Über Salze von Phosphato-, Sulfato- und Perchlorato-ferrisäuren.

Von

R. F. WEINLAND und FR. ENSGRABER.

I. Über Salze von Phosphato-ferrisäuren.

A. Alkalihaltige Verbindungen.

Die von REINHARDT¹ gemachte Beobachtung, daß Eisenchloridlösungen durch Zusatz von Phosphorsäure entfärbt werden, sowie die von RUPP² konstatierte Tatsache, daß das dreiwertige Eisen in diesen phosphorsauren Lösungen durch Jodwasserstoff nur ganz langsam reduziert wird, brachte uns auf die Vermutung, daß hier ziemlich feste Eisenphosphatokomplexe vorliegen.

Diese konnten entweder saurer Natur sein, wie z. B. die grüne Ferri-oxalsäure

oder sie konnten basischer Natur sein, wie z. B. die rote Hexacetato-triferribase

Unsere Untersuchung hat ergeben, daß die in den farblosen bzw. schwach blaßrötlichen Lösungen enthaltenen Komplexe saurer Natur sind, es handelt sich um Ferriphosphorsäuren, und zwar konnten wir die Existenz von zwei derartigen Säuren durch die Darstellung von Alkali(Pyridin)-Salzen nachweisen, nämlich einer Diphosphato- und einer Triphosphato-ferrisäure:

¹ Chem. Ztg. 1889, 323; J. B. 1889 II, 2396. — REINHARDT benutzte bekanntlich diese Wirkung der Phosphorsäure, um sich bei der Titration von Eisen in salzsaurer Lösung mit Permanganat von der störenden Farbe des Eisenchlorids frei zu machen.

² Chem. Centrbl. 1909 I, 1361.

³ Ber. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3881.

Im Laufe der Untersuchung beobachteten wir dann noch das Ammoniumsalz einer Ferriphosphorsäure, deren Konstitution wir nicht mit Sicherheit ermitteln konnten (siehe hierüber weiter unten S. 346).

Was die Literatur betrifft, so ist von derartigen Alkaliferriphosphaten bis jetzt nur eines erhalten worden, nämlich ein Ammoniumferriphosphat von L. J. COHEN,¹ welcher es auch schon als das Ammoniumsalz einer Ferriphosphorsäure ansieht. Sodann erblicken wir in den von ERLÉNMEYER² dargestellten und als saure Ferriphosphate beschriebenen Verbindungen die Ferriphosphorsäuren, welche den von uns erhaltenen Salzen zugrunde liegen. Wir werden über diese Verbindungen an passenden Stellen unserer Abhandlung berichten.

Im folgenden sind zunächst die Darstellungsmethoden der verschiedenen Alkalisalze der beiden Phosphato-ferrisäuren beschrieben.

Man kann sowohl von Lösungen hydratischen Eisenoxyds in Phosphorsäure ausgehen, als auch von Eisenchloridlösungen, die mit Phosphorsäure versetzt sind. Die Phosphorsäure muß stets im Überschuß vorhanden sein. Aus diesen Lösungen erhält man die Alkalisalze der Ferriphosphatosäuren durch Zusatz von Alkalihydroxyd, -phosphat oder -chlorid. Dabei müssen aber Eisen, Phosphorsäure und Alkali in bestimmtem Verhältnis zueinander sich befinden und des weiteren muß bei der Darstellung der Mehrzahl der Salze längere Zeit erhitzt werden (mindestens 24 Stunden). Erhitzt man kürzere Zeit, so erhält man, wie wir durch viele vergebliche Versuche erfuhren, zwar gut kristallisierte, aber fast niemals einheitliche Salze. Läßt man die Lösungen der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich allmählich auch Alkaliferriphosphate aus, es dauert aber ziemlich lange und die Ausbeuten sind schlecht.

Alle präparativen Einzelheiten finden sich im experimentellen Teil. Um aber ein Bild von der Darstellung der Verbindungen zu geben, schildern wir im folgenden einige typische Bereitungsweisen der charakteristischen Salze.

1. Das Natriumsalz der Diphosphato-ferrisäure,

erhält man in Form eines kristallinischen, blaßrosa gefärbten Pulvers durch dreitägiges Erhitzen einer Lösung von 3.4 g hydratischem

¹ *Chem. Centrbl.* 1907 II, 517.

² *Ann. Chem.* 194 (1878), 176.

Eisenoxyd mit 49.4 % Eisen in 83 g 85 %iger Phosphorsäure und 96 g 10 %iger Natronlauge ($\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3:\text{NaOH} = 1:24:8$) auf dem Wasserbade.

2. Dasselbe Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich aus einer Lösung von 22 g hydratischem Eisenoxyd mit 6.3 % Eisen in 35 g 85 %iger Phosphorsäure und 8.0 g Natriumhydroxyd in 20 g Wasser ($\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3:\text{NaOH} = 1:12:8$) aus, wenn man diese Lösung mindestens 6 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

3. Das Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure der Formel

entsteht als kristallinisches, fast farbloses Pulver, wenn man zu einer Mischung von 56 g Eisenchloridlösung (mit 10 % Eisen und 52 g 85 %iger Phosphorsäure eine konzentrierte Lösung von 54 g Dinatriumphosphat ($\text{Fe}:\text{PO}_4:\text{Na} = 1:6:3$) hinzufügt und diese Lösung 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

4. Ein saures Ammoniumsalz der Diphosphatoferrisäure der Zusammensetzung

scheidet sich in Form eines blaßrosa gefärbten kristallinischen Pulvers aus einer Lösung aus, welche durch Vermischen von 35 g 85 %iger Phosphorsäure mit 56 g Eisenchloridlösung (von 10 % Fe) und mit einer Lösung von 53.5 g Ammoniumchlorid in 210 g Wasser entsteht ($\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3:\text{NH}_4\text{Cl} = 1:3:10$), wenn man dieselbe mindestens 6 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

Wir haben nach den beschriebenen Methoden die folgenden Salze erhalten:

A. Salze der Diphosphatoferrisäure,

Natriumsalz, $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{Na}.\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}:\text{PO}_4:\text{Na} = 1:2:1$;

Ammoniumsalz,¹ $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_3.\text{NH}_3$; $\text{Fe}:\text{PO}_4:\text{NH}_4 = 1:2:1$;

saures Ammoniumsalz, $(\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_3)_3\text{NH}_3.7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}:\text{PO}_4:\text{NH}_4 = 1:2:0.33$;

Pyridinsalz, $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_3.\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{Fe}:\text{PO}_4:\text{C}_5\text{H}_5\text{N} = 1:2:1$.

B. Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure,

¹ Dieses Salz wurde, wie oben S. 341 erwähnt, schon früher von L. J. COHEN dargestellt.

C. Ammoniumsalz der Di- und Triphosphatoferrisäure,
 $(\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{H}_3)_3 + \text{Fe}(\text{PO}_4)_3\text{H}_6 + 1.5\text{NH}_3 + 10\text{H}_2\text{O}; \text{Fe}:\text{PO}_4:\text{NH}_4 = 4:9:1.5.$

Wir bemerken, daß es nach keiner der angegebenen Methoden gelang, ein Kaliumsalz einer dieser Säuren darzustellen.

Die Salze bilden feinkristallinische Pulver, welche blaßrosa gefärbt sind. Diese Farbe tritt besonders dann hervor, wenn man bei auffallendem Lichte die tieferen Schichten (die Furchen) des Pulvers betrachtet.

Sämtliche Salze sind in Wasser sehr schwer löslich; beim Kochen damit zersetzen sie sich nur sehr langsam, wobei das Wasser saure Reaktion annimmt.

Alkalien und Alkalicarbonat zersetzen schon in der Kälte unter Abscheidung von Ferrioxyd und -phosphat.

In verdünnter Salzsäure lösen sich die Salze leicht mit der Farbe des Eisenchlorids. In verdünnter Salpetersäure lösen sie sich langsam, auch beim Erwärmen, die Lösung ist farblos. Gleichfalls farblos lösen sie sich in 25%iger Phosphorsäure.

Wie oben schon angegeben, betrachten wir die Verbindungen als Salze komplexer Ferriphosphorsäuren. Einer Untersuchung steht leider ihre Schwerlöslichkeit in Wasser im Wege. Für diese Auffassung spricht folgendes: Fürs erste die Zusammensetzung der Verbindungen. Man kann ohne Änderung der Eigenschaften derselben das Natrium in den Diphosphatoferrisalzen durch Ammonium und Pyridin ersetzen. Da die Eigenschaften der phosphorsäure-reicheren Natriumverbindung, welche wir oben als das Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure bezeichnet haben, durchaus mit denen der Diphosphatoferrisäure übereinstimmen, kann wohl kein Zweifel darüber bestehen, daß auch sie hierher zu rechnen ist. Auf einen besonderen Komplex deutet sodann die blaßrote Farbe hin, welche in den Salzen zwar weniger hervortritt, aber sehr deutlich in den freien Säuren (siehe unten S. 344).

Endlich zeigt das Verhalten der Lösungen von Eisenoxyd und von Ferrisalzen in Phosphorsäure, aus welchen man die Verbindungen erhält, gegen Eisenreagenzien, daß in diesen Lösungen (und in den aus ihnen isolierten Salzen) Ferriphosphorsäurekomplexe vorhanden sind. Es wurde schon oben erwähnt, daß auf Zusatz von Kaliumjodid zu solchen Lösungen Jod nur ganz langsam und in spärlicher Menge ausgeschieden wird, ähnlich wie es bei dem Ferriacetatkomplex (siehe oben S. 340) der Fall ist. Zu einem Vergleich der

salzsauren mit den phosphorsauren Lösungen stellten wir einerseits eine Lösung von Eisenoxyd in Phosphorsäure und andererseits eine solche von Eisenchlorid in Salzsäure her, welche 1 % Eisen und äquivalente Mengen Säure enthielten. Versetzt man gleiche Volumina beider Lösungen mit gleichviel Rhodankalium, so wird die Chloridlösung undurchsichtig tiefrot, während die Phosphatlösung nur hellfeurig rot wird und durchsichtig bleibt. Auf Zusatz von Jodkalium wird die erstere tief dunkelrot, die letztere nur hell orangerot. Tanninlösung wird durch die Chloridlösung hellblaugrün gefärbt, während die Phosphatlösung damit eine weiße Fällung gibt. Dagegen ist die Reaktion mit Ferrocyankalium in beiden Fällen gleich.

Hiernach gehört dieser Phosphatoferrikomplex zu den beständigen Komplexen des Eisens, denn andere Komplexe, z. B. der Hexaquokomplex, der in den wässerigen Lösungen der gewöhnlichen Ferrisalze vorhanden ist, werden viel leichter zersetzt, sie geben die bekannten Eisenreaktionen. Man bekommt daher den Phosphatoferrikomplex schon auf Zusatz von 25 % iger Phosphorsäure zu konzentrierten Lösungen der gewöhnlichen Ferrisalze. Andererseits ist er nicht so beständig, daß er nicht durch überschüssige Salzsäure und Salpetersäure, sowie durch Alkalien und Alkalicarbonate zersetzt würde.

Wie oben schon angegeben, hat ERLÉNMEYER¹ aus Lösungen von hydratischem Eisenoxyd in Phosphorsäure zwei saure Ferriphosphate in kristallisiertem Zustande dargestellt. Es sind die folgenden:

Sie sind rosarot gefärbt und zwar das weniger saure intensiver als das andere.

Von diesen Verbindungen wird die phosphorsäurereichere durch kaltes Wasser unter Abscheidung schmutziggelber Körper zersetzt, während die phosphorsäureärmere, wie die von uns dargestellten alkalihaltigen Salze, kaum davon angegriffen wird. Heißes Wasser verwandelt beide in das unten S. 347 beschriebene alkalifreie Ferriphosphat.

Wir stehen nicht an, diese sauren Phosphate auf Grund ihrer Bildungsweise und Farbe als die Ferriphosphorsäuren anzusehen,

¹ *Ann. Chem.* **194** (1878), 187. — Vor ERLÉNMEYER hat schon WINCKLER ein kristallisiertes, saures Ferriphosphat dargestellt, das aber nicht einheitlich war, Gmelin-Kraut, 6. Aufl., III, S. 327.

die den von uns erhaltenen Verbindungen zugrunde liegen, und zwar ist das saure Phosphat

die Diphosphatoferrisäure,

und das saure Phosphat

die Triphosphatoferrisäure,

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, wie viel basisch die beiden Ferriphosphatosäuren sind. Der stöchiometrischen Zusammensetzung nach könnte die erstere Säure dreibasisch, die zweite sechsbasisch sein

Wir haben nun weder von der Diphosphatoferrisäure, noch von der Triphosphatoferrisäure, auch bei gesteigertem Zusatz von Alkaliphosphat, Salze erhalten, welche mehr als 1 Atom Alkalimetall auf 1 Mol. der Säuren enthielten, so daß beide Säuren als einbasisch erscheinen. Ob sie aber wirklich nur einbasisch sind, geht daraus noch nicht hervor. Dies hat zur Folge, daß wir die genaue Zusammensetzung des Anions der Verbindungen nicht angeben können. Denn, wenn die Diphosphatoferrisäure dreibasisch ist, ist das von uns dargestellte Natriumsalz derselben ein saures Salz, welches folgendermaßen formuliert werden muß:

Wenn aber die Säure einbasisch ist, kann man dem Salz auch folgende Formel zuschreiben:

Ebenso ist es bei dem Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure, für welches folgende drei Formulierungen möglich sind:

Dagegen läßt sich die Frage, ob die Wassermoleküle zum Anion beider Säuren gehören, mit Nein beantworten, obgleich die Natriumsalze beider Säuren wasserhaltig sind, und dieses Wasser sehr fest gebunden ist (s. S. 346). Aber das Ammoniumsalz der

Diphosphatoferrisäure ist wasserfrei. Hieraus geht hervor, daß das Anion dieser Säure kein Wasser enthält, und daß das Wasser der wasserhaltigen Salze zum Kation gerechnet werden muß. Dies wird man auch ohne Bedenken für das Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure annehmen dürfen.

Nach alledem ist man berechtigt, die Salze als Alkalisalze von Phosphatoferrisäuren, deren Anion wasserfrei ist, zu formulieren. Man kann aber nicht angeben, ob im Anion nur Reste PO_4 oder auch Reste PO_4H , bzw. PO_4H_2 enthalten sind.

Wir schreiben die Salze vorläufig folgendermaßen:

Das Wasser der wasserhaltigen Salze ist ziemlich fest gebunden. Im Vakuum über Schwefelsäure verliert keines der Salze Wasser. Erhitzt man das Natriumsalz der Diphosphatoferrisäure, das 1 Mol. Wasser enthält, so beginnt bei 120° Wasser sich zu verflüchtigen, aber auch bei langem Erhitzen auf diese Temperatur entweicht nicht so viel Wasser als 1 Mol. entspricht. Dies geschieht erst bei längerem Erhitzen auf etwa 190° . Steigert man die Temperatur über 200° , so entweicht abermals Wasser, indem die Hydroxylgruppen der Phosphorsäurereste Anhydrierung erleiden.

Das Natriumsalz der Triphosphatoferrisäure mit 1 Mol. Wasser verliert bei 36stündigem Erhitzen auf 165° die diesem Mol. entsprechende Menge Wasser, aber schon bei 175° entweicht ein zweites Mol. Wasser unter Anhydrierung der Phosphorsäurereste. Beim Erhitzen auf etwa 220° beobachtet man dagegen nur noch einen geringen Wasserverlust, eine weitere Anhydrierung findet also bei dieser Temperatur nur in geringem Maße statt.

Als wir in der Absicht, ammoniumreichere Salze der Ferriphosphorsäuren darzustellen, zu den Phosphorsäure-Eisenchloridlösungen sehr viel Ammoniumchlorid hinzufügten (s. im exper. Teil S. 360) und 24 Stunden lang erhitzten, erhielten wir das Ammoniumsalz einer Ferriphosphatosäure, die ganz anders zusammengesetzt sein muß, als die beiden im obigen beschriebenen. Von diesem Ammoniumsalz sagten wir oben Seite 341, daß wir seine Konstitution nicht mit Sicherheit ermitteln konnten. In dem Salz verhalten sich $\text{Fe}:\text{PO}_4:\text{NH}_3 = 2:2:1$; rein stöchiometrisch ausgedrückt kommt ihm folgende Zusammensetzung zu:

Es ist kristallinisch wie die oben beschriebenen, besitzt aber im Gegensatz zu diesen eine gelblich grüne Farbe. In Wasser ist es wie jene sehr schwer löslich. Von Salzsäure wird es schwerer angegriffen, als die Alkalisalze der anderen Säuren und, was besonders hervorzuheben ist, widersteht es kochender Salpetersäure längere Zeit.

Man kann auch diese Verbindung als Salz einer Ferriphosphorsäure ansehen, indem man annimmt, daß jedes Eisenatom noch eine freie Hydroxylgruppe besitzt:

Zwei dieser Moleküle können sich folgendermaßen zu einem Komplex vereinigen

wodurch eine zweibasische Säure entsteht, deren primäres Ammoniumsalz die Verbindung wäre. Die Hydroxylgruppen fungieren dann als Ol-Gruppen im Sinne WERNERS, wie dies bei den mehrkernigen Kobalt(Chrom)-Ammoniakverbindungen und bei basischen Salzen häufig der Fall ist.

Es ist aber auch möglich, daß der Verbindung eine ganz andere Konstitution zukommt.

B. Alkalifreie Verbindungen.

Bei Versuchen, ein dem zuletzt beschriebenen, gelbgrünen Ammoniumsalz entsprechendes Kaliumsalz durch Erhitzen von Eisenchloridlösung mit Phosphorsäure und Kaliumchlorid darzustellen, erhielten wir einen alkalifreien, blaßrosa gefärbten, pulverförmig kristallinischen Körper von der Zusammensetzung eines normalen Ferriphosphats mit 2.5 Mol. Wasser:

Später fanden wir, daß man denselben Körper auch durch Erhitzen von Eisenchloridlösung mit Phosphorsäure allein oder mit primärem Kaliumphosphat bekommt. Dieses Phosphat hatte schon ERLÉNMEYER beim Kochen der beiden Ferriphosphorsäuren mit Wasser (siehe oben S. 344) und aus einer Lösung von hydratischem

Eisenoxyd in Phosphorsäure erhalten. Aber da er in den so dargestellten Salzen zu wenig Eisenoxyd und zu viel Phosphorsäure gefunden hatte, berechnete er nur 2 Mol. Wasser. Andererseits stimmt das von ihm gefundene Wasser besser für 2.5 Mol., welcher Wassergehalt auch aus den Analysen der von uns dargestellten ganz reinen Salze hervorgeht.

Die Verbindung verhält sich Salzsäure und Salpetersäure gegenüber ganz ähnlich wie das gelbgrüne, zuletzt beschriebene Ammoniumsalz. Die Wassermoleküle sind auch in diesem Salze ziemlich fest gebunden, im Vakuum über Schwefelsäure entweicht kein Wasser. Erhitzt man das Salz, so beginnt bei 110° Wasser sich zu verflüchtigen; bei etwa 120° ist der Wasserverlust größer und bei Steigerung der Temperatur auf etwa 175° entweichen rund $\frac{9}{10}$ des Wassers; der Rest verflüchtigt sich nicht bei 210° .

Dieses Phosphat gleicht in seinen hauptsächlichsten Eigenschaften, nämlich der Farbe, der Schwerlöslichkeit in Wasser, dem Verhalten gegen Mineralsäuren, weitgehend den Alkalisalzen der Phosphatoferrisäuren. Man wird daher bei ihm auch an eine ähnliche Konstitution denken können und es von einer Phosphatoferrisäure abzuleiten suchen. Wenn man seine Formel verdoppelt, kann man dieses Phosphat als das Ferrisalz einer Diphosphatoferrisäure formulieren:

Wir betrachten aber diese Auffassung des Salzes nur als eine Möglichkeit. Seine Unlöslichkeit in Wasser steht der Erforschung der Konstitution im Wege. Vielleicht ist das Mineral Strengit, welches sich von der in Rede stehenden Verbindung nur durch einen etwas anderen Wassergehalt unterscheidet — seine Formel ist $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —, auch hierher zu rechnen. Der Strengit ist pflüchblüt- bis hyazintrot.

Dem durch Fällung von Ferrisalzlösungen mit sekundärem Natriumphosphat entstehenden gelblich-grünlich-weißen Ferriphosphat wird gewöhnlich die Formel

zugeschrieben. Hiernach wäre seine Zusammensetzung, abgesehen vom Wasser, identisch mit derjenigen des obigen rosaroten Phosphats. Die Angabe dieser Zusammensetzung stammt von RAMELSBERG und WITTSTEIN.¹ Wir fanden, daß die durch Fällung von

¹ GMELIN-KRAUT, 6. Aufl., 3. Bd. S. 327.

Ferrisalzen mit sekundärem und primärem Alkaliphosphat zu erhaltenden gelblich-weißen Phosphate in ihrer Zusammensetzung wechseln, daß sie aber meistens alkalihaltig und außerdem phosphorsäurereicher sind, als das normale Phosphat. Daran änderte sich auch nichts, als wir einige Niederschläge in der Fällungsflüssigkeit erhitzen. Aus der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung einiger durch Alkaliphosphate gefällten Ferriphosphate ersichtlich.

	Eisenchlorid Mol.	Alkaliphosphat Mol.	erhaltenes Ferriphosphat Fe : PO ₄ : Alkali
a)	1	5(PO ₄ (NH ₄)H ₂)	1 : 1.49 : 0.17 NH ₃
b)	1	3(PO ₄ KH ₂)	1 : 1.26 : 0.03 K
* c)	1	1(PO ₄ Na ₃ H.12H ₂ O)	1 : 1.19
* d) ¹	1	1(PO ₄ Na ₃ H.12H ₂ O)	1 : 1.07
e)	1	2(PO ₄ Na ₃ H.12H ₂ O)	1 : 1.31 : 0.32 Na
* f) ¹	1	2(PO ₄ Na ₃ H.12H ₂ O)	1 : 1.31

* g) Ein aus Ferriacetat, Phosphorsäure und Natriumacetat (Fe : PO₄H₃ : CH₃COONa.3H₂O = 1 : 1 : 5) dargestelltes Ferriphosphat zeigte das Verhältnis Fe : PO₄ = 1 : 1.15.

* h) Ein käufliches Ferriphosphat (von E. Merck in Darmstadt) war auch kein normales Phosphat, es verhielt sich in ihm Fe : PO₄ = 1 : 1.23.

Alle diese Phosphate unterscheiden sich von den bisher beschriebenen dadurch, daß sie in verdünnten Mineralsäuren spielend leicht löslich sind. Sie sind mehr oder weniger gelblichweiß, zuweilen mit einem Stich ins blaßgrünliche. Eine ähnliche Farbe tritt nur bei einem der von uns beobachteten Alkaliferriphosphate auf, nämlich bei dem gelbgrünen, basischen Ammonium-Ferriphosphat der Formel 2PO₄Fe.NH₃.4H₂O (siehe oben S. 346). Aber diese Verbindung hat einen deutlichen Stich ins grünliche und außerdem wird sie von heißer Salpetersäure fast nicht angegriffen. Wir möchten daher diese Farbähnlichkeit nicht auf eine analoge Konstitution zurückführen, sondern wir sind vielmehr der Ansicht, daß die gelblichweißen Fällungen Phosphate von Aquoferribasen vorstellen.

II. Über Salze von Sulfatoferrisäuren.

Die Existenz der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Alkalisalze von Phosphatoferrisäuren veranlaßte uns, nach

¹ Diese Phosphate wurden 24 Stunden in der Fällungsflüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt.

* In diesen Salzen wurde das Alkali nicht bestimmt.

analogen Verbindungen der Schwefelsäure zu suchen. In der Literatur fanden wir hierüber zwei Angaben. Erstens haben GRIMM und RAMDOHR¹ durch Erhitzen von Kaliumferrocyanid mit konzentrierter Schwefelsäure weiße, perlglänzende Blättchen erhalten von der annähernden Zusammensetzung

Zweitens hat RECOURA² durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine wässrige Lösung von Ferrisulfat ein saures Ferrisulfat der Formel

dargestellt, von welchem er nachweist, daß es eine Ferrischwefelsäure vorstellt. Hiernach waren Alkalisalze von Sulfatoferrisäuren nicht mit Sicherheit bekannt. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß das Salz von GRIMM und RAMDOHR hierher zu rechnen ist, von einer solchen Auffassung desselben wird weiter unten (S. 352) die Rede sein.

Wir haben gefunden, daß man leicht Alkalisalze zweier Sulfatoferrisäuren darstellen kann, indem man wie bei der Bereitung der Alkalisalze der Phosphatoferrisäuren verfährt. Man erhitzt eine Lösung von Ferrisulfat oder Eisenchlorid und Alkalisulfat in verdünnter Schwefelsäure längere Zeit auf dem Wasserbade.³ Hierbei scheiden sich die Salze in Form von glänzenden, weißlichen Blättchen bzw. Prismen in guter Ausbeute ab.

Wir erhielten mehrere Salze einer Disulfatoferrisäure und ein Natriumsalz einer Trisulfatoferrisäure:

Daß den Salzen diese Konstitution zukommt, geht aus folgendem hervor. Was die Salze der Disulfatoferrisäure betrifft, so kann man sie sich aus den entsprechenden Alaunen durch völligen oder beinahe völligen Wasseraustritt entstanden denken. Sie könnten

¹ *Ann. Pharm.* 98 (1856), 127.

² *Compt. rend.* 137 (1903), 118, 189.

³ Am einfachsten ist die Darstellung des Ammoniumsalzes der Disulfatoferrisäure: Man erhitzt eine Lösung von Ferriammoniumsulfat mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit (siehe unten S. 363).

also wasserfreie oder sehr wasserarme Alaune vorstellen. Die Alaune sind jedoch Sulfate von Hexaquobasen, allerdings mit Doppelmolekülen Wasser. Es ist nun eine allgemeine, zuerst von WERNER klar erkannte Tatsache, daß wenn aus komplexen Ammoniak- oder Aquokationen Ammoniak- oder Wassermoleküle austreten, negative Säurereste, die sich zuvor in indirekter Bindung als Anionen befunden haben, in das Kation einrücken, wobei eine Säure entstehen kann. Wenn dies z. B. beim Eisenammoniakalaun geschieht, muß sich das Ammoniumsalz einer Disulfatoferrisäure bilden:

Diese Folgerung aus der Theorie wird durch das Verhalten der Verbindungen bestätigt. Während die Eisenalaune in kaltem Wasser schnell und leicht löslich sind, lösen sich die Alkalisalze der Sulfatoferrisäuren darin nur sehr langsam im Laufe von Tagen.¹

Erhitzt man die Salze mit Wasser, so färben sie sich gelb und es findet ziemlich rasch die Abscheidung von hydratischem Eisenoxyd statt. Dagegen löst sich der Eisenammoniakalaun beim Erwärmen mit Wasser zunächst und erst beim Erhitzen der Lösung tritt Abscheidung von hydratischem Ferrioxyd ein.

Wir hatten gehofft, durch Bestimmung der Leitfähigkeit der in Wasser von 0° hergestellten Lösung eines der Salze der Disulfatoferrisäure sogleich nach ihrer Bereitung nachweisen zu können, daß diese Lösung verschieden sei von einer solchen des Eisenammoniumalauns. Außerdem wäre es möglich gewesen, daß die Leitfähigkeit mit der Zeit zugenommen hätte infolge allmählichen Überganges der Disulfatoferrisäure in Alaun durch Hydratisierung. Es zeigte sich aber, daß sich die Salze, auch nur in einer Konzentration von etwa $\frac{1}{125}$ -mol.-norm. Lösung, in dem eiskalten Wasser trotz fortgesetzten Schüttelns erst nach Tagen lösten. Sodann war die Farbe der so entstandenen Lösungen identisch mit derjenigen des Eisenammoniumalauns in der entsprechenden Konzentration. Aber auch die Leitfähigkeit beider Lösungen war annähernd gleich, sie betrug z. B. beim Eisenammoniumalaun in $\frac{1}{117}$ -mol.-norm.-Lösung 172, beim Kaliumsalz der Disulfatoferrisäure in $\frac{1}{129.8}$ -mol.-

¹ Als wir Eisenammoniumalaun ins Vakuum über Schwefelsäure legten, verlor er im Laufe von 4 Monaten rund 10 Mol. Wasser, das Verwitterungsprodukt enthielt also noch 2 Mol. Wasser. Es bildete ein feines, gelbliches Pulver. Dieses löste sich leicht in Wasser (siehe unten S. 364).

norm. Lösung 182.2. Endlich nahm die Leitfähigkeit mit der Zeit durchaus nicht zu. Hieraus geht hervor, daß die Salze der Sulfatoferrisäuren als solche so gut wie unlöslich im Wasser sind, und daß beim Lösungsvorgang sich der betreffende Alaun bildet. Dies ergibt sich auch daraus, daß die Lösungen beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur die charakteristischen Kristalle der Alaune liefern.

Über die Zusammensetzung der Anionen der Salze der beiden Sulfatoferrisäuren kann ein Zweifel, wie bei den Phosphatoferrisäuren (S. 345), nicht bestehen, da die Salze beider Säuren Neutralsalze vorstellen:

Daß zum Anion der Salze der Disulfatosäure kein Wasser gehört, obgleich einige Salze wasserhaltig sind, geht daraus hervor, daß das Ammoniumsalz wasserfrei ist. Hiernach muß auch das Anion der freien Disulfatoferrisäure,

welche RECOURA (siehe S. 350) dargestellt hat, wasserfrei sein, und die Wassermoleküle müssen zum Kation gerechnet werden.

Hieraus darf man wohl den Schluß ziehen, daß auch das Anion der Trisulfatoferrisäure, obwohl das Natriumsalz 3 Mol. Wasser enthält, wasserfrei ist. Zudem sind die Anionen der entsprechenden Ferri- und Chromi-alkali-oxalate auch wasserfrei.

Das oben S. 350 erwähnte, von GRIMM und RAMDOHR dargestellte Sulfat der Formel

kann als ein saures Kaliumsalz der Disulfatoferrisäure aufgefaßt werden:

Das gewöhnliche Ferrisulfat, welches man bei langem Stehen einer konzentrierten, wässrigen Ferrisulfatlösung als weiße Masse bekommt, enthält rund 6 Mol. Wasser. Wegen dieses Wassergehaltes und wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser möchten wir es, entsprechend den gelblichweißen Ferriphosphaten (siehe S. 348), als Sulfat einer Aquoferribase und nicht als Ferrisalz einer Ferrisulfatosäure ansehen.

Schließlich wollen wir nicht unterlassen, auf den Parallelismus zwischen der Disulfato- und Diphosphato-Ferrisäure einerseits und der Trisulfato- und Triphosphato-Ferrisäure andererseits hinzuweisen.

III. Über das Natriumsalz einer Perchlorato-ferrisäure und über Ferriperchlorat.

Von den höchsten, 4 Atome Sauerstoff enthaltenden Säuren der drei im periodischen System nebeneinander stehenden Elemente Phosphor, Schwefel und Chlor, nämlich der Phosphorsäure, der Schwefelsäure und der Überchlorsäure, hatten sich, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, zwei als zur Bildung von komplexen Ferrisäuren befähigt erwiesen. Wir untersuchten nun auch noch die dritte, die Überchlorsäure, in dieser Hinsicht und fanden, daß sie ein Natrium-tetraperchlörato-ferriat zu bilden imstande ist:

Das Salz scheidet sich aus Lösungen von Ferrioxyd und Natriumperchlorat in wässriger Überchlorsäure über Schwefelsäure in Form von sehr großen, dickplattigen, schwach rosa gefärbten, sehr hygroskopischen Kristallen aus. Man kann es unzersetzt aus Wasser umkristallisieren.

Da das Ferriperchlorat selbst bis jetzt nicht bekannt war, haben wir auch dieses dargestellt. Es kommt ihm die Zusammensetzung zu

Hiernach ist es zweifellos ein Hexaquosalz:

Es bildet schwach rosa gefärbte, schlecht ausgebildete, sehr hygroskopische Kristalle.

Aus der Untersuchung geht hervor, daß sowohl die Überchlorsäure, wie die Schwefelsäure und die Phosphorsäure mit Eisen komplexe Säuren zu bilden vermögen, es ist daher der Schluß wohl berechtigt, daß auch die vierte hierhergehörige Säure, die Kieselsäure, mit Eisen analoge Verbindungen einzugehen vermag, und daß manche Ferri-(Aluminium-)Alkalisilikate als Salze solcher Ferri-, bzw. Aluminium-Kieselsäuren anzusehen sind, wie dies auch schon früher geschah.

Experimenteller Teil.

1. Über Salze von Phosphato-ferri-säuren.

A. Alkalihaltige Verbindungen.

1. Natriumdiphosphato-ferriat,

Wie oben im allgemeinen Teil (S. 341) angegeben, gingen wir bei der Darstellung der Salze entweder vom Eisenchlorid oder vom hydratischen Eisenoxyd aus. Das letztere verwendeten wir in zwei Formen: Bei den ersten Versuchen wurde das aus Eisenchloridlösung mit Ammoniak kalt gefällte, hydratische Eisenoxyd nach dem Auswaschen abgesaugt und als mäßig dicker Brei mit 4—6% Eisen verwendet; dieses Oxyd ist im folgenden als Eisenoxyd A bezeichnet. Später wurde das gut ausgewaschene und auf einer Nutsche abgesaugte, hydratische Eisenoxyd auf Tonteller aufgestrichen, auf denen man es an der Luft so lange trocknen ließ, bis es zu einem feinen Pulver zerrieben werden konnte. So enthielt es ungefähr 45—50% Eisen (im folgenden Eisenoxyd B).

a) Zur Darstellung des in der Überschrift genannten Natriumsalzes mit 1 Mol. H_2O lösten wir 3.4 g Eisenoxyd B mit 49.4% Eisen in 83 g 85%iger Phosphorsäure, fügten 96 g 10%iger Natronlauge ($\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3:\text{NaOH} = 1:24:8$) hinzu und erhitzen die Lösung 3 Tage lang auf dem Wasserbade in einem mit einer Glaskugel lose verschlossenen Erlenmeyerkolben. In dieser Zeit scheidet sich aus der violetten, völlig klaren Lösung das Salz, teils als kristallinisches Pulver, teils in Form von Krusten ab. Man wäscht es mit kaltem Wasser gründlich aus und trocknet es über Schwefelsäure.

Das schwach rosa gefärbte Salz bildet bei mikroskopischer Betrachtung sechsseitige Säulchen.

b) Zur Darstellung des Salzes mit $3\text{H}_2\text{O}$ lösten wir 22 g Eisenoxyd A mit 6.3% Eisen in 35 g 85%iger Phosphorsäure, fügten 8 g Natriumhydroxyd in möglichst wenig Wasser gelöst hinzu ($\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3:\text{NaOH} = 1:12:8$) und ließen diese Lösung in einem verschlossenen Kolben mindestens 6 Monate lang stehen. Das auskristallisierte Salz wird wie bei a) angegeben behandelt.

Blaßviolette kristallinische Pulver, unter dem Mikroskop kurze Säulchen.

Analysen.

Bei dieser Arbeit waren sehr viele Bestimmungen der Phosphorsäure zu machen. Um rasch den annähernden Phosphorsäuregehalt eines Salzes zu erfahren, titrierten wir bei den orientierenden Versuchen die Phosphorsäure nach dem Verfahren von A. GRETE¹ in salpetersaurer Lösung mit Molybdänlösung unter Zusatz von Leim. Die definitiven Phosphorsäurebestimmungen wurden jedoch gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode ausgeführt.

Das Eisen wurde durch Erhitzen der Verbindungen mit Salzsäure und Jodkalium und Titration des in Jodkaliumlösung aufgefangenen Jods bestimmt. Die Einzelheiten s. *Z. anorg. Chem.* 80 (1913), 427.

Zur Bestimmung des Alkalis wurde die Phosphorsäure mit Eisen in bekannter Weise beseitigt usw.

a) 1.1558 g Subst.: 40.94 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4212 g Subst.: 0.3250 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 1.2092 g Subst.: 0.2968 g Na_2SO_4 .

Ber.:	Fe	19.34%	PO_4	65.75%	Na	7.98%
Gef.:	Fe	19.8	PO_4	65.86	Na	7.96

b) 0.6458 g Subst.: 19.70 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.4180 g Subst.: 0.2868 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 1.2686 g Subst.: 0.2760 g Na_2SO_4 .

Ber.:	Fe	17.19%	PO_4	58.46%	Na	7.09%
Gef.:	Fe	17.04	PO_4	58.56	Na	7.07

Wasserverlust des Salzes mit $1\text{H}_2\text{O}$ beim Erhitzen.

1.2333 g Salz.

Temperatur in °	Zeit d. Erhitzens in Std.	Verflüchtigtes Wasser		
		g	%	Mol. auf 1 Mol. Salz
120	20	0.030	2.43	0.39
165	36	0.032	2.59	0.42
185	24	0.008	0.65	0.10
212	24	0.042	3.40	0.55
220	24	0.022	1.78	0.29
0.9646 g Salz.				
190	48	0.0658	6.82	1.09
230	24	0.0194	2.01	0.32

Für 1 Mol. H_2O sind 6.23% berechnet. Beim ersten Versuch hatten sich bei 185° im ganzen 5.67% = 0.91 Mol. H_2O verflüchtigt, beim zweiten bei 190° 6.82% = 1.09 Mol. Etwa bei dieser Temperatur verflüchtigt sich demnach 1 Mol. Wasser.

2. Ammoniumdiphosphato-ferriat,

a) Wir lösten 22.0 g Eisenoxyd A mit 5.1% Eisen in 28 g 85%iger Phosphorsäure, fügten 13.6 g 10%iges Ammoniak hinzu

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 3106.

(Fe:PO₄H₃:NH₃ = 1:12:4) und erhitzten mindestens 20 Stunden auf dem Wasserbade. Das ausgeschiedene Salz wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Blaß rosarotes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop sechseckige, nach dem einen Ende sich verjüngende Säulen mit aufgesetzter Pyramide, deren Spitze abgeschnitten ist.

b) Dasselbe Salz erhält man, wenn man mehr Ammoniak zusetzt, und zwar bei obigen Mengen Eisen und Phosphorsäure 34 g 10%iges Ammoniak (Fe:NH₃ = 1:20).

Analysen.

a) 0.6644 g Subst.: 24.70 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Na₂S₂O₃. — 0.2960 Subst.: 0.2492 g Mg₃P₂O₇. — 1.6804 g Subst.: 56.73 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl. — 0.7722 g Subst.: 28.86 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. S₂O₃Na₂. — 1.3298 g Subst.: 47.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm HCl.

b) 0.6380 g Subst.: 23.14 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. S₂O₃Na₂. — 0.9738 g Subst.: 33.82 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl.

Ber.:	Fe	21.00%	PO ₄	71.46%	NH ₃	6.40%
Gef.:	a) Fe	20.76	PO ₄	71.83	NH ₃	5.7
	Fe	20.87	—	—	NH ₃	6.0
	b) Fe	20.3	—	—	NH ₃	5.9

3. Saures Ammoniumdiphosphato-ferriat,

Dieses Salz kann man sowohl in der Hitze als bei gewöhnlicher Temperatur darstellen.

I. In der Hitze bereitete Salze.

a) Wir lösten 3.4 g Eisenoxyd B mit 49.4% Eisen in 20.8 g 85%iger Phosphorsäure, fügten 5.1 g 10%iges Ammoniak hinzu (Fe:PO₄H₃:NH₃ = 1:6:1), verdünnten auf 50 ccm und erhitzten 20 Stunden auf dem Wasserbade.

Blaß rosarotes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop gerade abgeschnittene, sechseckige Pyramiden.

b) Es wurden 35.4 g Eisenoxyd A mit 6.3% Eisen in 55.4 g 85%iger Phosphorsäure gelöst und 1.7 g 10%iges Ammoniak hinzugefügt (Fe:PO₄H₃:NH₃ = 1:12:0.25). Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 100 ccm wurde mindestens 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Der blaßrote Körper bildet unter dem Mikroskop feine lange Nadeln.

Analysen.

a) 1.6348 g Subst.: 55.22 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Na₂S₂O₃. — 0.1478 g Subst.: 0.1115 g Mg₃P₂O₇. — 1.2738 g Subst.: 16.64 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl.

b) 0.6457 g Subst.: 21.34 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.3098 g Subst.: 0.2322 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.8380 g Subst.: 7.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .

II. Bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Salze. Die folgende Tabelle gibt über die Zusammensetzung der Lösungen Aufschluß, aus denen bei mindestens 6 monatlichem Stehen das Salz sich ausscheidet.

Eisenchlorid- lösung mit 10% Fe	85%ige Phos- phorsäure	Ammonium- chlorid	$\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3:\text{NH}_4\text{Cl}$		
g	g	g			
c) 56	35	21.4	1	3	4
d) 56	35	53.5	1	3	10
e) 28	57.7	53.5	1	10	20

Sämtliche Lösungen wurden mit Wasser auf 210 g verdünnt und in lose verschlossenen Erlenmeyerkolben 7 Monate lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich der Körper in blaßroten Krusten abgeschieden. Er wurde mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Salze bilden unter dem Mikroskop vorwiegend gerade abgeschnittene Pyramiden, seltener sechseckige Säulen.

Analysen.

c) 1.2376 g Subst.: 41.66 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 1.6300 g Subst.: 18.0 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .

d) 1. 0.8306 g Subst.: 27.25 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.3016 g Subst.: 0.2254 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 1.7686 g Subst.: 19.76 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .

d) 2. 0.4524 g Subst.: 15.45 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 1.0982 g Subst.: 11.76 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .

e) 1.1232 g Subst.: 37.25 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2676 g Subst.: 0.2031 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 1.4988 g Subst.: 17.2 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .

Ber.:	Fe	18.83%	PO_4	64.07%	NH_3	1.91%
Gef.:	a) Fe	18.87	PO_4	64.36	NH_3	2.22
	b) Fe	18.47	PO_4	63.95	NH_3	1.61
	c) Fe	18.80	PO_4	—	NH_3	1.88
	d) 1. Fe	18.32	PO_4	63.78	NH_3	1.90
	d) 2. Fe	19.07	PO_4	—	NH_3	1.82
	e) Fe	18.54	PO_4	64.8	NH_3	1.95

4. Pyridinsalz der Diphosphatoferrisäure.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung von 17.7 g Eisenoxyd A mit 6.3% Fe in 27.7 g 85%iger Phosphorsäure und 12.6 g Pyridin ($\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3:\text{Pyr} = 1:12:8$) im Laufe von sechs Monaten bei gewöhnlicher Temperatur aus.

Weißes Pulver, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen.

Analysen.

0.9068 g Subst.: 23.73 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2096 g Subst.: 0.1265 g $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. — 1.5152 g Subst.: 41.22 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .¹

0.9604 g Subst.: 25.98 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.3016 g Subst.: 0.1821 g $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. — 1.5726 g Subst.: 42.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .¹

$[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]\text{H}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}(373.0)$.

Ber.:	Fe	14.97%	PO_4	50.96%	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	21.20%
Gef.:	Fe	14.62	PO_4	51.47	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	21.51
	Fe	15.11	PO_4	51.53	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	21.56

5. Natriumtriphosphatoferriat,

Während man das Natriumsalz der Diphosphatoferriisäure wie o. S. 354 angegeben, aus Lösungen von hydratischem Eisenoxyd in Phosphorsäure auf Zusatz von Natriumhydroxyd erhält, scheidet sich aus Lösungen von Eisenchlorid, Phosphorsäure und sekundären Natriumphosphat, bzw. Natriumchlorid, das Natriumtriphosphatoferriat aus.

a) Man löst 53.7 g Dinatriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) in etwa 100 g Wasser, fügt 51.9 g 85%ige Phosphorsäure, 56.0 g Eisenchloridlösung (mit 10% Eisen) hinzu ($\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3:\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O} = 1:4.5:1.5$) und erhitzt mindestens 24 Stunden auf dem Wasserbade. Hierbei scheidet sich das Salz aus.

b) Man erhält das Salz aber auch bei anderen Mengen der Komponenten, z. B. beim Verhältnis 1:11:1 [28 g Eisenchloridlösung, 63.4 g Phosphorsäure (von 85%), 17.9 g $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$].

c) Eine Lösung von 23.4 g Natriumchlorid in 100 g Wasser wird mit 70 g 85%iger Phosphorsäure und mit 56 g Eisenchloridlösung (mit 10% Eisen) ($\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3:\text{NaCl} = 1:6:4$) versetzt und mindestens 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Die Salze werden mit Wasser gründlich gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Natriumtriphosphatoferriat bildet ein ganz schwach blaßrotes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop teils schmale Täfelchen, teils säulenförmige Kristalle.

Analysen.

	Substanz	$\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Substanz	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Substanz	Na_2SO_4
	g	ccm	g	g	g	g
a)	1.0444	26.87	0.4458	0.3818	1.3062	0.2226
	0.5142	13.65	0.4305	0.3692	0.5767	0.1066
b)	0.9136	23.43	0.4442	0.3802	1.1132	0.2060
c)	1.3276	33.40	0.6492	0.5594	1.1472	0.2058

¹ Pyridinbestimmung; s. Z. anorg. Chem. 80 (1913), 428.

Ber.:	Fe	14.43 %	PO ₄	73.68 %	Na	5.94 %
Gef.:	a) Fe	14.38	PO ₄	73.1	Na	5.52
	Fe	14.83	PO ₄	73.2	Na	5.99
	b) Fe	14.32	PO ₄	73.05	Na	6.00
	c) Fe	14.06	PO ₄	73.5	Na	5.82

Wasserverlust des Salzes beim Erhitzen.

2.3722 g Salz.

Temp. in °	Zeit des Erhitzens in Std.	Verflüchtigtes Wasser	
		g	%
120	20	0.0052	0.22
165	36	0.112	4.72
185	24	0.1392	5.86
212	24	0.012	0.51
220	48	0.0202	0.85
1.0190 g Salz.			
175	48	0.0946	9.28
195	20	0.005	0.49

Für 1 Mol. H₂O sind 4.65 % berechnet; diese Menge verflüchtigt sich bei etwa 165°, aber schon bei 175° entweicht ein zweites Mol. H₂O. Bei weiterer Steigerung der Temperatur findet nur ein geringer Wasserverlust statt.

6. Ammoniumsalz der Di- und Triphosphatoferrisäure,

Dieses Salz scheidet sich aus Lösungen, deren Zusammensetzung in der nachfolgenden Tabelle angegeben ist, im Laufe von etwa 6 Monaten aus.

	Eisenoxyd A mit 5.1 % Fe	85 %ige Phos- phorsäure	10 %iges Ammoniak	Fe : PO ₄ H ₃ : NH ₃
	g	g	g	
a)	22	14	0.85	1 : 6 : 0.25
b)	22	14	1.7	1 : 6 : 0.5
c)	22	14	3.4	1 : 6 : 1
	mit 6.3 % Fe			
d)	22	35	1.1	1 : 12 : 0.25
e)	22	35	2.1	1 : 12 : 0.5
f)	22	35	4.25	1 : 12 : 1
g)	22	35	8.50	1 : 12 : 2
h)	22	35	17.0	1 : 12 : 4

Die Lösungen wurden mit Wasser auf 50 g verdünnt und in lose verschlossenen Erlenmeyerkolben sich selbst überlassen, wobei sich die Salze allmählich in harten Krusten abschieden. Diese werden verrieben, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Blaß rosarotes, kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop sehr gut ausgebildete, gerade abgeschnittene, sechsseitige Säulen.

Analysen.

	Substanz	$\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Substanz	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Substanz	$\frac{1}{10}$ -n. HCl
	g	ccm	g	g	g	ccm
a)	1.1914	36.96	0.3292	0.2524	1.8578	21.14
b)	0.8100	24.90	0.3190	0.2468	1.3460	15.44
c)	0.4990	15.40	0.2886	0.2240	1.3880	16.52
d)	0.4796	15.20	0.3088	0.2391	0.5932	7.08
e)	0.7360	22.64	0.1934	0.1501	0.7636	8.94
f)	0.8774	26.66	0.2776	0.2158	1.0866	12.68
g)	1.0598	31.96	0.3104	0.2402	1.1100	13.17
h)	0.6634	20.3	0.2850	0.2204	1.0216	12.7

Ber.:	Fe	17.19 %	PO_4	65.82 %	NH_3	1.97 %
Gef.:	a) Fe	17.33	PO_4	65.43	NH_3	1.94
	b) Fe	17.17	PO_4	66.03	NH_3	1.95
	c) Fe	17.23	PO_4	66.24	NH_3	2.03
	d) Fe	17.70	PO_4	66.08	NH_3	2.03
	e) Fe	17.18	PO_4	66.24	NH_3	1.99
	f) Fe	16.97	PO_4	66.34	NH_3	1.98
	g) Fe	16.84	PO_4	66.04	NH_3	2.02
	h) Fe	17.09	PO_4	66.0	NH_3	2.11

7. Gelbgrünes, basisches Ammoniumsalz,

Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der Lösungen an, aus denen man dieses Salz erhält.

	Eisenchloridlösg. mit 10% Eisen	85%ige Phosphorsäure	Ammoniumchlorid	$\text{Fe} : \text{PO}_4\text{H}_3 : \text{NH}_4\text{Cl}$		
	g	g	g			
a)	56.0	5.8	94.0	1	0.5	17.5
b)	28.0	5.8	94.0	1	1	35
c)	14.0	5.8	94.0	1	2	70

Man löst das Ammoniumchlorid in 300 ccm Wasser, fügt die Eisenchloridlösung und die Phosphorsäure hinzu und erhitzt mindestens 24 Stunden auf dem Wasserbade. In dieser Zeit scheidet sich das Salz aus. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Salz bildet ein gelblich grünliches Pulver, unter dem Mikroskop beiderseits zugespitzte Säulchen. Sehr schwer löslich in Wasser, langsam löslich in verdünnter Salzsäure, sehr schwer löslich in Salpetersäure.

Analysen.

	Substanz	$\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Substanz	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Substanz	$\frac{1}{10}$ -n. HCl
	g	ccm	g	g	g	ccm
a)	0.4556	23.74	0.2666	0.1504	1.1376	30.83
	0.5434	28.53	—	—	1.2162	33.56
b)	0.6920	35.8	0.3116	0.1787	1.0298	26.66
c)	0.6702	34.80	—	—	1.0924	29.53

Ber.:	Fe	28.58 %	PO ₄	48.62 %	NH ₃	4.36 %
Gef.:	a) Fe	29.1	PO ₄	48.14	NH ₃	4.58
	Fe	29.3	PO ₄	—	NH ₃	4.7
	b) Fe	28.9	PO ₄	48.9	NH ₃	4.41
	c) Fe	29.0	PO ₄	—	NH ₃	4.6

B. Alkalifreie Verbindungen.

1. Kristallisiertes Ferriphosphat, $\text{PO}_4\text{Fe} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, vielleicht Ferri-diphosphato-ferriat,
 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]\text{Fe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Wie o. S. 347 angegeben, beobachteten wir die Bildung dieser Verbindung, als wir in der Absicht, ein dem gelbgrünen, basischen Ammoniumsalz (S. 346 u. 360) entsprechendes Kaliumsalz darzustellen, Eisenchloridlösung mit Phosphorsäure und Kaliumchlorid erhitzen. Da sich der so erhaltene Körper als das in der Überschrift genannte Ferriphosphat erwies, also frei von Alkali war, stellten wir ihn in der Folge aus Phosphorsäure und Eisenchloridlösung auch ohne Chlorkaliumzusatz dar. Desgleichen bekommt man ihn aus Ferriacetat und Phosphorsäure.

a) Zur Darstellung des Salzes erhitzt man 5.8 g 85%ige Phosphorsäure mit 28 g Eisenchloridlösung von 10% Eisengehalt und 50 g Wasser ($\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3 = 1:1$) in einem Erlenmeyerkolben mindestens zwei Tage lang auf dem Wasserbade. Der ausgeschiedene Körper wird gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

b) Die chlorkaliumhaltige Lösung, aus der wir den Körper erstmals erhielten, war folgendermaßen zusammengesetzt: 5.8 g 85%ige Phosphorsäure, 28 g Eisenchloridlösung mit 10% Eisen, 37.3 g Kaliumchlorid ($\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3:\text{KCl} = 1:1:10$) und 300 g Wasser. Es wurde ebenfalls zwei Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt.

c) Es gelingt auch, den Körper aus Ferriacetat¹ und Phosphorsäure darzustellen. Man löst 13.2 g Ferriacetat in 50 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, filtriert, fügt 6.9 g 85%ige Phosphorsäure und 150 g Wasser hinzu ($\text{Fe}:\text{PO}_4\text{H}_3 = 1:1$) und erhitzt mindestens zwei Tage lang auf dem Wasserbade. Hierauf wird das ausgeschiedene Salz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Salz bildet ein schwach rosa gefärbtes Pulver, unter dem

¹ $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_{15}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1325); s. *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 250.

Mikroskop äußerst kleine, längliche Täfelchen. Sehr schwer löslich in Wasser, langsam löslich in Salpetersäure, leicht löslich in Salzsäure.

Analysen.

	Substanz g	$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cem	Substanz g	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ g
a)	0.8570	44.1	0.4370	0.2508
	0.8858	45.78	0.3992	0.2282
b)	0.6038	30.53	0.3072	0.1755
	1.3114	67.15	0.4364	0.2466
c)	0.7998	41.47	0.4420	0.2526

$[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{Fe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ (391.83).

Ber.:	Fe	28.51%	PO_4	48.51 %
Gef.:	a) Fe	28.74	PO_4	48.98
	Fe	28.86	PO_4	48.79
	b) Fe	28.27	PO_4	48.76
	Fe	28.60	PO_4	48.23
	c) Fe	28.96	PO_4	48.77

Wasserverlust des Salzes beim Erhitzen.

2.4548 g Salz.

Temperatur in °	Zeit des Erhitzens in Stdn.	Verflüchtigtes Wasser	
		g	%
110	20	0.0242	0.98
180	20	0.4698	19.14
210	20	0.0052	0.21
1.3046 g Salz.			
122	20	0.1502	11.51
150	20	0.0930	7.12
175	20	0.0232	1.78

Das Wasser beginnt bei 110° sich zu verflüchtigen, bei 175—180° entweichen von den 5 Mol. etwa 4.4, der Rest scheint sehr fest gebunden, denn auch bei 210° verflüchtigt er sich nicht.

2. Durch Fällung von Ferrisalzen mit Alkaliphosphaten erhaltene Phosphate.

In der Tabelle auf S. 349 ist bereits angegeben, welche Zusammensetzung die durch verschiedene Alkaliphosphate gefällten Phosphate besitzen.

Die folgende Tabelle enthält die Konzentrationen der betreffenden Lösungen, wobei die Buchstaben denen der Tabelle auf S. 349 entsprechen.

	Eisenchloridlösung mit 10% Eisen g	Alkaliphosphat g	Wasser ccm
a)	28.0	28.8 $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_2$	300
b)	28.0	20.4 PO_4KH_2	100
c)	28.0	17.9 $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	200
d) ¹	28.0	17.9 $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	200
e)	28.0	35.8 $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	300
f) ¹	28.0	35.8 $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	300
g) 13.2 g Ferriacetat, 6.9 g Phosphorsäure (85%ig), 41.0 g Natriumacetat, 150 ccm Wasser.			
h) Ferriphosphat von E. Merck-Darmstadt.			

Analysen.

	Substanz g	$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Substanz g	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ g
a)	0.4016	15.80	0.1142	0.0748
b)	0.9546	36.63	0.4682	0.2528
c)	1.2580	47.4	0.3034	0.1520
d) ¹	0.8046	39.62	0.3086	0.1820
e)	0.9675	40.02	0.2638	0.1590
f) ¹	1.0338	41.86	0.3744	0.2220
g)	0.8456	29.26	0.7188	0.3198
h)	0.5050	21.57	0.3176	0.1860

a) 1.1342 g Substanz: 0.0129 g NH_3 . — b) 1.1151 g Substanz: 0.0108 g K_2SO_4 . — c) 1.1226 g Substanz: 0.1058 g Na_2SO_4 .

Gef.:	a)	Fe	21.97%	PO_4	55.90%	NH_3	1.14%
	b)	Fe	21.43	PO_4	46.08	K	0.43%
	c)	Fe	21.06	PO_4	42.76		
	d)	Fe	27.50	PO_4	50.33		
	e)	Fe	23.10	PO_4	51.44	Na	3.05%
	f)	Fe	22.61	PO_4	50.60		
	g)	Fe	19.33	PO_4	37.97		
	h)	Fe	23.85	PO_4	49.98		

II. Über Alkalisalze von Sulfatoferrisäuren (vgl. S. 349ff.).

1. Ammoniumdisulfatoferriat.

Man löst $\frac{3}{100}$ Mole oder $\frac{4}{100}$ Mole Eisenammoniumalaun (14.5 bzw. 19.3 g) in 100 ccm Wasser, fügt $\frac{5}{100}$ Mole Schwefelsäure hinzu und erhitzt 24 Stunden lang auf dem Wasserbade; hierbei scheidet sich das Salz aus. Man gießt die Mutterlauge ab, wäscht auf der Nutsche mit eiskaltem Wasser gut aus und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Weißliches Pulver, unter dem Mikroskop schlecht begrenzte, zuweilen unregelmäßig sechseitige Täfelchen. Über das Verhalten des Salzes gegen Wasser siehe oben S. 351.

¹ Diese Phosphate wurden 24 Stunden auf dem Wasserbade in der Fällungsflüssigkeit erhitzt.

Analysen.						
Subst.	$\frac{1}{10}$ -norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3	Subst.	BaSO_4	Subst.	$\frac{1}{10}$ -norm. HCl
g	ccm	g	g	g	g	ccm
1.0810	39.92	—	0.3238	0.5648	2.0846	77.96
0.7096	26.26	—	—	—	—	—
0.4750	—	0.1406	—	—	—	—
0.4622	—	0.1362	—	—	—	—
0.6954	25.97	—	0.3106	0.5450	1.4148	53.76

Ber.:	Fe 21.00%	SO_4 72.22%	NH_3 6.40%
Gef.:	Fe 20.63	SO_4 71.78	NH_3 6.37
	Fe 20.67	—	—
	Fe 20.70	—	—
	Fe 20.61	—	—
	Fe 20.86	SO_4 72.21	NH_3 6.47

Wasserverlust des Eisenammoniumalauns im Vakuum über Schwefelsäure.

1.1018 g verloren im Laufe von 4 Monaten 0.4208 g H_2O = 38.2% = 10.2 Mol. (siehe oben S. 351).

2. Kaliumdisulfatoferriat,

Man löst $\frac{1}{100}$ Mol Ferrisulfat¹ (5.5 g) in 25 ccm Wasser, fügt eine Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol Kaliumsulfat in 25 ccm Wasser und außerdem $\frac{2}{100}$ bis $\frac{16}{100}$ Mole Schwefelsäure hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis etwa die Hälfte des Wassers sich verflüchtigt hat. Dann erhitzt man unter Erhaltung dieses Volumens noch weitere 24 Stunden. Von dem abgeschiedenen Salze gießt man die Mutterlauge ab, befreit es durch Aufstreichen auf Ton von dem größten Teil der Mutterlauge, wäscht schließlich mit eiskaltem Wasser und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Weißes Pulver, unter dem Mikroskop kurze Stäbchen, häufig aggregiert.

Analysen.					
Subst.	Fe_2O_3	Subst.	BaSO_4	Subst.	K_2SO_4
g	g	g	g	g	g
a) 1.3660	0.3548	0.6282	0.9374	1.3660	0.3924
0.6282	0.1608	—	—	—	—
b) 0.8396	0.2124	0.2208	0.3422	0.8396	0.2398
0.3398	0.0874	—	—	—	—
c) 0.3936	0.0994	0.3058	0.4640	1.0640	0.3014

Ber.:	Fe 18.31%	SO_4 62.98%	K 12.82%
Gef.:	a) Fe 18.16	SO_4 62.72	K 12.89
	Fe 17.91	—	—
	b) Fe 17.70	SO_4 63.8	K 12.82
	Fe 17.99	—	—
	c) Fe 17.66	SO_4 62.4	K 12.71

¹ Das von uns benutzte Ferrisulfat enthielt 20.3% Eisen, was einem Molekulargewicht des Ferrisulfats von 550 entspricht.

Salz a war mit $\frac{2}{100}$ Molen, Salz b mit $\frac{4}{100}$ Molen, Salz c mit $\frac{16}{100}$ Molen Schwefelsäure hergestellt.

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°.

	ν	μ
Kaliumdisulfatoferriat	129.8	182
Eisenammoniumalaun	117.1	172

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit nicht zu.

3. Pyridinsalz,

Man löst $\frac{2}{100}$ Mole Ferrisulfat in 100 ccm Wasser, fügt $\frac{2}{10}$ Mole Schwefelsäure und $\frac{1}{10}$ Mol Pyridin hinzu, erhitzt bis etwa die Hälfte des Wassers verdampft ist und läßt dann noch weitere 24 Stunden auf dem Wasserbade stehen. Die Isolierung des Salzes geschieht wie beim Kaliumsalz beschrieben wurde.

Kristallinisches, blaßgelbliches Pulver, unter dem Mikroskop rechtwinklige Tafeln.

Analyse.

0.7394 g Subst.: 0.1641 g Fe_2O_3 . — 0.3718 g Subst.: 0.0818 g Fe_2O_3 . — 0.3718 g Subst.: 0.4746 g BaSO_4 . — 0.9782 g Subst.: 26.67 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. HCl .¹

Ber.:	Fe	15.34%	SO_4	52.77%	Pyr	21.71%
Gef.:	Fe	15.52	SO_4	52.53	Pyr	21.55
	Fe	15.39				

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°.

ν	μ
120.8	180.4

Die Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit nicht zu.

4. Trinatriumtrisulfato-ferriat.

Man löst $\frac{1}{100}$ Mol Ferrisulfat in 50 ccm Wasser, fügt eine Lösung von $\frac{3}{100}$ bis $\frac{5}{100}$ Molen Natriumsulfat in 50 ccm Wasser hinzu und sodann $\frac{3}{100}$ Mole Schwefelsäure. Weiter verfährt man wie bei den vorher beschriebenen Salzen.

Weißes kristallinisches Pulver, in tieferen Schichten deutlich grünlich, unter dem Mikroskop sehr lange, flache Prismen.

Analysen.

a) Mit $\frac{3}{100}$ Molen Natriumsulfat. 0.7180 g Subst.: 0.1246 g Fe_2O_3 . — 0.3592 g Subst.: 0.0600 Fe_2O_3 . — 0.3592 g Subst.: 0.5392 g BaSO_4 . — 0.7180 g Subst.: 0.3198 g Na_2SO_4 .

¹ Pyridinbestimmung; vgl. *Z. anorg. Chem.* 80 (1913), 428.

b) Mit $\frac{5}{100}$ Molen Natriumsulfat. 1.1386 g Subst.: 0.1870 g Fe_2O_3 . — 0.4478 g Subst.: 0.0738 g Fe_2O_3 . — 0.3418 g Subst.: 0.0566 g Fe_2O_3 . — 0.3794 g Subst.: 0.5722 g BaSO_4 . — 0.3418 g Subst.: 0.5102 g BaSO_4 . — 1.1386 g Subst.: 0.5184 g Na_2SO_4 .

Ber.:	Fe	11.96 %	SO_4	61.70 %	Na	14.77 %
Gef.:	a) Fe	12.14	SO_4	61.78	Na	14.42
	Fe	11.68	—	—	—	—
	b) Fe	11.49	SO_4	62.02	Na	14.74
	Fe	11.53	SO_4	61.43	—	—
	Fe	11.58	—	—	—	—

5. Disulfatoferrrisäure.

Diese von RECOURA (siehe S. 351) zuerst dargestellte Säure erhält man auch leicht auf folgende Weise.

Man löst $\frac{2}{100}$ Mole Ferrisulfat in 100 ccm Wasser, fügt $\frac{3}{10}$ Mole Schwefelsäure hinzu, verdampft etwa auf die Hälfte und erhitzt dann noch weitere 24 Stunden auf dem Wasserbade unter Erhaltung des Volumens. Nach dem Abgießen der Mutterlauge und Aufstreichen auf Ton wäscht man die Säure auf der Nutsche mit Alkohol gut aus.

Weißliches, blättrig kristallinisches Pulver, unter dem Mikroskop dünne Tafeln von rhombischem Umriß.

Analysen.

Substanz	Fe_2O_3	Substanz	BaSO_4
g	g	g	g
0.8298	0.2028	0.2768	0.4020
0.7970	0.2007	—	—
0.4104	0.1015	—	—
1.0364	0.2612	0.4360	0.6410

Ber.:	Fe	17.40 %	SO_4	59.85 %
Gef.:	Fe	17.10	SO_4	59.77
	Fe	17.62	—	—
	Fe	17.30	—	—
	Fe	17.63	SO_4	60.5

III. Über das Natriumsalz einer Ferriperchloratosäure und über Ferriperchlorat.

1. Natriumtetraperchlorato-ferriat. (Vgl. S. 353.)

Man erhält dieses Salz aus Lösungen, welche die Komponenten in berechneter Menge enthalten. Wir lösten z. B. 4.1 g Ferrioxyd B mit 40.9 % Eisen (S. 354) auf dem Wasserbade in 46 g 20 % iger Überchlorsäure und fügten eine Lösung von 3.7 g Natriumperchlorat

in möglichst wenig Wasser hinzu ($\text{Fe}:\text{ClO}_4\text{H}:\text{NaClO}_4 = 1:3:1$), filtrierten durch Asbest und ließen im Vakuum über Schwefelsäure auskristallisieren. Man beseitigt den größten Teil der Mutterlauge von den sehr hygroskopischen Kristallen, indem man sie auf Ton über Schwefelsäure legt. Dann werden die Kristalle mit Filtrierpapier abgetupft und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Eigenschaften des Salzes siehe oben S. 353.

Analyse.

0.9930 g Subst.: 0.1354 g Fe_2O_3 . — 0.7094 g Subst.: 0.6878 g AgCl .¹ —
0.9930 g Subst.: 0.1218 g Na_2SO_4 .

$[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_4]\text{Na} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (584.8.)

Ber.:	Fe	9.55 %	ClO_4	68.03 %	Na	3.93 %
Gef.:	Fe	9.53	ClO_4	67.27	Na	3.97

Molekulare Leitfähigkeit bei 0°.

ν	μ
121.2	305.1

2. Ferriperchlorat,

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$.

Es wurden 4.1 g Ferrioxyd *B* mit 40.6 % Eisen (S. 354) in 75 g 20 % iger Überchlorsäure ($\text{Fe}:\text{ClO}_4\text{H} = 1:5$) in der Hitze gelöst, worauf die Lösung durch Asbest filtriert und bis zur beginnenden Abscheidung von Kristallen auf dem Wasserbade konzentriert wurde. Man fügt dann soviel Wasser hinzu, daß sich die Kristalle gerade wieder lösen und läßt im Vakuum über Schwefelsäure auskristallisieren. Die sehr hygroskopischen Kristalle werden wie die des Natriumtetraperchlorato-ferrisäure isoliert. Die Eigenschaften des Salzes siehe oben S. 353.

Analyse.

0.9222 g Subst.: 0.1554 g Fe_2O_3 . — 0.7306 g Subst.: 0.6844 g AgCl .

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$. (462.35.)

Ber.:	Fe	12.08 %	ClO_4	64.53 %
Gef.:	Fe	11.79	ClO_4	65.00

¹ Zur Bestimmung der Überchlorsäure wurden die Salze mit überschüssigem, wasserfreiem Natriumcarbonat in einem bedeckten Platintiegel äußerst langsam erhitzt.

Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 25. Oktober 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Oktober 1913.