

Über anionisches Eisen<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. R. SCHOLDER, Halle a. S.

(Eingeg. 7. März 1936.)

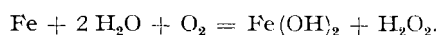
(Experimentell mitbearbeitet von Dr. H. Weber, cand. rer. nat. Christoph und cand. rer. nat. Dolge.)

Inhalt: Verhalten von Eisen gegen Wasser und hochverdünnte Laugen. — Verhalten gegen stärkere Laugen. — Verhalten einer Eisenanode in Lauge. — Auflösung von Eisen in kochenden konzentrierten Laugen. — Darstellung kristallisierter Ferroate. — Darstellung von Ferriten. — Natriumthioferroat und -thioferrit. — Ferrate und Perferate.

## Einführung.

## 1. Das Verhalten von Eisen gegen Wasser und hochverdünnte Laugen.

Für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines Metalls als Werkstoff ist, abgesehen von der Prüfung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften, die Kenntnis seines Normalpotentials, d. h. seiner Lösungstension unter vergleichbaren Bedingungen bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, von ausschlaggebender Bedeutung; denn gerade diese Zahl gibt zunächst einmal grundsätzlich Auskunft über die Angreifbarkeit des Metalls im weitesten Sinne. Daß im einzelnen Falle zahlreiche andere Faktoren, wie die Erscheinung der Passivität, die Größe der Überspannung des Wasserstoffs, die Reinheit des Metalls (Ausbildung von Lokalelementen), die Art und Konzentration des im einzelnen Falle vorliegenden Elektrolyten, die Ausbildung einer mehr oder weniger dicht abschließenden Oxydhaut und schließlich die Gasbeladung eines Metalls von geradezu ausschlaggebender Bedeutung für die tatsächliche Korrosion eines metallischen Werkstoffes werden können, ändert nichts an der grundsätzlichen Bedeutung des Normalpotentials eines Metalls. So ist es auch nicht verwunderlich, daß gerade beim Eisen als dem meist gebrauchten Metall sehr zahlreiche Potentialmessungen unter den verschiedensten Bedingungen vorliegen<sup>2)</sup>. Diese Messungen begegnen gerade beim Eisen besonderen Schwierigkeiten, da dieses Metall sowohl aktiv wie passiv als auch in jedem Zwischenzustand vorliegen kann. Da passives Eisen durch Behandlung mit ganz schwach angesauerter  $\text{FeSO}_4$ -Lösung aktiv wird, erhält man bei der Potentialmessung gegen n- $\text{FeSO}_4$ -Lösung zum mindesten nach einiger Zeit stets den wirklichen Wert des Normalpotentials mit  $-0,43$  bis  $-0,46$  V. Aus Größe und Vorzeichen dieses Wertes folgt ohne weiteres die Möglichkeit der Entladung von H-Ionen durch Fe nach  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ , wobei es zunächst gleichgültig ist, ob diese H-Ionen einer Säure oder dem Wasser selbst entstammen. Diese Umladung ist der Primärvorgang beim Rosten des Eisens, an den sich dann die Oxydation des zweiwertigen Eisens durch den Luftsauerstoff anschließt. Daneben verläuft allerdings nach *Wieland* u. *Francke*<sup>3)</sup> noch ein ganz anderer Vorgang gemäß



Tatsächlich gelang es, in schwach alkalischer Lösung das Auftreten von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachzuweisen. Bei der technischen Korrosion des Eisens durch Wasser oder Lösungen, zumeist bei erhöhter Temperatur, ist jedoch anzunehmen, daß auch bei Gegenwart von Luft bevorzugt oder gar ausschließlich der elektrochemische Vorgang eintritt. So konnten *Thiel*

und *Luckmann*<sup>4)</sup> die Korrosion des Eisens in Wasser oder hochverdünnten Laugen bei 100° unmittelbar durch Bestimmung des entstehenden Wasserstoffs messend verfolgen. Wenn also Eisen rostet, so genügt es damit lediglich der Theorie, so betäublich auch diese Erscheinung ist. Um so auffallender muß es dann aber zunächst erscheinen, daß Zink diesem Vorgang nicht oder nur in sehr geringem Maße unterliegt, obwohl das Normalpotential  $E_H \text{ Zn/n-ZnSO}_4$  mit  $-0,76$  V erheblich unedler ist als das des Eisens. Die praktisch weitgehende Passivität des Zinks (Verzinkung von Eisen) gegenüber Wasser + Luft ist bekanntlich durch die Ausbildung einer völlig dicht abschließenden Schutzschicht von Oxyd bzw. basischem Carbonat bedingt, während die oxydische Schicht beim Eisen meistens porös und undicht ist, so daß sich der elektrochemische Primärvorgang immer wieder unter dieser für Wasser bzw. Lösungen durchlässigen Schicht erneut vollziehen kann. Nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen bildet sich auch beim Eisen eine wirklich dicht abschließende Schutzschicht von  $\text{FeO}$ , die den elektrochemischen Vorgang hemmt. Die schon lange bekannte und auch technisch längst verwertete Erscheinung, daß Eisen von schwach alkalischem Wasser praktisch nicht oder nur ganz minimal angegriffen wird, ist durch die ausgezeichneten und völlig eindeutigen Untersuchungen von *Thiel* klargestellt. Nach *Thiel* und *Luckmann*<sup>4)</sup> wird bei der Einwirkung von reinstem Wasser auf Eisen bei 100° unter Luftabschluß nach einiger Zeit eine dichte Sperrschicht ausgebildet. Wesentlich schneller bildet sich diese in  $n/100$  bzw.  $n/20$  Natronlauge; in  $n/10$  Lauge tritt sie praktisch sofort auf; das Eisen wird von Lauge dieser Konzentration überhaupt nicht angegriffen. Beim Durchleiten von Luft wird die Ausbildung der Sperrschicht in Wasser stark verzögert; sie scheint auch nicht völlig dicht zu sein. Wesentlich für die Beschaffenheit der Schutzschicht ist nicht zuletzt die Temperatur, bei der sie gebildet wird. So ergibt sich aus den sehr zahlreichen Arbeiten über die Einwirkung von Wasser und verdünnten Laugen auf Eisen schließlich folgendes Bild: Aktives Eisen reagiert mit reinstem Wasser oder höchstverdünnter Lauge ( $n/100$ ) bei gewöhnlicher Temperatur zwar sehr langsam, aber stetig weiter; es kommt nicht zur Bildung einer völlig dichten Deckschicht. Bei erhöhter Temperatur (100°) wird in reinstem Wasser und in verdünnten Laugen eine völlig abschließende Deckschicht von  $\text{FeO}$  ausgebildet und damit die weitere Korrosion gehemmt, und zwar nimmt die Korrosion nach *Speller* und *Texter*<sup>5)</sup> von  $p_H$  8,4 bis 12,8 ständig ab, in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von *Thiel* u. *Luckmann*. Das Auftreten der oxydischen Deckschicht ist gleichbedeutend mit einer Veredelung des Fe-Potentials. Bei Laugen über 1-normal und erhöhter Temperatur kommt es nicht mehr zur Ausbildung einer völlig schließenden Deckschicht; das gebildete  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{FeO}$  löst sich teilweise ab und geht bei Gegenwart von Luft in Eisen(III)-oxydhydrat über. Die Korrosion schreitet daher fort.

<sup>1)</sup> Vortrag am 18. Januar 1936 bei der Jahreshauptversammlung des Bezirksvereins Sachsen-Anhalt des V. d. Ch.

<sup>2)</sup> Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, „Eisen“ Teil A, S. 227 ff. *F. Förster*, Beiträge zur Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens, Halle a. S. 1909.

<sup>3)</sup> *H. Wieland* u. *W. Francke*, Liebigs Ann. Chem. **464**, 224 [1928]; ebenda **469**, 273 [1929].

<sup>4)</sup> *A. Thiel* u. *H. Luckmann*, Korros. u. Metallschutz **4**, 169 [1928].

<sup>5)</sup> *F. N. Speller* u. *C. R. Texter*, Ind. Engng. Chem. **16**, 393 [1924].

Für den Primärvorgang  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{++} + \text{H}_2$  ist von maßgeblicher Bedeutung die Betrachtung dieser Reaktion vom Standpunkt der Theorie des Lokalelements und damit der Vorgang der H-Ionen-Entladung am Metall bzw. dessen edleren „Punkten“ oder edleren Verunreinigungen<sup>6)</sup>). Maßgeblich ist also die Differenz  $E_{\text{H}} - E_{\text{Fe}}$ . Das Abscheidungspotential des Wasserstoffs  $E_{\text{H}}$  ist in erster Linie abhängig von der H-Ionen-Konzentration und von der Wasserstoffüberspannung an der bei der Ausbildung in Funktion tretenden Elektrode (z. B. Graphit im technischen Eisen). Das Potential von aktivem Eisen gegenüber reinem Wasser bzw. der sich rasch bildenden gesättigten  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Lösung wird auf Grund der Löslichkeit von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  nach der Nernstschen Gleichung von Förster<sup>8)</sup> zu  $-0,54$  V, von Palmaer<sup>6)</sup> zu  $-0,57$  V berechnet, während Thiel und Luckmann (l. c.) für das Potential des Eisens gegenüber  $n/_{100}$  mit  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  gesättigter Natronlauge den Grenzwert  $E_{\text{H}} \geq -0,79$  errechnen.

## 2. Das Verhalten von Eisen gegen stärkere Laugen.

Schon Haber und Maitland<sup>9)</sup> wiesen darauf hin, daß Eisen durch Kochen mit konzentrierten Laugen aktiviert wird infolge Ablösung der oxydischen Schutzschicht. Nach Krassa<sup>10)</sup> gelingt diese Aktivierung bei längerem Kochen auch noch bis herab zu 4 n-Laugen. Das auf diese Weise aktivierte Eisen behält auch in verdünnten Laugen seine Aktivität bei. So zeigte auf verschiedene Weise aktiviertes Eisen in 2,85 n-Kalilauge nach Förster und Herold<sup>11)</sup> das sehr unedle Potential von  $-0,86$  V. Die Korrosion von Eisen durch Laugen mit einer Normalität größer als 1 ist nach den vorliegenden Untersuchungen sowohl von der Konzentration wie von der Temperatur der Lauge stark abhängig. Nicht aktiviertes Eisen zeigt in 2–3 n-Lauge bei gewöhnlicher Temperatur ein unbestimmtes, ziemlich edles Potential von  $-0,02$  bis  $-0,1$  V. Derartige Laugen wirken also bei gewöhnlicher Temperatur noch passivierend, zum mindesten aktivieren sie nicht. Dagegen entwickelt Eisenpulver bei 200° in 1–3 n-Lauge Wasserstoff, ist also aktiv. Endlich ist schon lange bekannt, daß konzentrierte siedende Laugen (über 30%ig) Eisen fortschreitend sehr stark angreifen, da sie, wie schon oben erwähnt, Eisen aktivieren und die Bildung einer Deckschicht verhindern.

## 3. Verhalten einer Eisenanode in Lauge.

Durch kathodische Polarisierung wird Eisen bekanntlich rasch und ausgezeichnet aktiviert; umgekehrt kann Eisen durch anodische Polarisierung passiviert werden, und zwar sehr gut in Laugen. Diese Passivierung tritt jedoch bei vorher aktiviertem Eisen erst nach kürzerer oder längerer Zeit ein. Maßgeblich für die Zeitdauer des aktiven Zustandes des anodisch in Laugen polarisierten Eisens sind Laugenkonzentration, Temperatur und Stromdichte. Durch die Arbeiten von Krassa (l. c.), Förster und Herold (l. c.) und besonders von Grube und Gmelin<sup>12)</sup> sind auch diese Verhältnisse geklärt. Polarisiert man aktives Eisen in verdünnten Laugen, so tritt sehr schnell Passivierung ein; ebenso beschleunigt die Erhöhung der Stromdichte in hohem Maße den Eintritt des passiven Zustandes, während Erhöhung der Laugenkonzentration besonders in Verbindung mit Erhöhung der Temperatur sich im Gegensinne auswirkt. Die Messung der Anodenpotentiale ergibt daher

in verdünnter Lauge bei gewöhnlicher Temperatur eine fortlaufende, rasche Änderung von unedlen nach edleren Werten.

Erst Grube und Gmelin gelang es, durch Verwendung von hochkonzentrierter (40%iger) Natronlauge konstante Anodenpotentiale über längere Zeiten hinweg zu erhalten. Sie fanden, daß Eisen bei einer anodischen Stromdichte von 0,08 bis 0,66 A/dm<sup>2</sup> mit einem Anodenpotential von  $-0,86$  bis  $-0,84$  zweiwertig in Lösung geht. Bei höherer Stromdichte rascher, aber auch bei längerer Polarisierung bei niedriger Stromdichte, springt das Anodenpotential auf den sehr edlen Wert von  $+0,66$  bis 0,63 V. Gleichzeitig tritt an der Elektrode eine Oxydschicht und Sauerstoffentwicklung auf, und Eisen geht nunmehr als rotes Ferrat sechswertig in Lösung. Temperaturerhöhung begünstigt die Dauer des aktiven, unedlen Zustandes des Eisens, so daß auch bei höherer Stromdichte das Eisen noch längere Zeit zweiwertig in Lösung geht. In jedem Fall tritt aber schließlich bei anodischer Polarisierung Oxybedeckung bzw. Passivierung, also eine Veredelung der Eisenanode ein.

Diese Übersicht über das chemische und elektrochemische Verhalten von Eisen gegen Wasser und Laugen konnte nur die wesentlichsten und grundsätzlichen Ergebnisse dieses sehr umfangreichen und viel bearbeiteten Gebietes berücksichtigen.

Mit unseren eigenen Versuchen wollten wir nach 2 Richtungen eine bisher noch vorhandene Lücke schließen: Sie umfassen eine systematische Untersuchung der rein chemischen Auflösung von Eisen in konzentrierten, heißen Laugen. Diese Frage hat zwar nicht für die gesamte chemische Industrie, wohl aber für bestimmte Zweige immerhin eine gewisse Bedeutung. Zum andern sollte geklärt werden, welche Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Eisens mit Alkali in den starken Laugen vorliegen und gegebenenfalls isoliert werden können. Die bisherigen Angaben der Literatur hierüber erschienen uns noch recht unzureichend.

## Eigene Versuche.

### Auflösung von Eisen in kochenden, konzentrierten Laugen.

Die Möglichkeit der Auflösung von Eisen in heißer, konzentrierter Lauge ist zunächst einmal dadurch gegeben, daß inaktives Eisen darin aktiv wird und dann das sehr unedle Potential von  $-0,86$  V zeigt (s. oben). Die zahlreichen Versuche von Venator<sup>13)</sup> mit kompakten Stücken von Schmiedeeisen, Stahl und Gußeisen geben kein klares Bild über etwaige Unterschiede hinsichtlich der Einwirkung starker, heißer Laugen. Bei den verschiedenen Eisensorten nimmt die Korrosion mit steigender Temperatur und Laugenkonzentration erheblich zu; dagegen wird Eisen durch wasserfreies geschmolzenes NaOH überhaupt nicht oder nur ganz wenig angegriffen.

Um ein möglichst gleichmäßiges, reines und gleichzeitig leicht angreifbares Eisen zu haben, verwendeten wir bei unseren Versuchen Ferrum reductum, pro analysi, Merck. Diese wurden stets unter von Sauerstoff befreitem Stickstoff durch Kochen der Laugen mit viel (15–20 g) Ferrum reductum durchgeführt, und zwar in Erlenmeyerkolben aus Eisen, Silber und Glas. Zuerst wurde der zeitliche Verlauf der Auflösung von Fe in 50%iger siedender Natronlauge verfolgt. Das Ergebnis ist in Eisen- und Glasgefäßen bemerkenswerter Weise verschieden (s. Abb. 1).

Im Eisengefäß sehr scharf, in Glas immerhin noch sehr deutlich, wird nach verhältnismäßig kurzer Zeit (in Eisen schon nach 2–3 h) ein Grenzwert für die Menge des in 1 l Lauge gelösten Fe erreicht, der in Eisen 4–4,2 g/l

<sup>6)</sup> W. Palmaer, Korros. u. Metallschutz 2, 58 [1926].

<sup>7)</sup> A. Thiel u. J. Eckell, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 370 [1927]; Korros. u. Metallschutz 4, 121 [1928].

<sup>8)</sup> F. Förster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 16, 982 [1910].

<sup>9)</sup> F. Haber u. W. Maitland, ebenda 13, 309 [1907].

<sup>10)</sup> P. Krassa, ebenda 15, 490 [1909].

<sup>11)</sup> F. Förster u. V. Herold, ebenda 16, 461 [1910].

<sup>12)</sup> G. Grube u. H. Gmelin, ebenda 26, 459 [1920].

<sup>13)</sup> W. Venator, Chemiker-Ztg. 10, 319, 389 [1886].

beträgt, in Glas etwa das Doppelte, nämlich 8,4 bis 8,8 g. Dieser Wert läßt sich auch durch andauerndes Kochen nicht mehr steigern, ebensowenig durch erneute Zugabe von Ferrum reductum, das als unveränderter und ausschließlicher Bodenkörper vorhanden ist. Wird dagegen die mit Eisen „gesättigte“ 50%ige Lauge durch frische Lauge ersetzt, ohne daß jedoch neues Eisen zugegeben wird, so reagiert das überschüssige Eisen der ersten Kochung sofort mit der frischen Lauge, bis der Grenzwert wieder erreicht ist. Die intensiv blaue Lösung von Fe (4 g/l) in 50%iger Natronlauge enthält bei absolutem Luftausschluß das gesamte Eisen in zweiwertiger Form als Ferroat. Dies ergibt sich aus dem experimentell gefundenen Verhältnis  $\text{Fe}_{\text{gelöst}} : \text{H}_2 \text{ entwickelt} = 1:0,98$ , das mit dem titrimetrischen Wert für  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und Gesamteisen übereinstimmt. Eine solche Ferroatlösung mit maximal 1,45 g Fe in einem Liter 40%iger

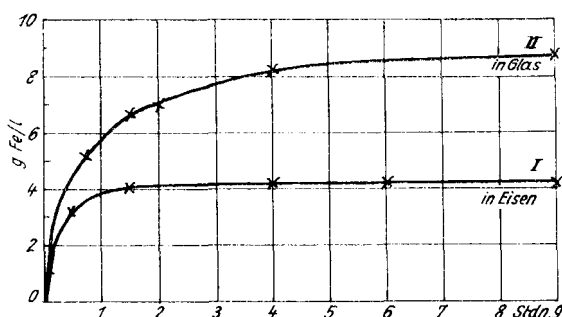


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Auflösung von Fe in siedender 50%iger Natronlauge.

Natronlauge haben schon Grube und Gmelin (l. c.) durch anodische Auflösung von Eisen dargestellt. Das Auftreten des bei der gewählten Laugenkonzentration und Temperatur nicht überschreitbaren Grenzwertes der Fe-Löslichkeit ist keine Sättigungserscheinung im üblichen Sinne. Die Lösung mit 4 g Fe/l ist an dem darin enthaltenen Natrium-hydroxyferroat (s. u.) noch lange nicht gesättigt. Es gelingt auch nicht, Ferrum reductum durch langes Kochen so in Ferroat überzuführen, daß als Bodenkörper zunächst Ferroat neben Fe und schließlich reines Ferroat vorliegen würde. Das Ferroat ist stets nur in Lösung vorhanden. Wir nehmen daher an, daß das mit Fe als Bodenkörper sich einstellende Gleichgewicht (Fe-Grenzwert!) elektrochemisch bedingt sein muß.

Die Erhöhung des Fe-Grenzwertes in Glas gegenüber dem Eisengefäß ist mit ziemlicher Sicherheit durch die Herauslösung von  $\text{SiO}_2$  aus dem Glase und die dadurch ermöglichte Bildung eines Eisen(II)-silicato-anions bedingt. Tabelle 1 zeigt die Auswirkung von  $\text{SiO}_2$ -Zusatz auf die Erhöhung des Fe-Grenzwertes.

Tabelle 1.

Auflösung von Fe in siedender 50%iger Natronlauge.  
(Versuchsdauer 8 h.)

	Fe g/l	$\text{SiO}_2$ g/l
Eisengefäß .....	4,2	
Silbergefäß .....	4,3	
Glasgefäß .....	7,5	50,2
Eisengefäß mit Glaspulver .....	6,8	
Eisengefäß + $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .....	5,6	21,2

Schließlich sei noch auf eine eigentümliche, bisher nicht geklärte Erscheinung verwiesen. Der beim Kochen im Eisengefäß nach 2–4 h erreichte Grenzwert von 4,2 g Fe/l in 50%iger Lauge ging beim weiteren Kochen trotz der Anwesenheit von viel Ferrum reductum langsam zurück und war nach 41 h Kochdauer auf 3,5 g Fe/l gesunken.

Nachdem die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Fe-Auflösung zur Auffindung des „Fe Grenzwertes“ geführt

hatte, ermittelten wir diesen Grenzwert für verschiedene Konzentrationen der Natronlauge dadurch, daß stets 4 h gekocht wurde. Nach Abb. 1 wird dieser Wert ja schon nach 2–3 h erreicht. Tabelle 2 bringt die Abhängigkeit der Fe-Auflösung von der Konzentration der Lauge bei 4stündiger Kochdauer.

Tabelle 2.

Laugenkonzentration	Siedepunkt	Fe g/l
10%ige NaOH	—	0,02
20%ige NaOH	—	0,09
30%ige NaOH	—	0,51
35%ige NaOH	—	1,32
40%ige NaOH	130°	2,40
50%ige NaOH	143°	4,20
55%ige NaOH	—	6,90
60%ige NaOH	160°	8,70
50%ige KOH		0,46
60%ige KOH		1,10

Die Einwirkung von mehr als 60%iger, siedender Natronlauge auf Ferrum reductum verlief insofern wesentlich anders, als nunmehr nach Beendigung des Versuchs teils metallisches Eisen, teils auch nicht magnetisches Oxyd vorlag. Die Menge des in den Laugen gelösten Eisens schwankte auch bei Parallelversuchen erheblich und lag stets unter den für 55- oder 60%ige Lauge ermittelten Werten.

Schließlich seien noch 2 Versuche erwähnt, bei denen die Einwirkung kochender 50%iger Natronlauge einerseits auf Ferrum reductum, andererseits auf das kompakte Eisengefäß selbst ermittelt wurde: Bei Ferrum reductum wurden nach 3stündigem Kochen 4,1 g Fe, beim kompakten Eisengefäß ohne Ferrum reductum nur 1,8 g Fe im Liter Natronlauge festgestellt.

Bei gleicher Laugenkonzentration erhöht sich die Korrosion des Eisens stark mit der Temperatur. So enthielt 60%ige Lauge nach 1½stündigem Erhitzen im eisernen Einsatz eines Rührautoklaven (ohne Ferrum reductum) bei 130 bzw. 160 bzw. 230° 2,1, 3,6 und 8,1 g Fe/l. Außerdem war bei dem 230°-Versuch noch ein großer oxydischer Rückstand vorhanden.

### Darstellung kristallisierter Ferroate.

Schon Grube und Gmelin (l. c.) bezeichneten die durch anodische Auflösung von Fe in konzentrierter Natronlauge entstehende Verbindung des zweiwertigen Eisens als Natriumferroat, d. h. als Natriumsalz der „Säure“  $\text{H}_2\text{FeO}_2$ . Die von ihnen nach der angegebenen Methode mit 40%iger Lauge dargestellten Ferroatlösungen enthielten jedoch zu wenig Fe, so daß aus diesen das Ferroat selbst nicht isoliert werden konnte. Dagegen kristallisiert aus den durch mehrstündiges Kochen von 50%iger Lauge mit Ferrum reductum von uns hergestellten intensiv blauen Ferroatlösungen (4,2 g Fe/l) beim Abkühlen das Ferroat in Form schwach blaugrüner, mikrokristalliner Polyeder aus. Darstellung und Isolierung ist wegen der hohen Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit nicht ganz einfach. Die Analyse ergab  $\text{FeO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Es gelang auch, durch Fällung der heißen Ferroatlösung mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - bzw.  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lösung mikrokristallines, grünlichweißes Barium- bzw. Strontiumferroat auszufällen von der Zusammensetzung  $\text{FeO} \cdot 2\text{BaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{FeO} \cdot 2\text{SrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Tatsächlich sind diese Ferroate zweifellos in völliger Analogie zu den von uns früher<sup>14)</sup> dargestellten und hinsichtlich ihrer Konstitution untersuchten Zinkaten, Cupriten usw. als

<sup>14)</sup> R. Scholder, diese Ztschr. **46**, 509 [1933]; R. Scholder u. H. Weber, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 355 [1933]; R. Scholder, R. Felsenstein u. A. Apel, ebenda **216**, 138 [1934]; R. Scholder u. H. Weber, ebenda **216**, 159 [1934].

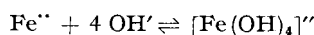
komplexe Hydroxosalze aufzufassen. Tabelle 3 zeigt die vollständige Übereinstimmung des Typs dieser Hydroxosalze von Fe, Zn, Co und Cu.

Tabelle 3.

Hydroxosalze von FeII, Zn, CoII, CuII

Natriumsalz	Bariumsalz
[Fe(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Na <sub>2</sub>	[Fe(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Ba <sub>2</sub>
[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Na <sub>2</sub>	[Zn(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Ba <sub>2</sub>
[Co(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Na <sub>2</sub>	[Co(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Ba <sub>2</sub>
[Cu(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Na <sub>2</sub>	[Cu(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> Ba <sub>2</sub>

Danach ist für die starke Auflösung von Eisen durch heiße konzentrierte Natronlauge neben dem unedlen Potential des Eisens (—0,86 V) die sekundär eintretende Komplexbildung von wesentlicher Bedeutung. Das in die Lösung eintretende Fe<sup>II</sup>-Ion reagiert sofort weiter nach



Auf Grund dieser Reaktion wird eine Anreicherung der Lösung an positiv geladenen Eisen(II)-Ionen weitestgehend vermieden. Ebenso erklärt sich nach dieser Gleichung, weshalb 20–30%ige Lauge Fe nur sehr wenig angreift, dagegen 50- und höherprozentige sehr stark. Erst bei hoher OH-Ionen-Konzentration verschiebt sich das obige Gleichgewicht nach der Seite des komplexen Tetra-hydroxoferroat-Anions. Umgekehrt fällt schon bei Zugabe von wenig H<sub>2</sub>O zu einer Lösung von Ferroat in 50%iger Lauge sogleich Fe(OH)<sub>2</sub> aus. Somit verhält sich das Eisen gegenüber starken Laugen durchaus wie das Zink. Der Unterschied ist nur graduell, sofern das Hydroxo-Anion des zweiwertigen Eisens nur bei stärkster OH-Ionen-Konzentration stabil ist, während das Hydroxo-Zinkation auch noch in recht verdünnter Lauge beständig ist. Übrigens hat schon Thiel<sup>15)</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß „bei steigender Laugenkonzentration die Primärreaktion  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{++} + \text{H}_2$  durch eine als Komplexbildung anzusprechende Reaktion überlagert werde“.

Üblicherweise kann die Bildung einer Verbindung Na<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub> oder NaAlO<sub>2</sub> nicht als komplex-chemischer Vorgang bezeichnet werden. Eine solche Formulierung geht vielmehr auf die klassische Theorie von der wirklichen Basen- und Säurenatur amphoterer Hydroxyde zurück. Verbindungen vom Typus des Na<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub> sind wie etwa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> rein hauptvalenzmäßig zu formulieren. Erst wenn die Zinkate usw. als Hydroxosalze geschrieben und aufgefaßt werden, kann tatsächlich von komplexen Salzen bzw. Anionen gesprochen werden.

Kurz vor dem Abschluß unserer Untersuchungen über Ferroate erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von Thiesse<sup>16)</sup> über Natriumferroat. Wir werden an anderem Ort näher darauf eingehen. Hier sei nur betont, daß nach seiner Methode reines Natriumferroat nicht darstellbar ist, daß ferner die von ihm angegebene Zusammensetzung Fe(OH)<sub>2</sub> · 8 NaOH falsch ist und daß seine Behauptung, Ferroatlösung würde Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzen, nur unter extremen Bedingungen und in ganz geringem Maße (wenn überhaupt?) zutrifft.

#### Darstellung von Ferriten durch Oxydation von Ferroatlösungen.

Nach Grube und Gmelin (l. c.) gelingt es nicht, durch anodische Auflösung von Eisen in starker Lauge unmittelbar Ferritlösungen herzustellen. Bei diesem Vorgang geht Eisen entweder zweiwertig in Lösung oder aber bei erhöhter Stromdichte sechswertig; die Stufe des dreiwertigen Eisens wird übersprungen. Dagegen ist die thermische Darstellung des wasserfreien Natrium-Metaferrits NaFeO<sub>2</sub> durch Glühen

von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Schmelzen mit NaOH schon lange bekannt. Daß bei der thermischen Reaktion  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  nur dieses eine Ferrit entsteht, zeigten neuerdings D'Ans und Löffler<sup>17)</sup> durch Bestimmung der dabei freiwerdenden Menge H<sub>2</sub>O. Nach Krause<sup>18)</sup> erhält man dieses rotbraune Metaferrit auch, wenn man auf Eisenoxydhydrat 50%ige Natronlauge einwirken läßt und diese Lösung durch Kochen weiter konzentriert.

Lösungen von dreiwertigem Eisen in konzentrierten Laugen, die also Ferrit enthalten, können auf verschiedene Weise erzielt werden: nach Haber und Pick<sup>19)</sup> durch Verkochen einer stark alkalischen Ferratlösung, nach Grube und Gmelin (l. c.) durch anodische Oxydation von Natriumferroatlösung, wobei sich gleichzeitig Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bildet, oder durch kathodische Reduktion von Natriumferroatlösung; dabei entsteht gleichzeitig Ferroat und metallisches Eisen, endlich nach Krause (l. c.) durch Auflösen von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aq. in siedender 50%iger Lauge. Alle diese Autoren stellten übereinstimmend fest, daß sich aus diesen bemerkenswerterweise farblosen Ferritlösungen beim Abkühlen mikrokristallines, farbloses Natriumferrit ausscheidet, das durch Wasser und verdünnte Laugen augenblicklich unter Abscheidung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aq. zersetzt wird. Es wurde jedoch offenbar stets als aussichtslos angesehen, dieses farblose Ferrit einigermaßen rein aus der konzentrierten Lauge zu isolieren. Seine Zusammensetzung ist daher bisher nicht ermittelt. Wir erhielten dieses farblose Natriumferrit in ausgezeichneter Ausbeute bei der Oxydation der mit 50%iger Natronlauge hergestellten Ferroatlösung mit Luft oder Sauerstoff bei Temperaturen bis etwa 70°.

Unter dem Mikroskop zeigten die so dargestellten farblosen Ferritkristallisationen zwei verschiedene Kristallformen. Bei der Luftoxydation zwischen 40 und 60° fällt ein Ferrit mit 4Na auf 1Fe aus, bei 20–25° dagegen ein Ferrit mit 5Na auf 1Fe. Während das rote Metaferrit NaFeO<sub>2</sub> das Natriumsalz der „Säure“ HFeO<sub>2</sub> darstellt, sind diese farblosen Ferrite komplexe Hydroxosalze des dreiwertigen Eisens, die durch Addition von NaOH an Fe(OH)<sub>3</sub> entstehen. Sie sind in konzentrierten Laugen bei gewöhnlicher Temperatur bemerkenswert schwer löslich und entsprechen vollständig den von uns<sup>20)</sup> früher beschriebenen grünen Hydroxochromiten, wie folgende Gegenüberstellung zeigt.

Tabelle 4.

Natriumhydroxo-ferrite	-chromite
Durch Oxydation von Ferroatlösung	
bei 30–70° $[\text{Fe}(\text{OH})_7]_{\text{Na}_4} \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cr}(\text{OH})_7]_{\text{Na}_4} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
bei 20–25° $[\text{Fe}(\text{OH})_8]_{\text{Na}_5} \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cr}(\text{OH})_8]_{\text{Na}_5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Es ist verständlich, daß sich bei höherer Temperatur das um 1 NaOH ärmere Tetra-natrium-heptahydroxo-aquo-ferrit bildet. Übrigens haben noch nicht veröffentlichte Untersuchungen über Alkali-Aluminate gezeigt, daß auch beim Aluminium ein entsprechendes Tetra-natrium-aluminat leicht erhalten werden kann, während das so oft genannte Tri-natrium-aluminat höchstens in einem sehr engen Bereich von Laugenkonzentration und Temperatur existiert.

Führt man endlich die Oxydation der Ferroatlösung (50%ige Natronlauge) mit Luft bzw. Sauerstoff bei 100 bis 130° durch, so scheidet sich ein bisher in der Literatur nicht beschriebenes, olivgrünes Metaferrit NaFeO<sub>2</sub>, also ein Isomeres der oben genannten roten Verbindung, in schönen

<sup>15)</sup> A. Thiel, Kohle u. Erz **30**, 850 [1927].

<sup>16)</sup> X. Thiesse, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **200**, 136 [1935].

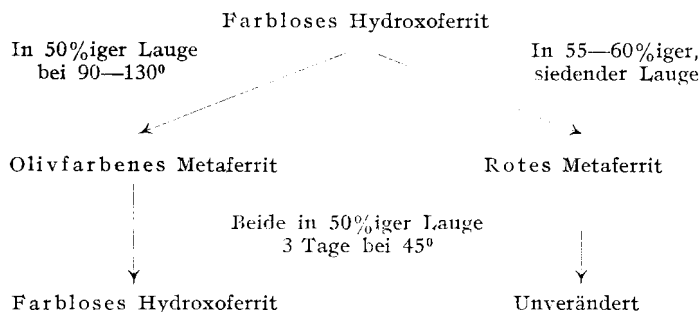
<sup>17)</sup> J. D'Ans u. J. Löffler, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1453 [1930].

<sup>18)</sup> A. Krause, Roczniki Chem. **14**, 504 [1934].

<sup>19)</sup> A. Haber u. W. Pick, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **7**, 215, 724 [1900].

<sup>20)</sup> R. Scholder u. R. Patsch, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 411 [1934].

Nadeln aus. Von der Ferroatlösung kann man endlich aber auch zu diesem roten Metaferrit gelangen, wenn die Ferroatlösung mit 55—60%iger Natronlauge hergestellt und dann siedend mit Sauerstoff oxydiert wird. Diese beiden wasserfreien, in ihrer Farbe so verschiedenen isomeren Metaferrite der Zusammensetzung  $\text{NaFeO}_2$  unterscheiden sich auch in ihrem chemischen Verhalten. Das rote Metaferrit ist sehr beständig und kann mit verdünnter Lauge und kurz sogar mit Wasser gewaschen werden, ohne daß Zersetzung eintritt, während das olivfarbene schon durch 20%ige Lauge zersetzt wird. Das Schema zeigt die genetischen Beziehungen:



Das sehr verschiedene Ergebnis der Oxydation von Ferroatlösungen in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration und der Temperatur ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Konzentration der Lauge	Oxydationstemperatur	Ergebnis
50%ige	15—25°	Farbloses Penta-Natriumhydroxoferrit
50%ige	30—70°	Farbloses Tetra-Natriumhydroxoferrit
50%ige	80—100°	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ + olivfarbenedes Metaferrit
50%ige	100—130°	Olivfarbenedes Metaferrit
55%ige	130°	Olivfarbenedes + rotes Metaferrit
60%ige	130—140°	Rotes Metaferrit

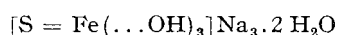
Über die Art der Isomerie des roten und olivfarbenen Metaferrits kann vorläufig nichts Sicheres gesagt werden. Es ist am wahrscheinlichsten, daß Polymerie vorliegt. So nimmt auch Krause<sup>21)</sup> für die „eisenige Säure“ die polymere Formel  $\text{H}_4\text{Fe}_4\text{O}_8$  mit ringförmigem Bau an und formuliert entsprechend das von ihm dargestellte Silbermetaferrit als  $\text{Ag}_4\text{Fe}_4\text{O}_8$ .

#### Natriumthioferroat und -thioferrit.

In der älteren Literatur finden sich mehrfach Angaben, daß stark alkalische, eisenhaltige Lösungen durch Zusatz von Alkalisulfid grün bzw. tiefrot gefärbt werden. Versetzt man eine mit 50%iger Lauge hergestellte Ferroatlösung mit  $\text{Na}_2\text{S}$ , so entsteht sofort eine solche tief dunkelgrüne Lösung; Fällung von  $\text{FeS}$  tritt nicht ein. Vielmehr scheidet sich allmählich ein schwarzgrüner, kristalliner Niederschlag aus. Kocht man Ferrum reductum mit 50%iger Lauge unter Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}$ , so erhält man nach der Filtration vom nicht gelösten Fe ebenfalls eine dunkelgrüne Lösung, die beim Stehen eine Kristallisation liefert mit dem Verhältnis

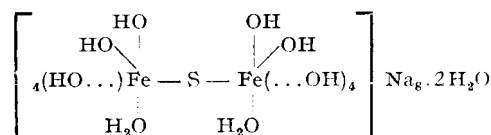
$$\text{Fe} : \text{S} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,08 : 3,10 : 3,68.$$

Diese grünschwarzen Kristalle sind mit großer Wahrscheinlichkeit ein Natrium-thio-hydroxo-ferroat von folgender Konstitution:



Schließlich gelang auch die Darstellung eines einfachen Thiohydroxoferrits aus den durch  $\text{Na}_2\text{S}$ -Zusatz tiefrot

gefärbten Hydroxo-ferrit-Lösungen. Die Verhältnisse liegen hier keineswegs einfach, da offenbar Mischkristallreihen existieren. Das von uns dargestellte, dunkelbraune, in prächtigen, mikrokristallinen Polyedern kristallisierende Thioferrit mit dem Verhältnis  $\text{Fe}:\text{S}:\text{Na}:\text{H}_2\text{O} = 1:0,57:4,20:5,34$  ist sehr wahrscheinlich die Grenzverbindung einer Mischkristallreihe und kann als Thiohydroxo-ferrit aufgefaßt werden:



#### Ferrate und Perferrate<sup>22)</sup>.

Die Ferrate, die den Chromaten und Manganaten völlig entsprechen, sind trotz ihrer Zersetzlichkeit gut untersucht. Wir haben uns mit ihnen nicht beschäftigt. Dagegen interessierten uns die in *Gmelins* Handbuch, 8. Auflage, Bd. Eisen, aufgenommenen Angaben von Goralewitsch<sup>23)</sup> über die Darstellung von Perferraten, z. B.  $\text{K}_2\text{FeO}_5$ , in denen das Eisen achtwertig vorliegen sollte. Im engsten Anschluß an die russische Originalliteratur wurden die Versuche von Goralewitsch vielfach wiederholt, schließlich auch mit gewissen Änderungen. Es gelang uns jedoch nie, ein derartiges Perferrat darzustellen, so daß wir annehmen möchten, daß diese Verbindungen als Vertreter des achtwertigen Eisens aus der chemischen Literatur wieder zu streichen sind.

#### Filtration heißer, konzentrierter Laugen.

Für die Filtration unserer Laugen verwendeten wir ausschließlich Glasfiltergeräte von Schott & Gen., Jena. Dabei ergab sich, daß die engporigen Filterplatten G 4 zwar klare Filtrate lieferten, aber durch die heißen, konzentrierten Laugen in kürzester Zeit zerstört wurden, während die Filterplatten G 3 gegenüber diesen Laugen eine recht bemerkenswerte Lebensdauer zeigten, aber vielfach kein klares Filtrat lieferten. Auf unsere Veranlassung hat die Firma Schott & Gen. Spezialnutschen G 4 für die Filtration heißer, konzentrierter Laugen angefertigt, die sich ausgezeichnet bewährt haben. Nach unseren Erfahrungen besitzen sie die beachtliche Widerstandsfähigkeit von G 3 und liefern völlig klare Filtrate wie G 4.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird ein Überblick über das chemische und elektrochemische Verhalten von Eisen gegenüber Wasser und Laugen gegeben.
2. Die Korrosion von Eisen in starken Laugen wurde untersucht. Die Auflösung von Eisen in starken heißen Laugen ist durch das unedle Potential des Eisens und die Bildung komplexer  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Hydroxoanionen bedingt.
3. Aus den Ferroatlösungen konnten definierte Hydroxoferroate isoliert werden.
4. Durch Oxydation von Ferroatlösungen unter verschiedenen Bedingungen wurden gut kristallisierte, farblose Hydroxoferrite und zwei hinsichtlich Farbe und chemischem Verhalten verschiedene isomere Metaferrite von der Formel  $\text{NaFeO}_2$  dargestellt. In den Lösungen starker Alkalien liegt das dreiwertige Eisen als Hydroxoanion vor.
5. Die Grün- bzw. Rotfärbung eisenhaltiger Lauge bei Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}$  ist durch die Bildung von Thiohydroxoferroat bzw. -ferrit bedingt.
6. Die von Goralewitsch beschriebenen Perferrate konnten nach seinen Angaben nicht erhalten werden.

[A. 28.]

<sup>22)</sup> Experimentell bearbeitet von Dr. E. Wirth.

<sup>23)</sup> D. K. Goralewitsch, J. russ. phys.-chem. Ges. 58, 1142 [1926]; Chem. Ztrbl. 1927 I 2051.

<sup>21)</sup> A. Krause u. K. Pilawski, Z. anorg. allg. Chem. 197, 301 [1931].