

Ueber Eisenoxydhydrate und Eisenoxyde von eigenthümlicher Beschaffenheit.

Von

Dr. F. Muck.

Bekanntlich zeigt das künstlich dargestellte wasserfreie Eisenoxyd sehr verschiedene Beschaffenheit, je nach der Art der Darstellung.

Auf trockenem Wege dargestellt durch Glühen von Oxyd- oder Oxydulsalzen für sich, oder mit diese Salze zersetzenden Agentien — erhält man es von verschiedenster Härte (nach deren Grad es als Polirmittel für Metalle oder Glas benutzbar ist) und von verschiedenster Farbe, von Rothbraun bis Grauviolett in allen möglichen Nüancen.

Die aus Oxydhydraten dargestellten Oxyde zeigen ebenfalls, je nach Darstellung, sehr auffallende Verschiedenheiten, von denen einige durch verschieden feine Vertheilung bedingt sind, einige durch Annahme verschiedener Modificationen erklärt werden müssen, welche schon in eigenthümlichem Verhalten des betr. Hydrates ausgesprochen sind.

Ueber die Zusammensetzung der künstlichen Eisenoxydhydrate liegen eben so zahlreiche als sich widersprechende Angaben vor, die sich in Lehrbüchern und Zeitschriften wie eine lange Krankheit fortgeerbt haben. Die Hydrate, erhalten durch Fällung von Eisenoxydsalzen mit ätzenden oder kohlelsauren Alkalien, sollen, kalt oder warm gefällt, ja sogar bei gleichem Fällungsmittel und gleicher Temperatur bald Mono- bald Di- bald Sesquihydrat sein; jede neue Angabe sollte die früheren dementiren, und endlich wurde eine Vergleichung gar dadurch

unmöglich, dass das Hydrat des einen Beobachters im Vacuum, oder über Schwefelsäure, das des andern bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° getrocknet war. Die Namen Wittstein, Lefort, und A. knüpfen sich an diesen unfruchtbaren Streit.

Diese zahlreichen, theils wohl auf zufälligen Beobachtungen basirenden, theils aus angegebenen Gründen unzuverlässigen Angaben sind erst in neuester Zeit auf ihren wahren Werth, resp. Unwerth zurückgeführt worden durch die Arbeiten von Péan de Saint-Gilles und Davies. Die Genannten haben, anknüpfend an die schon früher gemachte Beobachtung an dem officinellen Arsenikantidot, dass nämlich Eisenoxydhydrat, unter Wasser sehr lange aufbewahrt, sein Wasser partiell verliert (und nach Einigen dabei krystallinisch wird) umfassendere Versuche in dieser Richtung angestellt. Péan de Saint-Gilles fand das frisch gefällte Hydrat (im Vacuum getrocknet) nach der Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$, nach 7—8stündigem Kochen mit Wasser $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$ zusammengesetzt. Dieses letztere Hydrat war nicht mehr braun und voluminös (wie es alle aus Oxydsalzen frisch gefällt sind), sondern ein ziegelrothes Pulver, schwerlöslich in concentrirten Säuren, leichter in verdünnten, und aus den im auffallenden Lichte trübe erscheinenden rothen Lösungen durch concentrirte Säuren und schwefelsaure Salze fällbar. Es war dies also eine ähnliche Modification, wie die von Graham durch Dialyse des Eisenchlorids erhaltene. Nach dreitägigem Kochen sank der Wassergehalt auf 7,1% (ungefähr $3\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{HO}$ entsprechend). Eine sehr bemerkenswerthe Beobachtung ist, dass das so veränderte Hydrat nicht mehr die Erscheinung des Verglimmens beim Glühen zeigt, wie dies das frischgefällte, ebenso wie Chromoxyd- und Zirkonerdehydrat thut.

Davies operirte mit noch längeren Zeiträumen, mit Wasser von 100° und sogar nur 50°, wobei er Entwässerung bis auf 4% erreichte. Davies Hydrate waren bei 100° getrocknet.

Sénarmont endlich hat unter Anwendung von Druck unter Wasser wasserfreies Oxyd erhalten.

Durch Fällen von Oxydsalzen wird man Hydrate von gleicher Zusammensetzung eben nur unter völlig gleichen Umständen erhalten und bei nur kleinen Abweichungen in der Darstellung schon sehr abweichende Zusammensetzung finden. Die älteren verschiedenen Angaben zeigen dies, und die Untersuchungen von Péan de Saint Gilles und Davies liefern den Schlüssel dazu.

Ueber die Zusammensetzung derjenigen Eisenoxydhydrate, welche entstehen durch Oxydation von Oxydulhydrat und kohlsaurem Oxydul an der Luft, sind gleichfalls verschiedene Angaben gemacht, verschieden, je nachdem die Oxydation bei vollem oder beschränktem Luftzutritt bei hoher oder bei niedriger Temperatur erfolge, und zwar die Aequivalentverhältnisse 2: 3, 2: 5, 3: 5 und 3: 8.

Das Hydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$ soll erhalten werden durch Behandeln vom frisch gefällten kohlsauren Oxydulhydrat mit chlorsaurem Kali.

Auf dem einen wie auf dem andern Weg lassen sich Oxydhydrate von gleichem Wassergehalt erhalten, immer aber besitzen sie folgende wesentlich verschiedene Eigenschaften:

- 1) Die aus Oxydsalzen frisch gefällten Hydrate sind stets voluminös, schleimig, schwinden beim Trocknen ausserordentlich und liefern dann spröde rissige Stücke, stark glänzend auf dem Bruche. Beim Glühen verwandeln sie sich unter Verglimmen in ein Eisenoxyd, welches in Stücken schwarz, glasglänzend ist, und Glas ritzt. Fällt man Eisenchlorid mit Ammoniak, und wäscht nicht ganz rein aus, so ist das Oxyd mehr oder weniger braunroth gefärbt, was eben von vorgängiger Chloridbildung herrührt.
- 2) Die aus Oxydulhydraten dargestellten sind stets pulverige Niederschläge, besonders bei heisser Fällung, schwinden beim Trocknen wenig, und stellen dann leicht zerreibliche, auf dem Bruch wenig oder nicht glänzende Stücke dar. Beim Glühen entsteht ohne Verglimmen ein in Stücken braunrothes, fast ganz glanzloses, und meist sehr leicht zerreibliches Oxyd.

Wie schon erwähnt, lässt sich in Wasser suspendirtes Oxydulhydrat durch Kochen mit chlorsaurem Kali in Oxydhydrat überführen nach der Gleichung: $12\text{FeO} + \text{KO}, \text{ClO}_5 = 6 (\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{HO}) + \text{KCl}$.

Diess gelingt indess nicht leicht, ja sogar sehr schwer vollständig, und überhaupt nur dann, wenn man das chlorsaure Kali auf einmal sehr rasch zusetzt. Andernfalls ist der Niederschlag stark oxydulhaltig, und fällt man eine Eisenoxydullösung mit einer gemischten Lösung von kohlsaurem und chlorsaurem Alkali, so erhält man nur schwarzes magnetisches Oxydoxydul.

Nach meinen Versuchen findet diess nicht statt bei Anwendung von kohlsaurem und unterchlorigsurem Alkali. Ich operirte in der Weise, dass ich bei verschiedenen Temperaturen Eisenvitriollösungen vor bekanntem Gehalt mit einer gemischten Lösung von kohlsaurem und unterchlorigsurem Natron in passendem Verhältniss fällte. Die Fällungen wurden vorgenommen mit heftig siedender, dann mit auf pp. 80° , 60° , 50° , 40° erwärmter und endlich kalter Vitriollösung. In der Siedehitze findet die Bildung von Oxydhydrat fast augenblicklich statt, wird das Oxydulhydrat also so zu sagen im status nascendi oxydirt. In der Kälte ist die Oxydation nach mehreren Stunden beendet. Die pulverigen, leicht völlig auswaschbaren Hydrate wurden bei 100° getrocknet analysirt, und folgende Aequivalentverhältnisse gefunden:

	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{HO}$		gef. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{HO}$	
1)	bei 100° gefällt	$4:4 = 4(1:1)$	—	1. 89,934.10,066 ber.89,887.10,113
2)	„ 80° „	$4:5 = 3(1:1) +$	$(1:2)$	2. 87,993.12,007 „ 87,671.12,329
3)	„ 60° „	$4:6 \}$	$= 2(1:1) + 2(1:2)$	3. 85,926.14,174 „ 85,555.14,445
4)	„ 50° „	$4:6 \}$		4. 85,238.14,762 „ 85,555.14,445
5)	„ 40° „	$4:7 = (1:1) +$	$3(1:2)$	5. 83,347.16,653 „ 83,550.16,450
6)	„gew.Temp. „	$4:8 =$	$— + 4(1:2)$	6. 81,593.18,407 „ 18,631.18,369

Die Columne rechts zeigt, wie die zwischen 1 und 6 liegenden Hydrate aus jenen zusammengesetzt gedacht werden können, und die beiden Componenten je eine steigende und fallende Reihe bilden.

Wenn die ziemlich gute Uebereinstimmung der ge-

fundenen und berechneten Zahlen, schon wegen der nicht genau eingehaltenen Temperaturen, auch mehr eine zufällige sein mag, so gewinnt die Progression doch einiges Interesse durch die Eigenschaften, der aus den betreffenden Hydraten erhaltenen Oxyde, Eigenschaften, welche in offener Beziehung zu Temperatur und Wassergehalt stehen. Während ausserdem die Hydrate durchaus keine Farbenscala bilden und sich an Härte und Glanzlosigkeit völlig gleichen, so ergibt sich für die wasserfreien Oxyde:

Dass die Farbenintensität wächst mit abnehmender Temperatur, ebenso die Härte, ebenso der Glanz-Farbenintensität, Härte, Glanz der Oxyde und der Wassergehalt der betreffenden Hydrate sind also der Temperatur, bei welcher letztere gebildet sind, umgekehrt proportional.

Die Hydrate zeigen, wie alle nicht schleimigen, die Erscheinung des Verglimmens nicht, aber die bei 100° und wenig darunter gebildeten folgende eigenthümliche Farbenercheinungen beim Glühen im Platintiegel:

Bei dunkler Rothgluth hinterbleibt hell rothbraunes Oxyd, welches, wenig höher erhitzt, sich hellziegelroth färbt. Bei beginnender Weissgluth geht die Farbe in Hellockergelb über und erst bei heller Weissgluth allmählig in Violettroth.

Die sich gelbglühenden Oxyde sind ganz auffallend weich und zerreiblich, was den Gedanken an ein besonders niedriges spec. Gew. nahe liegend erscheinen liess. Das ist indess nicht der Fall. Die spec. Gewichte sämmtlicher Oxyde liegen zwischen 5,19 und 5,21. Das allerweichste hat also nahezu dasselbe spec. Gew. wie der Eisenglanz (welches 5,24 — 5,28 ist) und ein höheres als das des Rotheisensteins, welches bei den dichtesten Varietäten 4,9 ist.

Auf nassem Wege scheint man aus Oxydsalzen Oxyde und Hydrate von den beschriebenen Eigenschaften nicht erhalten zu können. Doch lässt sich diess auf anderem Wege erreichen.

Durch Eintragen von basischem Eisenoxydsulphat (wie sich solches z. B. aus Vitriollösungen beim Stehen

an der Luft ausscheidet) in schmelzendes Kalihydrat, entsteht Eisenoxydhydrat, welches beim Auslaugen der erkalteten Schmelze zurückbleibt und sich leicht völlig rein auswaschen lässt. Ich fand ein solches trotz der hohen Schmelztemperatur des Aetzkali, bei 100° getrocknet, noch 15,216% Wasser enthaltend, ein äusserst leichtes Pulver darstellend, und in Wasser hartnäckig suspendirt bleibend. Es lieferte, gelinde geglüht, ohne Verglimmen hellziegelrothes Oxyd, bei stärkerem Glühen sich gelb brennend. Erhitzt man Oxydsulphat längere Zeit mit Aetzkali, so erhält man wasserärmere mehr röthlich gefärbte Hydrate (ich erhielt ein solches mit 9% Wasser), welche sich erst hellroth, dann violett brennen, ohne die gelbe Durchgangsfarbe zu zeigen.

Wie diejenigen, auf nassem Wege dargestellten Hydrate, welche gelbes Oxyd liefern, nicht weit unter 100° sich bilden, so scheint auch wieder eine zu hohe Temperatur, wie sie bei langem Schmelzen mit Aetzkali gegeben ist, der Bildung solcher Hydrate nicht günstig zu sein.

Als Naturproducte werden sie sich wohl nie finden, weil die Bildung solcher bei keiner hohen Temperatur stattfand, es müssten denn Absätze aus heissen Quellen sein, welche aber das beschriebene Verhalten, vielleicht weil nicht hinreichend reine Hydrate, ebenfalls nicht zeigen.

Das bei Weitem häufigste Hydrat ist $2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$ — der Brauneisenstein; das durch langsame Oxydation aus Oxydul dargestellte hat auch in den meisten Fällen diese Zusammensetzung. Weniger häufig kommt das Monohydrat als Göthit und pseudomorph nach Schwefelkies vor, schon mehr als Seltenheiten auch andere Hydrate, wie $2\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{HO}$ — der Hydrohämatit, $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{HO}$ — der Xanthosiderit, Turgit u. a. m.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen des naturhistorischen Vereines der preussischen Rheinlande](#)

Jahr/Year: 1867

Band/Volume: [24](#)

Autor(en)/Author(s): Muck F.

Artikel/Article: [Ueber Eisenoxydhydrate und Eisenoxyde von eigenthümlicher Beschaffenheit 307-312](#)