



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Eisen

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Silberchromat. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich und eignet sich zum Nachweis der geringsten Spuren von Chrom. Tuch, das mit Chromsalzen gebeizt ist, kann, wie oben geschildert, auf Chrom geprüft werden. Es genügt dazu die Asche eines 5 cm langen Fadens.

Eisen Fe. At.-Gew. = 55.84.

Ordnungszahl 26; Dichte 7.88; Atomvolumen 7.10;
Schmelzpunkt ca. 1520° C; Wertigkeit 2, 3 und 6;
Normalpotentiale: $\text{Fe} | \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} = -0.43$; $\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} | \text{Fe}^{\cdot\cdot} = 0.75$.

Vorkommen. Das gediegene Eisen findet sich nur ver einzelt auf der Erde. In manchen Basalten ist es in äußerst feiner Verteilung beobachtet worden. Ferner findet sich das Eisen auf der grönlandischen Insel Disco in Klumpen von mehreren hundert Zentnern in Begleitung von Ni, Co, C, S und P; ebenso in Meteoriten.

Die wichtigsten Eisenerze sind die Oxyde und das Sulfid.

Zu erwähnen sind: Hämatit (Fe_2O_3), rhomboedrisch, isomorph dem Korund; Magnetit (Fe_3O_4), regulär, isomorph dem Spinell; Goethit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), rhombisch, isomorph dem Diaspor und Manganit; Limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); Raseneisenerz ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), das zur Reinigung des Leuchtgases Verwendung findet. Ferner Siderit (FeCO_3) rhomboedr., isomorph dem Calcit etc.; dann Pyrit (FeS_2), regulär, und Markasit (FeS_2), rhombisch; das Eisendisulfid ist also dimorph, Vivianit [$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] monoklin.

Ein seltenes Vorkommen des Eisens ist der Oxalit $2\text{FeC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, der neben Gips in der Braunkohle bei Kolosoruk in Böhmen vorkommt.

Außerdem trifft man das Eisen als Bestandteil vieler Silikate. In den Eisensäuerlingen oder Stahlquellen findet es sich meistens als Bikarbonat gelöst.

Einige wichtige Eisenquellen.

1000 g Wasser enthalten g Eisen

Tarasp-Schuls (Bonifacius)	0.009	Steben in Bayern . . .	0.022
Spaa in Belgien . . .	0.014	Griesbach in Baden . .	0.027
St. Moritz (Funtauna Sur- punt)	0.018	Pyrmont (Waldeck) . .	0.027
		Schwalbach im Taunus .	0.029

Als Sulfat findet sich das Eisen in den fast kohlensäurefreien Wässern von Levico (mit 1.301 g Eisen %) und Roncegno (mit 0.897 g Eisen %). Auch in der organischen Natur kommt das Eisen sehr häufig vor, so in vielen Obstarten; auch in dem roten Farbstoff des Blutes, dem Hämoglobin, als wesentlicher Bestandteil.

Das metallische Eisen des Handels ist stets verunreinigt durch Eisenkarbid, Eisensulfid, Eisenphosphid, Eisensilicid, ähnliche Manganverbindungen und Graphit etc.

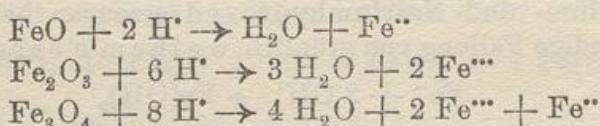
Beim Lösen des käuflichen Eisens in Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) wird Wasserstoff nebst kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen, Schwefelwasserstoff, Phosphor- und Siliciumwasserstoff entwickelt, welch letztere dem Gase einen üblichen Geruch verleihen; es hinterbleibt fast immer ein unlöslicher Rückstand, welcher größtenteils aus Kohlenstoff besteht.

Das Eisen geht dabei als zweiwertiges Kation in Lösung und läßt sich leicht zu dreiwertigem Kation oxydieren. Es bildet die folgenden Oxyde:

Eisenoxydul	Eisenoxyd	Eisenoxyd-
Ferrooxyd	Ferrioxyd	oxydul
FeO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄

Durch anodische Oxydation in stark alkalischer Lösung werden Ferrate von der allgemeinen Formel R₂FeO₄ gebildet, in welchen wir sechswertig positives Eisen anzunehmen haben, welches mit Sauerstoff das zweiwertig negative komplexe Anion FeO₄²⁻ bildet. Von Wasser werden die Ferrate indessen leicht zersetzt unter Abgabe von Sauerstoff und Bildung von Eisenhydroxyd.

Durch Lösen der Oxyde in Säuren entstehen die entsprechenden Eisensalze:



Wenn Ferroion in Ferriion übergeht, gibt es ein Valenzelektron ab und vermindert dementsprechend auch seinen Durchmesser. Dadurch wird die Affinität des Ions so weit verändert, daß eine Reihe typischer Ferriionenreaktionen resultieren, die wir gesondert von den Ferroreaktionen besprechen wollen.

A. Ferrosalze.

Bei Zimmertemperatur kristallisieren die Ferrosalze meist wasserhaltig und dann mit grüner Farbe. Eine verdünnte Lösung von Ferroion ist farblos oder höchstens ganz schwach grün gefärbt.

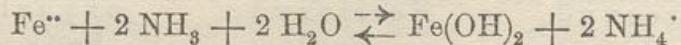
Saure Ferrosalzlösungen sind an der Luft ziemlich beständig. Neutral oder alkalisch gemacht, nehmen sie dagegen begierig den Sauerstoff der Luft auf und gehen rasch in Ferrisalz über.

Aus neutralen Ferrosalzlösungen läßt sich das Eisen leicht elektrolytisch fällen. Zweiwertige Kationen, welche so leicht reduzierbar sind, bilden allgemein ein beständiges Sulfid, welches schwerer löslich ist als das entsprechende Hydroxyd. Das ist auch beim Eisen der Fall.

Anderseits wird reines Eisen, da es unedler als Wasserstoff ist, von allen Säuren leicht gelöst, so auch bereits von Kohlensäure. In luftfreiem kohlensäurehaltigen Wasser entwickelt blankes reines Eisen nach einigen Stunden meßbare Mengen von Wasserstoffgas.

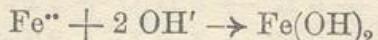
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak erzeugt in neutralen Lösungen eine unvollständige Fällung von grünlich weißem Hydroxyd:



also ganz ähnlich wie bei Magnesium (vgl. S. 81). Die Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ beträgt bei Zimmertemperatur $1 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$. Daher erzeugt Ammoniak in Ferrosalzlösungen, welche genügend Ammoniak-salz enthalten, bei Luftabschluß keine Fällung. An der Luft aber entsteht eine rasch zunehmende Trübung, die anfangs grünlich ist, dann fast schwarz und endlich braun wird, weil die in der Lösung befindliche sehr geringe Menge Ferrohydroxyd durch Luftsauerstoff zunächst in das unlösliche, fast schwarze Ferroferrihydroxyd und schließlich in braunes Ferrihydroxyd verwandelt wird.

2. Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugen bei Luftabschluß eine vollständige Fällung von grünlich weißem Ferrohydroxyd:



das sich an der Luft rasch zu Ferrihydroxyd oxydiert.

3. Schwefelwasserstoff erzeugt in sauren Ferrosalzlösungen keine Fällung.

Wird dagegen die Acidität der Lösung durch Zusatz von Alkali-acetat in der Nähe des Neutralpunktes gehalten (H^+ nicht über 10^{-5}), so erzeugt Schwefelwasserstoff eine nahezu vollständige Fällung von Ferrosulfid. Die Abhängigkeit der Fällung von der Acidität der Lösung ergibt sich leicht wie folgt:

Bezeichnet man mit L das Löslichkeitsprodukt des Schwefeleisens und mit K die Gleichgewichtskonstante des Schwefelwasserstoffes, so bestehen nach S. 20 und 32 die Beziehungen:

$$(\text{Fe}^{++})(\text{S}^{\prime\prime}) = L = 1 \cdot 2 \cdot 10^{-17}$$

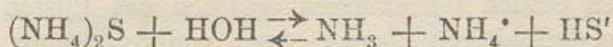
$$\frac{(\text{H}^+)^2(\text{S}^{\prime\prime})}{(\text{H}_2\text{S})} = K = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-22}$$

Durch Eliminieren von (S'') erhält man

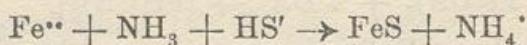
$$(Fe^{++}) = \frac{L(H^+)^2}{K(H_2S)} = \frac{(H^+)^2}{(H_2S)} \cdot 10^5$$

Das heißt, die in der Lösung herrschende Konzentration der Ferroionen, mit anderen Worten, das gelöste Ferrosulfid, ist proportional dem Quadrat der herrschenden Acidität und umgekehrt proportional zur Konzentration des gelösten Schwefelwasserstoffes.

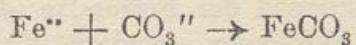
4. Schwefelammonium ist in wässriger Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten:



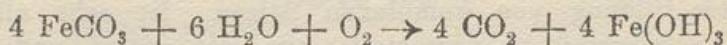
und wirkt daher in der wässrigen Lösung wie HS-Ion in einem Milieu von $(OH^-) = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$ oder $(H^+) = 0 \cdot 6 \cdot 10^{-9}$, sofern Ammoniak und NH_4^+ -Ion in gleichen Mengen vorhanden sind.¹⁾ Schwefelammonium fällt daher Ferroion vollständig als schwarzes Ferrosulfid, leicht löslich in Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. An feuchter Luft wird es bald braun, indem es unter Abscheidung von Schwefel in basisches Ferrisulfat übergeht.



5. Alkalikarbonate fallen weißes Karbonat:

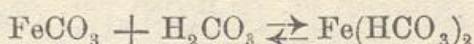


das an der Luft rasch grün, dann braun wird:

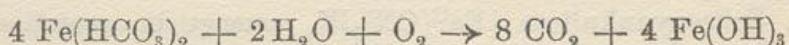


indem es unter Abspaltung von Kohlensäure in Ferrihydroxyd übergeht.

Das Ferrokarbonat ist in Kohlensäure löslich unter Bildung von Ferrihydrokarbonat:



einer Verbindung, die fast in allen Eisensäuerlingen vorkommt; sie wird aber wie das Karbonat durch Luftsauerstoff unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt:

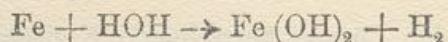


Daher kommt es, daß alle Eisensäuerlinge dort, wo sie mit der Luft in Kontakt kommen, einen braunen Absatz von Ferrihydroxyd ausscheiden und daher auch die oft beobachtete Trübung der zum Versand gefaßten Eisenwässer. Um eine Ausscheidung von Ferri-

¹⁾ Vgl. S. 13.

hydroxyd in den Flaschen zu verhindern, muß das Wasser so eingefüllt und verkorkt sein, daß keine Spur von Luft hineingelangt.

Da Eisen unedler als Wasserstoff ist, kann es schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzen nach der Gleichung:

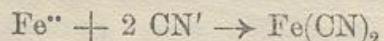


ein Vorgang, der mit Eisenpulver recht rasch von statthen geht. Die Reaktion kann wesentlich beschleunigt werden, wenn außerdem der Luftsauerstoff Zutritt hat und das gelöste Ferroeisen als Ferrihydrat ausfällt:

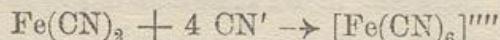


Die obigen beiden Gleichungen erklären das Rosten des Eisens in reinem sauerstoffhaltigen Wasser. Auch von verdünnter Natronlauge wird das Eisen unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Es kann daher auch in alkalischer Lösung bei Zutritt von Sauerstoff rosten, nicht nur in saurer Lösung.

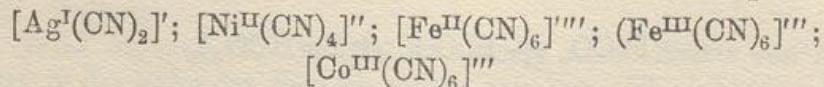
6. Cyankalium erzeugt gelbbraunes Ferrocyanid:



löslich im Überschuß unter Bildung von komplexem Ferrocyanion:

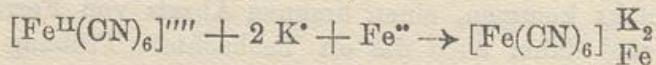


Das entstandene Kaliumferrocyanid, welches schön kristallisiert, ist kein Ferrosalz, sondern ein Kaliumsalz. Es gibt keine der vorerwähnten Reaktionen der Ferrosalze, die wässrige Lösung enthält daher keine Ferroionen, sondern Kalium- und $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Ionen. Die Erscheinung, daß Metallcyanide sich in Alkalicyanid lösen unter Bildung von komplexen Salzen, ist sehr allgemein. Es sind vorwiegend Schwermetalle aus der ersten und zweiten Gruppe und den Triaden der achten Gruppe des periodischen Systems, welche zur Bildung von komplexen, löslichen Cyaniden befähigt sind. Für die Analyse besonders wichtig sind die folgenden Komplexionen:



Von den letzten drei derselben lassen sich auch die freien Säuren darstellen. Ferro- und Ferricyanion sind nun typische Reagentien für die Kationen des Eisens.

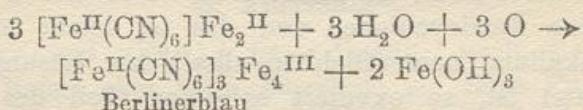
7. Ferrocyanalkalium $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ erzeugt in neutralen oder sauren Ferrosalzlösungen bei völligem Luftabschluß eine weiße Fällung von Ferrokaliumferrocyanid:¹⁾



¹⁾ Vgl. E. Müller und W. D. Treadwell, Journ. f. pr. Ch. [2] 80 (1909), S. 170.

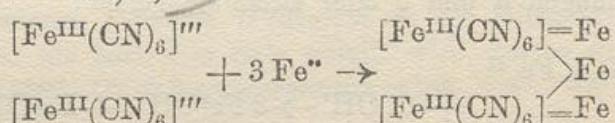
Mit einem großen Überschuß von Ferroion geht mehr davon in den Niederschlag, ohne daß jedoch ein vollständiger Ersatz des Alkalis erzielt wird. Allgemein geht der Ersatz des Alkalis in Alkali-ferrocyanid durch Schwermetallionen um so weiter, je mehr das Alkaliion hydratisiert ist. In Lithiumferrocyanid ist somit das Alkali am leichtesten, in Cäsiumferrocyanid am schwersten durch Ferroion zu ersetzen. Wasserstoffion scheint ähnlich leicht wie Lithiumion ersetzbar. So bildet Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ferrosalzen eine weiße Fällung von Ferroferrocyanid, dem nur geringe Mengen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ beigemengt sind.

Obgleich obige Fällungen weiß sind, erhält man sie fast immer hellblau, weil sie an der Luft sofort oxydiert werden unter Bildung von Ferrisalzen der Ferrocyanwasserstoffssäure, z. B.:

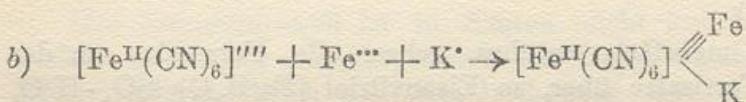
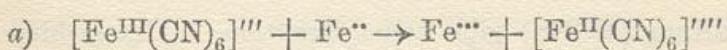


Auch das weiße Ferrokaliumferrocyanid bläut sich an der Luft rasch infolge der Oxydation.

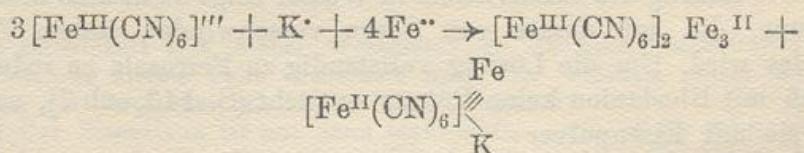
8. Ferricyankalium $[Fe(CN)_6]^{3-}K_3$ erzeugt in neutralen oder sauren Ferrosalzlösungen eine dunkelblaue Fällung, bestehend aus einer Mischung von Ferroferricyanid und Ferrikaliumferrocyanid (Turnbulls Blau):¹⁾



Da aber das Ferricyankalium ein Oxydationsmittel ist, so erhält man das Ferroferricyanid niemals rein, sondern stets vermischt mit Ferrikaliumferrocyanid:

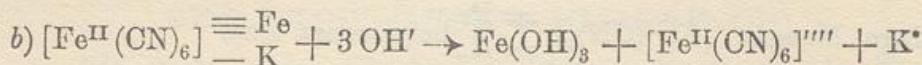
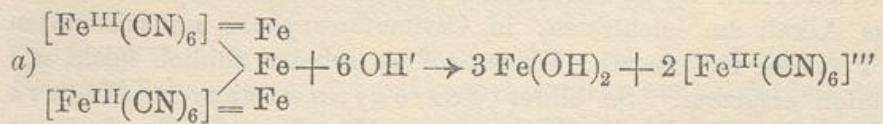


In Summa hat man:

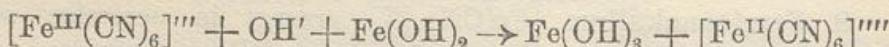


¹⁾ Vgl. Erich Müller, Journ. f. prakt. Ch. 1911 [N. F.], Bd. 84, S. 353.

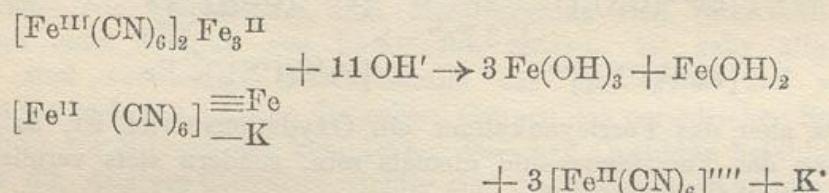
Turnbulls Blau ist in Säuren unlöslich, verhält sich Kali- und Natronlauge gegenüber wie ein Gemisch anderer Ferro- und Ferrisalze, indem zuerst Ferro- und Ferrihydroxyd und die Alkalosalze der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure gebildet werden:



Filtriert man den Niederschlag von Ferro- und Ferrihydroxyd ab und prüft das Filtrat, so findet man darin nur Ferrocyanionen, keine Spur von Ferricyanionen und das ist leicht erklärlich. Da das Ferricyankalium, namentlich in alkalischer Lösung, ein starkes Oxydationsmittel ist, so oxydiert es einen Teil des entstandenen Ferrohydroxyds zu Ferrihydroxyd, indem es selbst zu Ferrocyankalium reduziert wird:



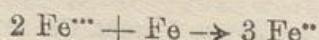
daher reagiert Kali- oder Natronlauge auf Turnbulls Blau im Sinne beider Gleichungen *a* und *b* oder zusammengefaßt:



9. Rhodankalium (KONS) gibt keine Reaktion. (Unterschied von Ferrisalzen.)

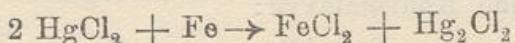
Wie schon mehrfach erwähnt, gehen alle Ferrosalze an der Luft leicht in Ferrisalze über, so Eisenvitriol $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, allmählich in braunes basisches Ferrisulfat.

Die Lösung des Eisenvitriols in Wasser zeigt dann eine bräunliche Trübung, die auf Zusatz von Säure verschwindet, indem Ferriion gebildet wird. Um die Lösung vollständig zu Ferrosalz zu reduzieren, so daß mit Rhodanion keine Rötung entsteht (S. 143, sub 7), schüttelt man sie mit Eisenpulver:



Nachweis von Ferrooxyd neben metallischem Eisen.

Man behandelt das Gemisch mit einer neutralen Lösung von Mercurichlorid in reichlichem Überschuß im Wasserbade, wobei nur das metallische Eisen in lösliches Ferrochlorid verwandelt wird:



Man filtriert und prüft das Filtrat mit Ferricyankalium; eine Fällung von Turnbulls Blau zeigt metallisches Eisen an.

Hierauf wäscht man den Rückstand mit kaltem Wasser, bis alles Ferrochlorid entfernt ist, übergießt ihn dann mit verdünnter Salzsäure¹⁾ und versetzt das Filtrat mit Ferricyankalium; eine abermalige Fällung von Turnbulls Blau zeigt nun Ferrooxyd an.

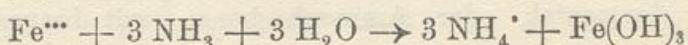
B. Ferrisalze.

Das Ferrioxyd (Fe_2O_3) ist rotbraun, nach starkem Glühen grauschwarz, liefert aber beim Zerreiben ein rotes Pulver.

Die Ferrisalze sind im kristallisierten Zustande meist gelb oder braun, das Ferrichlorid des Handels ($\text{FeCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$) ist orange, der Eisenammoniumalaun ist blaßviolett.²⁾ In wässriger Lösung sind die Ferrisalze gelbbraun, die Lösung reagiert sauer (Hydrolyse). Verdünnung und Erwärmung begünstigen die Hydrolyse, daher scheiden alle stark verdünnten Ferrisalzlösungen beim Kochen basisches Salz aus. Bei den Ferrisalzen der schwachen Säuren geht die Hydrolyse in der Hitze oft so weit, daß alles Ferriion als basisches Salz gefällt wird, sofern die Acidität der Lösung auf etwa 10^{-5} heruntergesetzt wird.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak fällt braunes, gallertartiges Ferrhydroxyd, unlöslich im Überschuß:



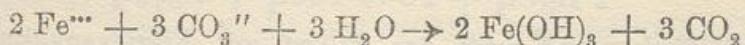
Das Eisenhydroxyd ist in Säuren leicht löslich. Beim Glühen verliert es Wasser und geht über in das Oxyd, welches in verdünnten Säuren schwer löslich ist. Am leichtesten läßt es sich in Lösung bringen durch längeres Behandeln mit konzentrierter Salzsäure, bei mäßiger Wärme.

¹⁾ Entwickelt sich hiebei Wasserstoff, so ist noch metallisches Eisen vorhanden. In diesem Falle wiederholt man den Versuch, indem man die Digestion des Gemisches mit HgCl_2 länger fortsetzt.

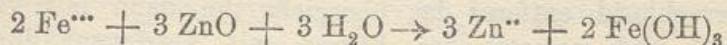
²⁾ Der Eisenalaun ist nur dann blaßviolett, wenn er aus schwefelsäurehaltiger Lösung in der Kälte kristallisiert, aus warmer säurefreier Lösung scheidet er sich mit brauner Farbe aus, weil er mit mehr oder weniger basischem Salz verunreinigt ist.

2. Kalium- und Natriumhydroxyd fallen ebenfalls Ferrihydroxyd, unlöslich im Überschuss.

3. Natriumkarbonat erzeugt eine braune Fällung von basischem Karbonat, das bei Siedehitze vollständig hydrolytisch zersetzt wird in Hydroxyd und Kohlendioxyd:

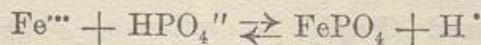


4. Zinkoxyd und Quecksilberoxyd fällen ebenfalls das Eisen als Ferrihydroxyd:

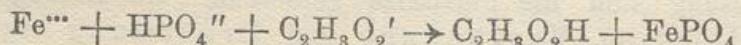


Von dieser Reaktion macht man in der quantitativen Analyse weitgehenden Gebrauch.

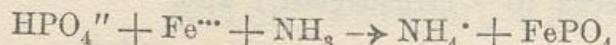
5. Natriumphosphat fällt gelblichweißes Ferriphosphat



Das Ferriphosphat ist in Essigsäure unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Die Fällung des Eisens mit Natriumphosphat ist daher nur vollständig bei Anwendung eines Überschusses des Fällungsmittels oder auf Zusatz von Alkaliacetat:



Nach letzterer Methode wird alles Ferri- und Phosphation gefällt. Außer durch Zusatz von Alkaliacetat kann man das Eisen durch Dinatriumphosphat quantitativ aus einer Lösung abscheiden, wenn man die Lösung mit Ammoniak neutral hält:



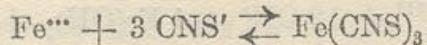
Wird aber überschüssiges Ammoniak und Natriumphosphat dem Ferrisalz zugesetzt, so ist die Fällung des Eisens unvollständig, weil das Ferriphosphat im Überschuss von Natriumphosphat, bei Gegenwart von Ammoniak oder Ammonkarbonat, mit brauner Farbe löslich ist.

Durch Ammoniak wird das Ferriphosphat in braunes, basisches Phosphat, durch Kalilauge fast ganz in Ferrihydroxyd und Kaliumphosphat verwandelt, durch Schmelzen aber mit ätzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten vollständig zersetzt.

6. Alkaliacetate erzeugen in kalter, neutraler Lösung eine dunkelbraune Färbung, herrührend von einem Triferri-hexaacetatkomplex, der als einwertig positives Anion auftritt: $[\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]^{\text{I}^+}$; beim Kochen der verdünnten Lösung tritt weitgehende Hydrolyse ein. Das Eisen fällt dabei quantitativ als basisches Acetat in braunen Flocken aus.

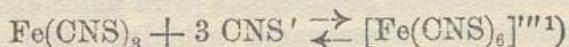
Bei Anwesenheit von organischen Oxysäuren (wie Weinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure usw.) und von mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glyzerin, Erythrit, Mannit, Zuckerarten) entstehen beständige Komplexsalze, die auch beim Kochen und Zusatz von Alkali keine Fällung des Eisens ergeben. Von einem Tartration wird hierbei ein Ferriion gebunden.

7. Rhodankalium (KCNS) erzeugt in Ferrisalzlösungen eine blutrote Färbung:



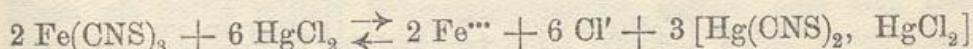
die durch einen Überschuß von Rhodanion verstärkt wird. Beim Schütteln mit Äther geht das $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ mit derselben roten Farbe, die es in Wasser besitzt, in den Äther über. Die Verteilung erfolgt etwa im Konzentrationsverhältnis 7 : 1 zwischen Äther und Wasser.

In starker Rhodankaliumlösung findet eine weitere Komplexbildung statt nach der Gleichung:



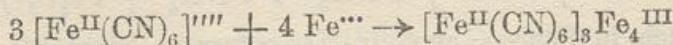
ganz analog dem Ferricyankalium: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$. Das komplexe Salz ist in Äther unlöslich. Es röhrt daher die rote Färbung von der Bildung des $\text{Fe}(\text{CNS})_6$ her.

Diese Reaktion ist äußerst empfindlich, jedoch nicht immer zuverlässig. Enthält die Lösung viel Alkaliacetat, so ist die Färbung nicht zu erkennen. Auch bei Anwesenheit organischer Oxyverbindungen, wie Tartration usw., tritt die Reaktion in neutrale Lösung nicht auf, weil diese dann zu wenig Ferriionen enthält. Wohl aber beim Ansäuren mit Salzsäure. Bei Anwesenheit von Mercurichlorid verschwindet die rote Farbe ganz, indem das Mercurichlorid sich mit dem Ferrirhodanid umsetzt unter Bildung eines farblosen löslichen Quecksilberdoppelsalzes, in welchem das Rhodan wie das Chlor nicht ionogen gebunden ist:



Ebenso wird die rote Farbe des Ferrirhodanids durch salpetrige Säure zerstört; auch bei Gegenwart von Phosphorsäure und Fluorion in genügender Menge, in letzterem Falle wegen der Bildung des komplexen Eisenkryolithions $\text{FeF}_6^{''''}$, bleibt sie aus.

8. Ferrocyanakalium $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4]$ erzeugt in neutralen oder sauren Ferrisalzlösungen eine intensiv blaue Fällung von Berlinerblau:

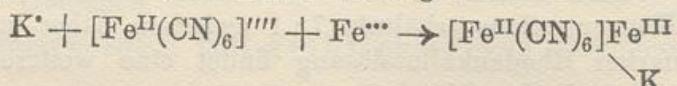


¹⁾ $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]\text{K}_3 + 4 \text{ H}_2\text{O}$. Vgl. Rosenheim, Zeitschr. für anorg. Ch. (1901), Bd. XXVII, 298.

Das Berlinerblau, das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Oxalsäure mit blauer Farbe (blaue Tinte). In konzentrierter Salzsäure ist es ebenfalls löslich, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Das Berlinerblau, als Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, verhält sich wie andere Ferrisalze gegen Alkalihydroxyde; es bildet Ferrihydroxyd und das Alkalosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure:

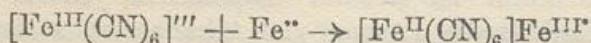


Außer dem unlöslichen Berlinerblau existiert noch ein lösliches Berlinerblau, das erhalten wird, indem man Ferrisalz zu überschüssigem Ferrocyankalium hinzufügt:

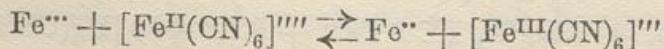


Neben dem normalen Berlinerblau wird unter diesen Umständen reichlich alkalihaltiges Eisencyanid gebildet. Die Ionisation des Alkalis im Niederschlag bedingt dann eine positive Aufladung des letzteren, die zur kolloidalen Zerteilung ausreicht.

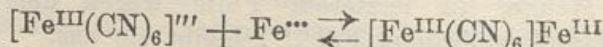
Dasselbe Salz wird ebenfalls erhalten, wenn man ein Ferrosalz zu überschüssigem Ferricyankalium setzt:



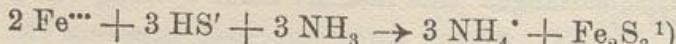
Dieser Körper ist in Wasser kolloidal gelöst und kann durch Zusatz von neutralen Alkalosalzen ausgefällt („ausgesalzt“) werden. Zu diesem Zweck versetzt man die Lösung mit viel Alkalichlorid, -nitrat oder -sulfat, worauf der ausfallende Niederschlag filtriert werden kann. Die tiefblaue Färbung des Berlinerblau und Turnbullsblau ist bedingt durch das Vorkommen von Eisenatomen verschiedener Wertigkeit im Molekül, die miteinander in einem Oxydationsgleichgewicht stehen nach der Gleichung:



9. Ferricyankalium $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ erzeugt in Ferrisalzlösungen keine Fällung, nur eine braune Färbung (Unterschied von Ferrosalzen).



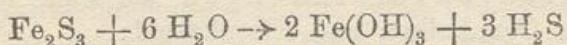
10. Schwefelammonium erzeugt eine schwarze Fällung von Ferrisulfid:



leicht löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

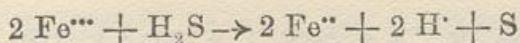
¹⁾ Vgl. H. N. Stokes, Am. Soc. 29, 304 (1907) und V. Rodt, Z. angew. Ch. 21, 422 (1916).

Ferrisulfid wird allmählich in der Kälte, momentan bei 100° durch Wasser hydrolytisch zersetzt:



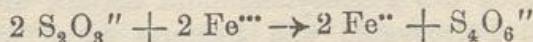
daher färben sich feuchte Niederschläge auf dem Filter nach einigen Stunden braun.

11. Schwefelwasserstoff in saurer Lösung reduziert Ferrisalze zu Ferrosalzen unter Ausscheidung von Schwefel:



Außer durch Schwefelwasserstoff werden die Ferrisalze, wie bereits in der Einleitung erwähnt (S. 6), zu Ferrosalzen reduziert durch: naszierenden Wasserstoff (Zink und eine Säure), Zinnchlorür, schweflige Säure, Jodwasserstoff u. a. m.

12. Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) färbt neutrale Ferrisalze violettrot, die Farbe verschwindet aber rasch und die Lösung enthält dann Ferrosalz und Natriumtetrathionat:



Die Zusammensetzung des rotvioletten Körpers, der anfänglich entsteht, ist nicht bekannt; vielleicht bildet sich das Ferrithiosulfat.

Wie wir gesehen haben, existieren eine Menge Eisenverbindungen, welche das Eisen als komplexes Ion enthalten, so daß es durch die gewöhnlichen Reagentien nicht erkannt werden kann. Es gehören hieher die komplexen Verbindungen organischer Oxyverbindungen sowie die Ferro- und Ferricyanverbindungen.

Handelt es sich darum, in diesen Körpern die Anwesenheit des Eisens zu konstatieren, so verfährt man verschieden, je nachdem organische Oxyverbindungen zugegen sind oder das Eisen als Ferro- oder Ferricyanverbindung vorliegt.

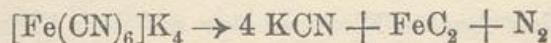
Bei Anwesenheit organischer Substanzen wird das Eisen als Sulfid mittels Schwefelammonium gefällt, oder man zerstört die organischen Substanzen durch Glühen, wobei metallisches Eisen und Kohle erhalten werden. Durch Behandlung des Glühprodukts mit Säuren geht das Eisen in Lösung und wird durch Filtration von der Kohle getrennt.

Bei Anwesenheit von Ferro- oder Ferricyanverbindungen läßt sich das Eisen nicht einmal mit Schwefelammonium abscheiden; wir müssen die Verbindung vollständig zerstören, bevor es gelingt, das Eisen nach den üblichen Methoden nachzuweisen.

Dies geschieht: a) durch Glühen, b) durch Schmelzen mit Pottasche oder Soda, oder c) durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure.

a) Zerstörung durch Glühen.

Die Ferrocyanverbindungen zerfallen unter Stickstoffentwicklung in Cyankalium und Eisenkarbid:



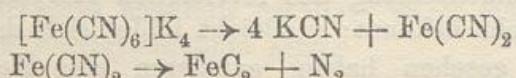
Die Ferricyanverbindungen hinterlassen ebenfalls Cyankalium und Eisenkarbid, entwickeln aber außer Stickstoff noch Dicyan:



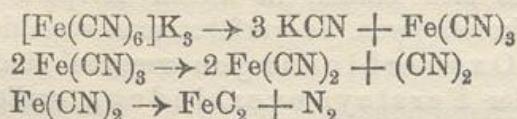
Man behandelt den Glühstückstand zunächst mit Wasser, wodurch das Cyankalium in Lösung geht, unter Hinterlassung des Eisenkarbids, das nach der Filtration mit Salzsäure behandelt wird. Es löst sich unter Entwicklung von Kohlenwasserstoffen und Abscheidung von Kohlenstoff zu Ferrochlorid.

Obige Zersetzung kann man sich wie folgt vorstellen:

Beim Erhitzen des Ferrocyankaliums zerfällt dieses zunächst in Cyankalium und Ferrocyanid und letzteres durch weiteres Erhitzen in Stickstoff und Eisenkarbid:

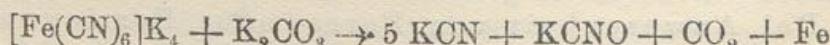


Das Ferricyankalium zerfällt in Cyankalium und das ganz unbeständige Ferricyanid, welches unter Abspaltung von Cyan in Ferrocyanid übergeht, um beim weiteren Erhitzen in Eisenkarbid und Stickstoff zersetzt zu werden:



b) Zerstörung durch Schmelzen mit Pottasche.

Man mischt die Substanz mit der gleichen Menge Pottasche und erhitzt im Porzellantiegel bis zum ruhigen Schmelzen. Hierbei erhält man ein Gemisch von wasserlöslichem Kaliumcyanat und Kaliumcyanat neben metallischem Eisen:

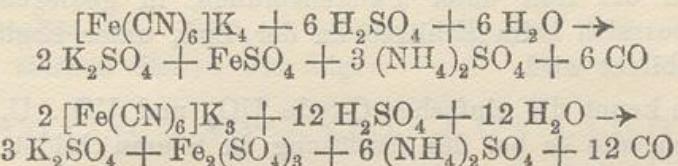


Beim Zusammenschmelzen der feuchten Salze tritt stets Ammoniakgeruch auf.

Man laugt die Schmelze mit Wasser aus und löst das zurückbleibende Eisen in Salzsäure.

c) Zerstörung durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure.

Durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure werden nicht nur die Ferro- und Ferriverbindungen zersetzt, sondern alle komplexen Cyanverbindungen. Hierbei gehen die vorhandenen Metalle in Sulfate, der Stickstoff des Cyans in Ammoniumsulfat über, während der Kohlenstoff des Cyans als Kohlenoxyd entweicht:



Das Abrauchen führt man in einem schräg liegenden Platin-tiegel oder Porzellantiegel aus, indem man nur den Deckel erhitzt, und zwar so lange, als noch Schwefelsäuredämpfe entweichen. Den Rückstand, der aus Alkalisulfat und Ferro- oder Ferrisulfat, im wasserfreien Zustand, besteht, behandelt man mit etwas konzentrierter Salzsäure, erwärmt und fügt nach und nach Wasser hinzu. Auf diese Weise bringt man die Sulfate leicht in Lösung, was durch Wasser allein nur sehr schwer gelingt.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird, bei schwacher Sättigung, in der Oxydationsflamme in der Hitze gelb, in der Kälte farblos und in der Reduktionsflamme schwach grünlich. Bei starker Sättigung wird die Perle in der Oxydationsflamme in der Hitze braun, in der Kälte gelb und in der Reduktionsflamme flaschengrün.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, hinterlassen alle Eisenverbindungen graue Flitter von metallischem Eisen, die man meistens nicht sieht, aber leicht mittels eines Magneten von der Kohle trennen kann. Viel eleganter und sicherer führt man diese Probe am Kohlensodastäbchen aus (S. 44).

Uran U. At.-Gew. = 238.2.

Ordnungszahl 92; Dichte 18.7; Atomvolumen 12.7; Schmelzpunkt über 1300° C; Wertigkeit 3, 4 und 6; $E_h \text{U}'''/\text{UO}_2 = 0.49$.

Vorkommen: Das wichtigste Vorkommen ist das Uranpecherz U_3O_8 , dem stets Blei, Eisen, Wismut und seltene Erden in Mengen von 20—30% beigegeben sind. Ferner findet sich das Uran in einigen seltenen Mineralien, wie Kupferuranglimmer (Tornbernit) $(\text{UO}_2)_2\text{CuP}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O}$, tetragonal; Kalkuranglimmer (Autunit) $(\text{UO}_2)_2\text{CaP}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}_2\text{O}$, tetragonal; Uranocirit

10*