid umsetzt. Einfacher ist die Darstellung, wenn das rohe Leuchtgas durch eine Pottaschelösung geleitet wird, die Eisenkarbonat suspendiert enthält:



Das Kaliumferrocyanid bildet große, gelbe Oktaeder mit basischer Endfläche. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser und zerfällt zu einem weißen Pulver. Beim Glühen zerfällt es in Kaliumcyanid, Stickstoff und ein Karbid des Eisens:  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 4\text{KCN} + \text{N}_2 + \text{FeC}_2$ . Es löst sich in 4 T. Wasser, durch starke Säuren wird aus dieser Lösung die freie Ferrocyanwasserstoffsäure,  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , als weißer Niederschlag abgeschieden, der sich sehr leicht unter Entwicklung von Cyanwasserstoff zersetzt. Auch beim Erwärmen mit verdünnten Säuren entwickelt das gelbe Blutlaugensalz Cyanwasserstoff (S. 243). Es ist ein wichtiges Reagens auf Ferriionen, mit denen es noch in der größten Verdünnung einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid oder Berlinerblau gibt:



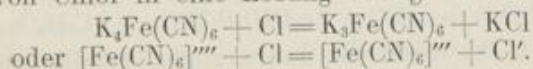
Im Berlinerblau,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  oder  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$ , sind die vier Eisenatome, die das Kation der Molekel bilden, dreiwertig, die drei Eisenatome des komplexen Anions sind zweiwertig. In Säuren ist die Verbindung unlöslich, hingegen löst sie sich in Alkalien, wobei Eisenhydroxyd ausfällt:



Der Nachweis von Ferriionen durch Kaliumferrocyanid ist daher nur in saurer Lösung zu führen. Das Berlinerblau findet als Farbstoff ausgedehnte Anwendung.

Auch mit vielen andern Metallsalzen gibt das Kaliumferrocyanid in Wasser unlösliche Niederschläge. Aus Lösungen von Kupfersalzen fällt es braunrotes Cupriferricyanid,  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , dessen Bildung zur Erkennung des Kupfers dient, Zinksalze geben einen weißen Niederschlag von Zinkferrocyanid,  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Mit den Lösungen des zweiwertigen Eisens, den Ferroverbindungen, gibt das Kaliumferrocyanid keine Farbenreaktion, sondern einen weißen Niederschlag, der sich aber infolge Oxydation zu Berlinerblau bald blau färbt. Auch der analytische Nachweis der Blausäure beruht auf der Bildung von Berlinerblau (S. 244).

**Kaliumferricyanid,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,** rotes Blutlaugensalz, entsteht durch Oxydation des Kaliumferrocyanids. Man stellt es durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz dar:

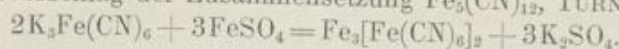


Die Reaktion beruht mithin darauf, daß das Chlor dem vierwertigen Anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  eine Jonenladung entzieht, um selbst in den Jonenzustand überzugehen.

Das Kaliumferricyanid bildet rubinrote, in Wasser leicht lösliche Säulen. In wässriger Lösung zersetzt es sich allmählich, indem teil-



weise Reduktion zu Kaliumferrocyanid und Abscheidung eines blauen Niederschlages stattfindet, namentlich in alkalischer Lösung wird es leicht reduziert und wirkt dadurch als kräftiges Oxydationsmittel. Von den sonstigen Salzen der Ferricyanwasserstoffsäure ist das Ferrosalz das wichtigste. Während das Kaliumferrocyanid mit Ferrisalzen den charakteristischen Niederschlag von Berlinerblau gibt, verursacht das Kaliumferricyanid in Lösungen der Ferrosalze einen ebenfalls intensiv blauen Niederschlag der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3(\text{CN})_{12}$ , TURNBULL'Sches Blau:



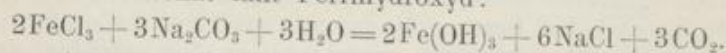
Das rote Blutlaugensalz ist daher ein empfindliches Reagens auf Ferrojonen, mit Ferriverbindungen gibt es keinen Niederschlag, sondern nur eine braune Färbung.

Eine weitere analytisch wichtige komplexe Cyanverbindung des Eisens ist das aus roten, in Wasser löslichen Kristallen bestehende Nitroprussidnatrium,  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Natriumferrocyanid entsteht. Es gibt selbst mit den kleinsten Mengen von Alkalisulfiden eine violette Färbung und dient daher als Reagens auf Schwefelwasserstoff, doch tritt die Reaktion nur in alkalischer Lösung ein.

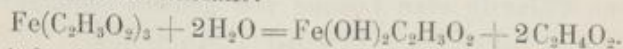
**Analytisches.** Die Phosphorsalz- und die Boraxperle werden durch Eisenverbindungen in der Oxydationsflamme gelb, in der Reduktionsflamme schwach grün gefärbt.

**Reaktionen der Ferrojonen.** Aus den Lösungen der Ferrosalze fällt Natronlauge grünlich-weißes Ferrohydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , das durch Oxydation schnell dunkel wird und beim Schütteln mit Luft in rotbraunes Ferrihydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , übergeht. Ebenso verhält sich Ammoniak, fällt aber nur unvollkommen, da Ammoniumsalze die Fällung verhindern (s. unter Magnesium S. 338). Natriumkarbonat fällt weißes Ferrokarbonat, das sich ebenfalls durch Oxydation schnell dunkel färbt. Schwefelwasserstoff ruft keinen Niederschlag hervor, Ammoniumsulfid fällt schwarzes Ferrosulfid,  $\text{FeS}$ , das sich in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure, löst. Kaliumferricyanid fällt TURNBULL'S Blau.

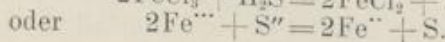
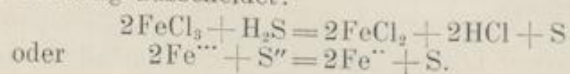
**Reaktionen der Ferrijonen.** Aus den Lösungen der Ferrisalze fallen Natronlauge und Ammoniak rotbraunes Ferrihydroxyd. Auch Natriumkarbonat fällt Ferrihydroxyd:



Natriumazetat verursacht in der Lösung der Ferrisalze eine rotbraune Färbung, die von nicht dissoziiertem Ferriazetat,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , herrührt. Die Verbindung ist indessen als Salz aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base stark hydrolytisch gespalten, und beim Kochen wird die Hydrolyse so stark, daß das gesamte Eisen als rotbraunes, basisches Eisenazetat ausfällt:



Hierdurch läßt sich das Eisen von zweiwertigen Metalljonen, wie  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ , trennen. Schwefelwasserstoff reduziert das Ferrion zu Ferrojon, während er selbst zu Schwefel oxydiert wird, der sich als milchige Trübung ausscheidet:

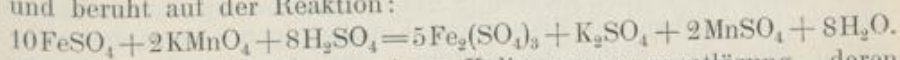




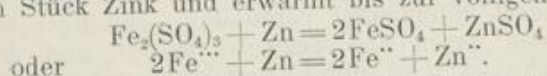
Ammoniumsulfid ruft dieselbe Reduktion hervor und fällt das Ferrojon als Ferrisulfid. Kaliumferrocyanid fällt Berlinerblau. Kaliumrhodanid, KCNS, ruft in Ferrisalzlösungen eine blutrote Färbung hervor, die auf der Bildung von Ferrirhodanid,  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , beruht. Da die Ferrionen nur schwach gefärbt und Rhodanionen,  $(\text{CNS})^-$ , farblos sind, so muß die rote Farbe dem nicht dissoziierten Salz zukommen, was sich auch daraus ergibt, daß das Eisenrhodanid beim Schütteln der Lösung mit Äther mit roter Farbe in diesen übergeht, in ätherischer Lösung findet aber keine Ionenbildung statt (S. 93).

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung fällt man das Eisen durch Ammoniak als Hydroxyd und führt dieses durch Glühen in Oxyd über, das gewogen wird.

**Die oxydimetrische und jodometrische Bestimmung des Eisens.** Auf maßanalytischem Wege läßt sich das Eisen in den Ferroverbindungen durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmen (S. 403). Die Titration wird in schwefelsaurer Lösung vorgenommen und beruht auf der Reaktion:

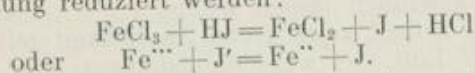


Man bedient sich hierzu einer Kaliumpermanganatlösung, deren Wirkungswert man durch Titration einer abgewogenen Menge Ferroammoniumsulfat bestimmt hat. Die Menge Eisen, die durch 1 ccm der Kaliumpermanganatlösung aus der Ferrostufe zur Ferristufe oxydiert wird, nennt man den Eisentiter der Permanganatlösung. Auf diesem Wege läßt sich auch das Eisen im Ferrum pulveratum bestimmen, indem man eine gewogene Menge (0,1 g) in verdünnter Schwefelsäure löst, und bis zur bleibenden Rötung mit Kaliumpermanganatlösung titriert. Will man das Eisen in einem Ferrisalz oxydimetrisch bestimmen, so muß es erst zu Ferrosalz reduziert werden. Man bringt hierzu in die schwefelsaure Lösung des Ferrisalzes ein Stück Zink und erwärmt bis zur völligen Reduktion:



Die reduzierte Lösung wird vom Zink abgegossen und titriert.

Ferriverbindungen lassen sich direkt auf jodometrischem Wege bestimmen, da sie in saurer Lösung durch Jodwasserstoffsäure unter Jodausscheidung reduziert werden:



Die Reaktion ist aber umkehrbar und sie verläuft nur bei einem großen Überschuß von Jodjonen und in mineralsaurer Lösung praktisch vollständig. Man gibt daher zu der schwefelsauren Lösung des Ferrisalzes einen beträchtlichen Überschuß von Kaliumjodid (etwa das zehnfache der für die Reaktion erforderlichen Menge), läßt die Mischung eine Stunde in verschlossenem Gefäß stehen und bestimmt das ausgeschiedene Jod durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung (S. 312). 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0127 g Jod und 0,00558 g Eisen.

Um den Eisengehalt von Ferrosalzen jodometrisch zu bestimmen, müssen sie erst zu Ferriverbindungen oxydiert werden, was am einfachsten geschieht, indem man zu ihrer schwefelsauren Lösung so viel einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung gibt, bis die rote Farbe



eben nicht mehr verschwindet. Der geringe Überschuß von Kaliumpermanganat muß vor dem Zusatz des Kaliumjodids durch einige Tropfen Weinsäurelösung entfärbt werden, da das Permanganat ebenfalls mit Jodwasserstoff unter Jodausscheidung reagiert.

### Kobalt und Nickel.

Die beiden Metalle Kobalt und Nickel schließen sich in vielen ihrer Eigenschaften dem Eisen an. Sie treten, wie dieses, zwei- und dreiwertig auf, doch sind nur die Salze mit zweiwertigem Jon beständig. Mit dem Eisen teilen sie das Vorkommen in Meteoriten und die Eigenschaft, vom Magneten angezogen zu werden. Im Kristallwassergehalt, der Kristallform und der Löslichkeit stimmen ihre Salze meistens mit den Ferroverbindungen überein. Die Atomgewichte der drei Elemente stehen sich sehr nahe (Fe 55,85, Ni 58,68, Co 58,97), so daß sie im periodischen System zu einer gemeinsamen Gruppe zusammengefaßt werden müssen (S. 266). Das Atomgewicht des Nickels steht zwischen dem des Eisens und Kobalts, doch stimmt das nicht, wie in ähnlichen Fällen bei andern natürlichen Familien, mit der Änderung der Eigenschaften überein, da das Kobalt in seinen Eigenschaften zwischen Eisen und Nickel steht.

### Kobalt, Co.

Atomgewicht 58,97.

Das Kobalt kommt ziemlich spärlich in der Natur vor, gediegen nur in Meteorsteinen, als Erz besonders in Verbindung mit Arsen als Speiskobalt,  $\text{CoAs}_2$ , oder mit Arsen und Schwefel als Kobaltglanz,  $\text{CoAsS}$ . Die Kobaltminerale finden sich meistens vergesellschaftet mit Nickel, es ist daher auch die technische Gewinnung der beiden Metalle in der Regel miteinander verbunden. Die Erze werden geröstet, dadurch von Arsen und Schwefel befreit, und das hierbei entstehende Kobaltoxyd wird durch Reduktion mit Kohle, Wasserstoff oder Aluminium zu Metall reduziert. Der Name des Elements stammt wahrscheinlich von Kobold, womit man im Mittelalter Mineralien bezeichnete, aus denen sich trotz ihres vielversprechenden Aussehens kein Metall gewinnen lassen wollte.

Das metallische Kobalt zeigt große Ähnlichkeit mit dem Eisen, ist aber an feuchter Luft viel widerstandsfähiger. Es besitzt einen rötlichen Schimmer, hat das spezifische Gewicht 8,9, schmilzt etwas niedriger als das Eisen und ist durch große Dehnbarkeit ausgezeichnet. Es ist gleich dem Eisen magnetisch und besitzt große Verwandtschaft zum Kohlenstoff und Silicium, mit denen es Verbindungen bildet, die sich in jeder Hinsicht dem grauen Roheisen ähnlich zeigen. Praktische Verwendung findet das Kobalt in elementarem Zustande nicht.

Das Kobalt bildet zwei Reihen von Verbindungen, die Kobalto- oder Kobaltoxydulverbindungen, in denen es zweiwertig, und die Kobalti- oder Kobaltoxydverbindungen, in denen es dreiwertig ist. Die Kobaltosalze sind in Lösung und in kristallwasserhaltigem Zustande rot, wasserfrei meist blau, im Kristallwassergehalt, der Kristallform und der Löslichkeit gleichen sie meistens den Salzen des Magnesiums. Die Kobaltisalze sind sehr unbeständig, so daß sie wenig bekannt