

gegeben. Die Grenze der Nachweisbarkeit des Magnesiums war bei diesen Versuchen die gleiche, wie vorher angegeben¹⁾.

Zum Nachweis des Kaliums eignet sich der Bogenapparat nicht, denn in Lösungen, die weniger als 2-prozentig an Kaliumchlorid waren, konnten die für Kalium charakteristischen Linien 434 und 404.6 $\mu\mu$ nicht mehr wahrgenommen werden. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt also bei einem Gehalt von 20 mg KCl oder 11 mg K in 1 ccm.

Hingegen läßt sich der Flammenbogen zur Unterscheidung wägbarer und unwägbarer Mengen von Natriumsalzen benutzen. Während die D-Linie (589.3 $\mu\mu$) im Bogen- wie im Bunsen-Brenner schon durch die geringen Natriumpuren, die sich stets in der Laboratoriumsluft, im destillierten Wasser usw. befinden, hervorgerufen wird, tritt bei wägbaren Natriummengen im Lichtbogen neben andren Linien des Natrium-Spektrums besonders auch die von 568.6 $\mu\mu$ Wellenlänge hervor. Und zwar liegt die Grenze der deutlichen Sichtbarkeit dieser Linien bei einem Gehalt von 0.04 mg Natrium in 1 ccm.

Zusammenfassung. Es wird ein Apparat zur Erzeugung von Bogen-Spektren beschrieben, der sich zum Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse besser eignet als der Spektral-Bunsen-Brenner, da er auch Magnesium nachzuweisen gestattet, das im Bunsen-Brenner kein Emissions-Spektrum zeigt und beim Nachweis von Calcium, Strontium und Barium den Bunsen-Brenner an Empfindlichkeit um das 20- bis 2000-fache übertrifft.

413. R. F. Weinland und Hans Reihlen: Über Ferri- und Chromiformiate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 9. Oktober 1913.)

Bei der Darstellung von Ferriformiat aus Natriumformiat und Ferrisalzen²⁾ beobachteten wir, daß aus den roten Lösungen, wenn sie viel Formiat enthielten (auf 1 Mol. Ferrisalz mindestens 12 Mol. Formiat), ein blaßgrüner, krystallinischer Körper sich ausschied. Dieser erwies sich als das Natriumsalz einer Hexaformiato-ferrisäure:



¹⁾ Diese Versuche wurden von Hrn. Dr. Lummerzheim ausgeführt, dem wir hierfür unsern besten Dank aussprechen.

²⁾ Vergl. die Darstellung des Ferriacetates aus Eisenchlorid und Natriumacetat. Z. a. Ch. 67, 250 [1910].

Wir haben infolge dieser Beobachtung eine Untersuchung über die bei der Wechselwirkung zwischen Ferrisalz und Natriumformiat entstehenden Verbindungen ausgeführt und hierbei das Folgende festgestellt.

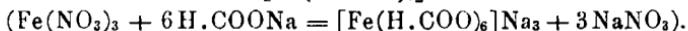
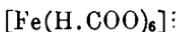
Fügt man zu einer Lösung von Eisenchlorid¹⁾ (1 Mol.) ungefähr die äquivalente Menge²⁾ Natriumformiat (3 Mol.), so färbt sie sich tief dunkelrot, wie schon lange bekannt ist. In dieser Lösung befindet sich das Kation der Hexaformiato-triferribase:



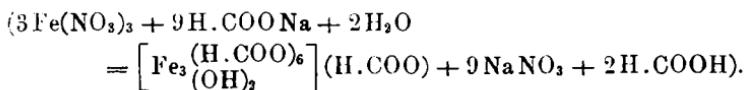
welche der Hexaacetato-triferribase der roten Ferriacetatlösungen entspricht. Auf Zusatz von festem Natriumformiat verbllassen diese roten Lösungen allmählich und von einer bestimmten Menge Natriumformiat scheidet sich das obige blaßgrüne Salz aus.

Fügt man andererseits zu einer gesättigten Lösung von Natriumformiat (50-prozentig) eine kleine Menge einer konzentrierten Ferri-chlorid- oder -nitratlösung, so erhält man eine hellgrüne Flüssigkeit, und erst bei Zusatz von mehr Ferrisalz tritt die gewöhnliche rote Farbe auf.

Bei Gegenwart von sehr viel Natriumformiat bildet sich biernach das komplexe, hellgrüne Anion der Hexaformiato-ferrisäure:



Ist der Überschuß weniger groß, so entsteht, ebenso wie immer, wenn nicht konzentriert genug gearbeitet wird (s. u.), das komplexe, rote Kation der Hexaformiato-triferribase:

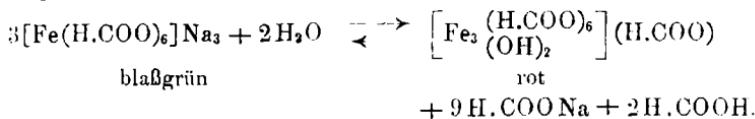


Des weiteren wird eine, wie oben beschrieben zu erhaltende, grüne Lösung auf Zusatz von Wasser rot und auch das grüne, feste Salz färbt sich in feuchter Luft oberflächlich rot und löst sich mit

¹⁾ Wir haben häufig auch Ferrinitrat benutzt, da das sich dann bildende Natriumnitrat sehr leicht löslich ist, während das bei der Verwendung von Eisenchlorid entstehende Natriumchlorid sich ausscheiden und die Verbindungen verunreinigen kann.

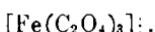
²⁾ Diese Rotfärbung tritt auch schon bei Zusatz von viel weniger Natriumformiat ein.

roter Farbe in Wasser. In den Lösungen befinden sich die beiden Komplexe im Gleichgewicht:



Man kann an diesem Fall der Ferriformate den Wechsel der Farbe mit Änderung des Komplexes in typischer Weise beobachten.

Die Zusammensetzung des grünen Natrium-formato-ferriats entspricht z. B. der des Kaliumferricyanids, das Eisen besitzt auch bei dem Formiatokomplex die Koordinationszahl 6. Die blaßgrüne Farbe des Hexaformiato-Anions erinnert an die tiefgrüne des Trioxalatoferi-Anions.



Die Ähnlichkeit der Ameisensäure mit der Oxalsäure kommt auch bierin zum Ausdruck.

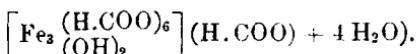
Die Fähigkeit der Ameisensäure, derartige komplexe Anionen zu bilden, ist bis jetzt in dieser prägnanten, der Oxalsäure ähnlichen Weise nicht beobachtet worden, sie drückt sich aber auch aus in der Existenz einiger als Doppelsalze von Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Zinkformiat einerseits, mit Bariumformiat andererseits beschriebenen Verbindungen¹⁾ der Zusammensetzung



sowie einiger von A. Stähler und F. Bachran²⁾ beobachteten, oliven-grünen Doppelformate des dreiwertigen Titans, z. B. des Kalium-salzes.



Was sodann die roten Ferriformiate betrifft, so stammt die erste Mitteilung über krystallisierte Salze der Hexaformiato-triferribase von Belloni³⁾). Er erhielt durch Einwirkung von Ameisensäure auf Ferrihydroxyd ein glänzend hellrotes, krystallinisches Salz, das das Monoformiat der obigen Base vorstellt:



O. P. Tower⁴⁾ hat diese Angabe von Belloni bestätigt.

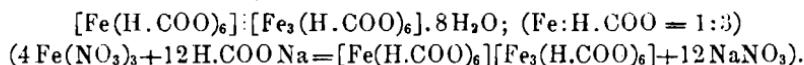
Wir haben eine Anzahl roter Formiate aus Ferrichlorid und Natriumformiat dargestellt und gefunden, daß ihre Zusammensetzung wechselt. Der Gehalt der Körper an Ameisensäure steigt mit dem

¹⁾ A. 266, 33 [1891]. ²⁾ B. 44, 2912 [1911]. ³⁾ Ar. 247, 123 [1909].

⁴⁾ Am. Soc. 32, 953 [1910]; C. 1910, II, 997.

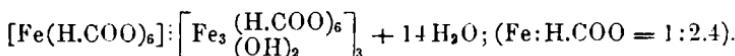
Gehalt der Lösung, aus der sie sich ausscheiden, an Natriumformiat. Da aber in den an Natriumformiat reicherden Lösungen zweifelsohne das blaßgrüne Anion der Hexaformiato-ferrisäure enthalten ist (s. o.), muß man annehmen, daß in den Salzen, die aus solchen Lösungen auskristallisieren, das grüne Anion vorhanden ist, mit anderen Worten, daß es sich bei diesen roten Verbindungen um Salze der blaßgrünen Hexaformiato-ferrisäure mit der roten Hexaformiato-triferribase handelt. Aber auch diejenigen Formiate, die sich aus Lösungen von etwa äquivalenten Mengen Ferrisalz und Natriumformiat ausscheiden, enthalten der Analyse nach wahrscheinlich die grüne Säure. Hiernach stellen die von uns erhaltenen roten Formiate folgende Salze vor:

1. Ein Salz aus je 1 Mol. Säure und Base:



In diesem Salz tritt die Base dreisäurig auf.

2. Ein Salz aus 1 Mol. Säure und 3 Mol. Base:



Hier ist die Base einsäurig.

Wir haben außerdem Salze beobachtet, deren analytische Werte zwischen denen der beiden angeführten Körper liegen, und welche somit ein Salz von 1 Mol. Säure mit 2 Mol. Base sein könnten; indessen hat man bei diesen keine Gewähr für Einheitlichkeit, sie können Gemenge der beiden anderen Salze vorstellen.

Das folgende Schema gibt an, welche Verbindungen aus Lösungen von Eisenchlorid, bezw. -nitrat und abnehmenden Mengen von Natriumformiat sich abscheiden:

| Ferrisalz Mol. | Natriumformiat Mol. | Ausgeschiedene Verbindung |
|-------------------|------------------------|--|
| 1 (Nitrat) | 12.5—20 | $[\text{Fe}(\text{H.COO})_6 \text{Na}_3]$, blaßgrün |
| 1 (Chlorid) | 6 | $[\text{Fe}(\text{H.COO})_6][\text{Fe}_3(\text{H.COO})_6] + 8\text{H}_2\text{O}$, rot |
| 1 » | 3.5—4.65 | $[\text{Fe}(\text{H.COO})_6] \left[\begin{array}{l} \text{Fe}_3(\text{H.COO})_6 \\ (\text{OH}) \end{array} \right]_3$? rot $\left[\begin{array}{l} \text{Fe}_3(\text{H.COO})_6 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right]$ |
| 1 » | 2.4 | $[\text{Fe}(\text{H.COO})_6] \left[\text{Fe} \frac{(\text{H.COO})_6}{(\text{OH})_2} \right]_3 + 14\text{H}_2\text{O}$, rot |

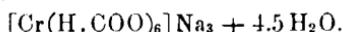
Aus diesen Beobachtungen an den Ferriformiaten geht hervor, daß Salze von Schwermetallen ziemlich kompliziert zusammengesetzt sein können.

Das einzige, bis jetzt bekannte, einfache Salz der Hexaformiato-base ist hiernach das Formiat von Belloni. Wir haben, wie Tower, vergeblich versucht, ein Chlorid, Dithionat, Chloroplatinat oder Sulfat derselben darzustellen. Bei der Acetatobase war es seinerzeit gelungen, ein Nitrat, Chloroplatinat und Chlorostannat zu erhalten¹⁾. Allerdings läßt der Gehalt von rund 1 % Chlor in den mittels Eisen-chlorid bereiteten Formiaten auf die Existenz eines Chlorids der Base schließen²⁾.

Diese Beobachtungen bei den Ferriformiaten veranlaßten uns, die entsprechende Untersuchung beim dreiwertigen Chrom durchzuführen.

Bei einem sehr großen Überschuß von Natriumformiat (Cr:H.COONa etwa wie 1:50—80) scheidet sich zugleich mit Natriumformiat ein in flachen, grünen Nadeln krystallisierender Körper aus, über den wir später berichten werden.

Aus Lösungen, welche auf 1 Mol. Chrominitrat etwa 30 Mol. Natriumformiat enthalten, scheidet sich nach wenigen Stunden ein zweiter, grünvioletter Körper aus, der dem blaßgrünen Trinatrium-hexahexaformiato-ferriat entspricht und ein Trinatrium-hexahexaformiato-chromiat vorstellt:



In reinem Zustande erhält man dieses Salz indessen nur aus Lösungen, welche weniger Natriumformiat enthalten (etwa beim Verhältnis Cr:H.COONa = 1:14).

Das Salz erscheint in Form von rhomboedrischen, zum Teil sehr gut ausgebildeten Krystallen. Aus seiner wäßrigen Lösung wird durch Ammoniak erst beim Kochen hydratisches Chromoxyd gefällt, es handelt sich also um eine ziemlich beständige, der Chromoxalsäure an die Seite zu stellende Säure.

Bei weiterer Verminderung der Menge des Natriumformiats bis zum Verhältnis 1:7 bzw. 1:3.5 scheiden sich sogleich violette, krystallinische Pulver aus, welche verschiedene Verbindungen vorstellen, deren Untersuchung noch aussteht.

Experimenteller Teil.

1. Trinatrium-hexahexaformiato-ferriat, $[\text{Fe}(\text{H.COO})_6] \text{Na}_3$.

Zur Darstellung dieses Salzes gibt man entweder zu 77—103 g einer gesättigten (50-prozentigen) Natriumformiatlösung 18 g 66-prozentiger Ferrinitratlösung $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 9 \text{H}_2\text{O} (404.0)) \cdot \text{H.COONa} + 1 \text{H}_2\text{O}$

¹⁾ B. 42, 3881 [1909]; Z. a. Ch. 66, 157 [1910].

²⁾ Es wurde eigens festgestellt, daß diese Formiate frei von Alkali waren, das Chlor also nicht von Natriumchlorid herrührte.

(86.0) = 1 : 15 bzw. 1 : 20), oder man löst 40 g Natriumformiat und 15 g Ferrinitrat in 60 g Wasser ($\text{Fe} \cdot \text{H.COONa} + \text{H}_2\text{O} = 1 : 12.5$). Aus diesen Lösungen scheidet sich das blaßgrüne Salz bald oder im Laufe von wenigen Tagen aus. So dargestellt, enthält es etwas Natriumnitrat, von dem es durch Umkristallisation nicht befreit werden kann. Betreffs der Umkristallisation ist zu bemerken, daß man das Salz in ganz wenig (gleichen Teilen) kochendem Wasser lösen kann, während sich verdünntere Lösungen beim Erwärmen unter Abscheidung basischer Salze zersetzen. Die Lösung ist tiefrot, gibt aber beim Erkalten das grüne Salz wieder.

Das Salz bildet ein blaßgrünes, krystallinisches Pulver, unter dem Mikroskop farblose, rechtwinklige Täfelchen, welche in großer Zahl aufeinander geschichtet sind. Die übrigen Eigenschaften des Salzes s. o. S. 3145.

I. 0.4375 g Sbst.: 0.0827 g Fe_2O_3 , 0.2365 g Na_2SO_4 . — 0.1447 g Sbst.: 0.9710 g Hg_2Cl_2 ¹⁾. — II. Umkryst. Salz. 0.6554 g Sbst.: 0.1257 g Fe_2O_3 , 0.3636 g Na_2SO_4 . — 0.1374 g Sbst.: 0.9376 g Hg_2Cl_2 . — III. 0.4776 g Sbst.: 0.0892 g Fe_2O_3 , 0.2596 g Na_2SO_4 .

Aus dem bei allen Präparaten annähernd gefundenen Verhältnis $\text{Fe} : \text{Na} = 1 : 3.25$, statt wie 1 : 3, berechnet sich eine Beimengung von 0.25 Mol. NaNO_3 auf 1 Mol. des Salzes.

| | | |
|---|---|--|
| $[\text{Fe}(\text{HCOO})_6]\text{Na}_3 + 0.25 \text{ NaNO}_3$ | (416.15). | |
| Ber. | Fe 13.42, HCOO 64.89, Na 17.96. | |
| Gef. | I » 13.22, » 64.1, » 17.5. » II » 13.42, » 65.2, » 17.96. » III » 13.07, » —, » 17.6. | |

2. Rote Ferriformate, die Salze der Hexaformiatoferrisäure mit der Hexaformiatotriferribase vorstellen.

Bei der Darstellung dieser Formate aus Ferrisalz und Natriumformiat erhält man aus derselben Lösung nicht stets genau dasselbe Salz, insofern bei verschiedenen langer Dauer der Krystallisation die späteren Ausscheidungen eine andre Zusammensetzung haben können. Außerdem ist die Temperatur von Einfluß; wir arbeiteten bei gewöhnlicher Temperatur.

Sämtliche Salze bilden ziegelrote, krystallinische Pulver, unter dem Mikroskop Nadeln.

a) Salz von 1 Mol. Säure mit 1 Mol. Base ($\text{Fe} : \text{HCOO} = 1 : 3$).

Dieses Salz scheidet sich in guter Ausbeute aus einer Lösung von 27 g $\text{FeCl}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ (270.3) ($1/10$ Mol) und 50 g $\text{H.COONa} + \text{H}_2\text{O}$ (86.0) ($6/10$ Molen) in 150 g Wasser aus.

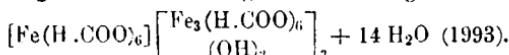
¹⁾ Ameisensäure-Bestimmung nach Franzen und Egger, J. pr. [2] 88, 323 [1911].

0.3986 g Sbst.: 0.1400 g Fe_2O_3 . — 0.1167 g Sbst.: 0.7388 g Hg_2Cl_2 .
 $[\text{Fe}(\text{H.COOC})_6][\text{Fe}_3(\text{H.COOC})_6] + 8\text{H}_2\text{O}$ (907.6). Ber. Fe 24.61, HCOO 59.51.
Gef. » 24.57, » 60.5.

b) Salz von 1 Mol. Säure mit 3 Mol. Base ($\text{Fe:H.COOC} = 1:2.4$).

Dieses Salz krystallisiert aus einer Lösung von 27 g $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{1}{10}$ Mol) und 20.6 g $\text{H.COONa} + \text{H}_2\text{O}$ ($\frac{2.4}{10}$ Molen) in 150 g Wasser in guter Ausbeute aus.

0.3703 g Sbst.: 0.1500 g Fe_2O_3 , 2.112 g Hg_2Cl_2 . — 1.8920 g Sbst.: 0.7612 g Fe_2O_3 . — 0.8120 g Sbst.: 0.3272 g Fe_2O_3 .



Ber. Fe 28.02, H.COOC 54.20.

Gef. » 28.33, 28.14, 28.18, » 54.50.

0.4832 g eines etwas wasserreichereren Salzes lieferten 0.1886 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 27.3\%$ Fe. 0.0814 g desselben Salzes: 0.4518 g $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 53.0\%$ H.COOC. Hiernach verhält sich $\text{Fe:H.COOC} = 1:2.41$.

c) Salze, deren Zusammensetzung zwischen derjenigen von a) und b) liegt.

Derartige Salze scheiden sich aus Lösungen aus, welche auf 27 g $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{1}{10}$ Mol) 30 bezw. 40 g $\text{H.COONa} + \text{H}_2\text{O}$ ($\frac{3.5}{10}$ bzw. $\frac{4.65}{10}$ Mole) in 150 g Wasser gelöst enthalten. Die Ausbeute ist beim zweiten Salz klein.

0.3577 g Sbst.: 0.1862 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 26.6\%$ Fe. — 0.1118 g Sbst.: 0.6740 g $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 57.6\%$ H.COOC. — 0.4092 g Sbst.: 0.1534 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 26.2\%$ Fe. — 0.1743 g Sbst.: 1.0106 g $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 55.4\%$ H.COOC.

Hiernach verhält sich $\text{Fe:H.COOC} = 1:2.68$, bezw. 1:2.62; für ein Salz aus 1 Mol. Säure und 2 Mol. Base ist $\text{Fe:H.COOC} = 1:2.57$.

3. Trinatrium-hexaformiato-chromiat, $[\text{Cr}(\text{H.COOC})_6]\text{Na}_3 + 4.5\text{H}_2\text{O}$.

Man fügt zu einer Lösung von 8 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ (400.2) in 5 g Wasser eine solche von 20.6 bezw. 24.1 g $\text{H.COONa} + \text{H}_2\text{O}$ (86.0) in 41 bezw. 48 g Wasser ($\text{Cr:H.COONa} = 1:12$, bezw. 1:14). Das Salz scheidet sich bald in guter Ausbeute aus. Es bildet grünviolette Krystalle von rhomboedrischem Habitus. Ammoniak fällt die wäßrige Lösung erst beim Kochen.

1.2560 g Sbst.: 0.2104 g Cr_2O_3 . — 0.5322 g Sbst.: 0.2534 g Na_2SO_4 . — 0.3212 g Sbst.: 40.8 ccm $\frac{1}{20}\text{-n.}$ $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.2490 g Sbst.: 31.8 ccm $\frac{1}{20}\text{-n.}$ $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. — 0.7706 g Sbst.: 0.3484 g Na_2SO_4 . — 0.1410 g Sbst.: 0.8442 g Hg_2Cl_2 . — 0.0968 g Sbst.: 0.5764 g Hg_2Cl_2 . — 0.1198 g Sbst.: 0.0649 g CO_2 .
 $[\text{Cr}(\text{H.COOC})_6]\text{Na}_3 + 4.5\text{H}_2\text{O}$ (472.1).

Ber. Cr 11.01, H.COOC 57.20, C 15.25, Na 14.62.
Gef. » 11.46, 11.01, 11.07, » 57.21, 56.90, » 14.77, » 15.4, 14.64.

Tübingen, 8. Oktober 1913.