Ueber die weinsteinsauren und citronsaur. Salze des Eisens und ihre Ammoniumdoppelsalze.

Von C. Mehu.*)

Der Gebrauch der Eisenoxydulsalze, den man zur Zeit und wohl nicht ohne Grund rühmt, veranlasst mich, die nachfolgenden Erfahrungen zu veröffentlichen; diese Erfahrungen haben ihren Grund in den Bemühungen, die obengenannten Salze in constanter Zusammensetzung und guter Haltbarkeit darzustellen.

Weinsteinsaures Eisenoxydul, $C^8H^4O^{10}, 2FeO$.

Ueber die physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie über die Art seiner Darstellung existiren die verschiedensten Ansichten. Gerhardt (Chimie organ. t. II. p. 27) giebt an:

„Fügt man Weinsäure zu einer concentrirten Eisenoxydulsalzlösung, so schlägt sich, besonders beim Erhitzen ein weisses, krystall. Pulver von weinsaurem Eisenoxydul nieder.“

Es glückte mir nur mit zweifachweinsaurem Kali, diese Reaction auszuführen und zweifle ich, bei der leichten Löslichkeit des weinsauren Eisenoxyduls in Mineralsäure, überhaupt an ihrer Richtigkeit; ausserdem existirt kein organisches Eisenoxydulsalz, welches zur Darstellung des Tartrats dienen könnte.

Gerhardt fährt dann weiter fort (am oben genannten Ort) „Mischt man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Lösung von weinsaurem Kali, so schlägt sich ein hellgrünes Pulver nieder; dasselbe löst sich leicht in caustischen Alkalien zu einer sich an der Luft schnell oxydirenden Flüssigkeit.“

Diese Methode giebt einen amorphen Niederschlag, der weiss ist im Augenblick seiner Bildung; es ist schwer, ihn weiss zu behalten, längere Zeit nur in verschlossenen

*) Vom Verfasser als Separatabdruck aus dem Bulletin de therapeut. medicale chirurgicale Nr. des 30 juillet et 15—30 août 1873 eingewandt.

Gefässen und wenn man mit heissen Flüssigkeiten operirt. Längere Zeit an einem warmen Orte erhalten, nimmt der Niederschlag manchmal eine krystallinische Form an, welche ihn sandig und leicht auszuwaschen macht. Das Auswaschen des amorphen, gelatinösen Niederschlages ist dagegen sehr schwer, beinahe unmöglich und die Luft giebt ihm viel rascher eine starke grüne Färbung, als dem krystallinischen Tartrat.

(Giesst man eine concentrirte, heisse Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in eine eben solche Lösung von neutralem weinsaurem Natron oder Seignettesalz, so erhält man nicht immer gleich einen Niederschlag; nach und nach setzt sich weisses weinsaures Eisenoxydul ab, welches sehr rasch krystallinisch wird. Wäscht man das Salz mit heissem Wasser und trocknet es rasch, so erhält man es doch niemals weiss, es wird immer grünlich an der Luft.

Um ein absolut weisses, an der Luft unveränderliches Präparat von gleichmässiger Zusammensetzung zu erhalten, brachte ich in einen Kolben gleiche Gewichte Eisendraht, Weinsäure und heisses Wasser und erhitzte die Mischung fortwährend mässig. Es entwickelt sich reichlich Wasserstoff und bildet sich ein weisser sandiger Absatz, der der Flüssigkeit; durch zeitweiliges Zufügen von Wasser erhält man die Flüssigkeit auf gleichem Niveau. Hat sich eine hinreichende Menge Salz abgelagert, sammelt man dasselbe auf einem doppelten Filter oder einem leinenen Tuch, wäscht es mit heissem Wasser; die ablaufende saure Flüssigkeit wird wiederum in den Kolben gegeben, während die letzten Waschwässer zur Ersetzung der verdampften Flüssigkeit dienen. Das gut gewaschene Salz vertheilt man auf Filtrirpapier und trocknet es in gelinder Wärme.

Es ist eine grosse Hauptsache, dass man gut auswäscht, denn enthält das Salz auch nur eine Spur freier Säure, so oxydirt es sich sehr leicht; man kann die letzten Waschungen mit Alkohol vornehmen, der schneller verdunstet, doch ist es nicht nothwendig.

Da das Eisen nicht absolut rein ist, bildet sich meist zu Anfang der Operation an der Oberfläche eine schwarze,

kohlige Schicht, die man durch Abfiltriren trennt, sowie sich Salz anfängt abzulagern.

Das vollständig trockne weinsaure Eisenoxydul entspricht der Formel $C^8H^4O^{10}, 2FeO$, was 39,2 Eisenoxyd in 100 Th. entspricht; die Analyse ergab 38,99 — 38,90 — 38,95 %, was also ziemlich der Theorie entspricht. Es ist weiss, aus mikroskop. Krystallen bestehend, in verschlossenen Gefässen auch am Licht unveränderlich, wenig löslich in Wasser, daher von sehr mildem Eisengeschmack. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen es leicht, während Citronen-, Wein- und Essigsäure nur wenig davon aufnehmen. Die salzsaure Lösung verhält sich gegen das polarisirte Licht, wie eine Lösung von Eisenchlorür, der man Weinsäure zugesetzt; Ammoniak giebt einen weissen Niederschlag, der rasch grün wird.

Weinsteinsaures Eisenoxyd-Ammoniak

Bringt man feuchtes weinsaures Eisenoxydul mit einem Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit zusammen, so löst es sich unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einer grünen Flüssigkeit von Syrupsconsistenz. Diese Lösung absorbtir nach und nach Sauerstoff aus der Luft und verwandelt sich in die oben angegebene Verbindung; lässt man sie dann auf Tellern verdunsten, so erhält man das Doppelsalz in schönen Lamellen von granatrother Farbe, nicht zerfliesslich, sehr löslich in Wasser.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, giebt das Salz 29,58 bis 29,19 bis 29,4 Procent Eisenoxyd, was der Formel $C^8H^4O^{10}, Fe^2O^3, NH^3, 5HO$, bei 100° getrocknet dagegen 32,68 — 32,53 — 32,59 %, was der oben gegebenen Formel entspricht.

Vor der gewöhnlichen Bereitung dieser Verbindung mittelst 2fach weinsaurem Ammoniak und frischgefälltem Eisenoxydhydrat, hat diese Methode den Vortheil voraus einerseits, dass man die ziemlich umständliche Reindarstellung des Eisenoxydhydrates erspart und andererseits, dass immer dieselbe

Verbindung resultirt. Lässt man Eisenoxydhydrat auf 2 fach weinsaures Ammoniak einwirken, so wird immer etwas Ammoniak deplacirt, wie die Analysen beweisen, die 34,27 bis 36,33 % Eisenoxyd ergeben, während das reguläre Doppelsalz nur 32 % enthält.

Citronensaures Eisenoxydul $C^{12}H^5O^{11}, 2FeO + 3HO$.

Ueber die Eigenschaften dieser Verbindung ist bis jetzt wenig bekannt. „Das metall. Eisen löst sich in Citronensäure unter Wasserstoffentwicklung; die gesättigte Lösung giebt beim Füllen mit Alkohol weisse Flocken von 3 basischem citronensaurem Eisenoxydul,“ sagt Gerhardt (Chimie organ. t. II. p. 99), ziemlich die Mehrzahl aller seit 20 Jahren veröffentlichten Lehrbücher führt das Nämliche auf.

Lässt man eine Lösung von Citronensäure auf fein vertheiltes Eisen einwirken, filtrirt und vermischt das Filtrat mit dem 2 oder 3fachen Volum Alkohol, so erhält man nur eine schwache Trübung. Ist die Flüssigkeit noch sehr sauer, so erhält man einen voluminösen, weisslichen Niederschlag, der sich indess beim Auswaschen sehr leicht oxydirt und dunkelgrün beim Trocknen wird.

Verfährt man, wie oben beim Weinsäuresalz angegeben, so erhält man das citronensaure Eisenoxydul weiss, sandig, krystallinisch und leicht auszuwaschen; indess ist es nicht so beständig, wie das weinsaure Salz und namentlich beim Trocknen sehr leicht oxydirbar, auch gegen das Licht sehr empfindlich. Es ist in Wasser sehr wenig löslich und giebt beim Verbrennen 29,97 — 30 — 30,4 % Eisenoxyd, was der oben angegebenen Formel entspricht.

Citronensaures Eisenoxyd-Ammoniak

Das citronensaure Eisenoxydul löst sich unter bedeutender Wärmeentwicklung in Ammoniak zu einer grünen Flüssigkeit, die indess rasch gelb wird und beim nachherigen Eintrocknen auf Tellern Lamellen von obiger Zusammensetzung giebt.

Das so erhaltene Doppelsalz ist in Wasser sehr löslich, etwas hygroskopisch, in Weingeist unlöslich.