Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Alex. Naumann zu Giessen.

Zur Kenntniss der eisensauren Salze;

von

L. Moeser.

Einleitung.

Die Thatsache, dass die durch Verpuffen von Eisenfeile mit Salpeter erhaltene Schmelze beim Behandeln mit Wasser eine dunkelrothe unbeständige Lösung gibt, war schon im Jahre 1702 dem Chemiker Stahl¹⁾ bekannt. Aehnliche Lösungen erhielten Eckeberg²⁾ und Becquerel³⁾ beim Glühen von Gadolinit, bezw. Eisenoxyd mit Aetzkali. Als färbenden Bestandtheil nahm man irrthümlicherweise eine Verbindung von Eisenoxyd mit Kali an, welche mit rother Farbe in Wasser löslich, durch den Einfluss des Wassers rasch in gelöst bleibendes Kalihydrat und niederfallendes Eisenhydroxyd zerlegt werde. Becquerel beobachtete auch, dass die Lösung bei ihrer Zersetzung Sauerstoff entwickelt, was er jedoch der Zersetzung des beim Glühen von Kali an der Luft gebildeten Kalium-superoxyds zuschrieb.

Der Erste, welcher erkannte, dass die rothe Farbe der Lösung von einem höheren Oxyde des Eisens, der Eisensäure herrührt, war Fremy⁴⁾. Derselbe beschäftigte sich näher mit der Untersuchung der eisensauren Salze und bestimmte darin das Verhältniss von Eisen und Sauerstoff als der Formel FeO_3 entsprechend. Diese Formel wurde nach verschiedenen Methoden von Rose⁵⁾, Smith⁶⁾ und Mollins⁷⁾ für Kalium- und Baryum-ferrat bestätigt.

¹⁾ Kopp's Gesch. d. Chem. 1, 192.

²⁾ Scherer's J. 9, 607.

³⁾ Ann. Chim. Phys. 51, 105. 1834.

⁴⁾ Compt. rend. 12, 23; 14, 442; 15, 1106; 16, 187, 1840—1844.

⁵⁾ Pogg. Ann. 59, 321, 1843.

⁶⁾ Phil. Mag. 23, 217, 1843.

⁷⁾ Ber. 4, 626, 1871.

Die freie Eisensäure und ihr Anhydrid sind nicht bekannt, von den Salzen derselben sind bisher nur das Kalium-, Natrium- und Baryumsalz dargestellt worden. Dieselben sind nur in trockenem Zustande beständig, bei Gegenwart von Wasser zerfallen erstere rascher, letzteres langsamer unter Bildung von Metallhydroxyd, Ferrihydroxyd und Sauerstoff. Infolge ihrer grossen Zersetzlichkeit bei Gegenwart von Wasser gelingt es nicht, sie ganz rein darzustellen, um so weniger, da ihre Tendenz zu zerfallen mit der Concentration und Reinheit der Lösungen wächst.

Es sind eine ganze Reihe von Bildungsweisen eisensaurer Salze bekannt, von denen aber nur wenige zur praktischen Darstellung sich eignen. Die seither bekannten Bildungs- und Darstellungsweisen seien zunächst kurz besprochen.

Kaliumferrat.

1. Die bekannteste und einfachste Methode zur Darstellung von Kaliumferrat ist diejenige durch Verpuffen einer Mischung von Eisenfeile mit dem doppelten Gewicht Salpeter.

Nach Fremy bringt man am besten in einen rothglühenden hessischen Tiegel 5 Grm. Eisenfeile und, nachdem dieselbe glühend geworden, 10 Grm. vorher geschmolzenen und gepulverten Salpeter. Die Reaction ist sehr heftig und verläuft fast momentan; das Produkt enthält beträchtliche Mengen von Kaliumferrat.

Um die Bildung von Kaliumferrat in der Vorlesung zu zeigen, empfiehlt A. W. Hofmann¹⁾ folgendes Verfahren: Ein Gemenge von 1 Gewichtsth. Eisenfeile mit 2 Gewichtsth. Salpeter erhitzt man in einem kleinen Glaskölbchen mittels eines kräftigen Brenners. Sobald die Entzündung an einem Punkt beginnt, nimmt man die Flamme weg. Das Erglühen setzt sich rasch durch die ganze Masse hindurch fort und „es sprüht alsbald eine glänzende Feuergarbe aus der Mündung des Kölbchens hervor.“

Ausser den genannten Verfahren sind noch andere zur zweckmässigen Darstellung von eisensaurem Kalium durch die

¹⁾ Ber. 2, 239, 1869.

Verpuffungsmethode von Trommsdorff¹⁾ und von Wackendorfer²⁾ angegeben worden.

Zur Darstellung grösserer Mengen der Kaliumferratschmelze sind alle diese Vorschriften wenig geeignet, denn beim Verpuffen grösserer Mengen der Mischung wird das gebildete Ferrat durch die allzu heftige und andauernde Gluth wieder grösstentheils zerstört. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes kann ich folgendes Verfahren empfehlen, wonach ich beliebig grosse Mengen der Ferratschmelze von gleich bleibender ergiebigster Qualität in kürzester Zeit erhielt.

Man bringt die vorher getrocknete innige Mischung von 1 Gewichtsth. feiner Eisenfeile mit 1,8 bis 2 Gewichtsth. Salpeter auf eine Eisenplatte in 1 bis 2 Cm. hoher Schicht und bewirkt die Entzündung mit Hülfe einer Mischung von ungefähr gleichen Gewichtsth. Eisenfeile und Salpeter, von welcher man eine kleine Menge an das Ende der Schicht anfügt und anzündet. Die Glüherscheinung setzt sich unter Bildung dicker, weisser Nebel von verflüchtigtem Kali von einem Ende zum anderen fort und es hinterbleibt eine schwarze, geschmolzene, hygroskopische Masse, welche reichlich eisensaures Kalium enthält.

Infolge ihres Gehaltes an Kaliumnitrit, das hierbei stets neben Kaliumferrat gebildet wird, zersetzt sich die concentrirte wässrige Lösung der Schmelze schon in wenigen Minuten und ist zur Herstellung einer etwas haltbareren Lösung eiskaltes Wasser erforderlich. Die Lösung hält sich um so länger, je tiefer die Temperatur und je stärker die Verdünnung ist.

2. Kaliumferrat bildet sich ferner beim starken, anhaltenden Glühen von Eisenoxyd mit Aetzkali unter Luftzutritt oder im Sauerstoffstrom. Das Eisenoxyd löst sich zunächst in dem geschmolzenen Kaliumhydroxyd auf unter Bildung von Kaliumferrit; die rothe Farbe des Eisenoxyds verschwindet und geht in die blassgrüne des Kaliumferrits über. Die Oxydation des letzteren zu Kaliumferrat geschieht durch das beim stärkeren Glühen des Aetzkalis unter Luftzutritt sich bildende Kaliumsuperoxyd. Diese Darstellungsweise ist nicht zu empfehlen, da man kaum Gefässe hat, welche bei dieser hohen Temperatur

¹⁾ Arch. Pharm. 29, 103, 1842.

²⁾ Das. 33, 41, 1843.

durch das Kaliumsuperoxyd nicht angegriffen werden. Platin ist wohl, trotzdem es stark angeätzt wird, das einzig brauchbare Material.

3. Durch Erhitzen von Eisenoxyd oder andern Eisenverbindungen mit Kaliumsuperoxyd wird leicht eisensaures Kalium erhalten. Beim Auflösen der Schmelze in Wasser wirkt das nicht zu vermeidende überschüssige Kaliumsuperoxyd zersetzend auf das Kaliumferrat ein und man erhält nur geringe Mengen oder gar kein Kaliumferrat unzersetzt in Lösung. Daher ist auch diese Darstellungsweise nicht zu empfehlen. Auch beim Verbrennen von metallischem Kalium oder Natrium in eisernen Gefässen wird durch Einwirkung des bei der Verbrennung entstandenen Superoxyds auf das Eisen häufig Ferrat gebildet.

4. Auf nassem Weg erhält man Kaliumferrat, wenn man Chlor in concentrirte Kalilauge leitet, in welcher Eisenhydroxyd suspendirt ist, oder, wenn man sehr concentrirte, Eisenhydroxyd enthaltende Kalilauge mit concentrirter Kaliumhypochloritlösung erwärmt.

Nach Merz¹⁾ bringt man zu 16 Theilen concentrirter Kalilauge (5:8) 5 Theile zwischen Fliesspapier abgepresstes Eisenhydroxyd, oder man vermischt Kalilauge (5:8) mit $\frac{1}{5}$ ihres Volumens Eisenchloridlösung von 1,13 spez. Gew. und leitet in die Flüssigkeit einen mässig starken Chlorstrom. Die Bildung von Ferrat erfolgt am besten bei 30°—50°; überschüssiges Chlor ist, da es zersetzend auf das Ferrat wirkt, zu vermeiden. Mit verdünnter Kalilauge geht die Umsetzung nicht vor sich, weil das Kaliumferrat nur bei Gegenwart von concentrirter Kalilauge sich längere Zeit unzersetzt hält.

Eine nach dieser Methode dargestellte Ferratlösung ist in Folge ihres Gehaltes an Kaliumhydroxyd und Kaliumhypochlorit viel beständiger als die nach andern Verfahren erhaltenen Lösungen und um so beständiger, je concentrirter sie ist.

Fremy fand, dass Kaliumferrat in gesättigter Kalilauge unlöslich ist und dass es daher aus seiner wässrigen Lösung durch Auflösen von festem Aetzkali bis zur Sättigung gefällt wird. So erhielt er aus der durch Chloreinleiten gebildeten

¹⁾ Dies. Journ. 101, 268, 1866.

Lösung das feste Kaliumferrat als ein schwarzrothes, mit Chlorkalium und andern Salzen verunreinigtes Krystallpulver. Durch Wiederauflösen und Fällern gelang es ihm jedoch nicht, die beigemengten Salze zu entfernen.

5. Auch auf elektrolytischem Wege lässt sich eisensaures Kalium darstellen. Nach Poggendorff¹⁾ elektrolysiert man eiskalte concentrirte Kalilauge unter Anwendung einer Eisenplatte als Anode. Bei Anwendung von gesättigter Kalilauge erhält man bei dieser, wie bei der vorigen Methode Kaliumferrat in Form eines schwarzrothen Krystallpulvers ausgeschieden.

6. In neuerer Zeit beobachteten W. Foster²⁾ und C. L. Bloxam³⁾ die Bildung von eisensaurem Salz bei Einwirkung von Natriumhypobromit, bzw. Brom und Aetzkali auf Eisenverbindungen. Letzterer empfiehlt als Vorlesungsversuch folgende Vorschrift:

In eine Eisenlösung bringt man ein Stückchen Kaliumhydroxyd, fügt einige Tropfen Brom hinzu und erwärmt, wenn nöthig, gelinde; die erhaltene dunkle Masse, welche sich mehrere Stunden unzersetzt hält, giebt beim Verdünnen mit Wasser eine dunkelrothe Lösung von eisensaurem Kali.

Natriumferrat.

Dasselbe ist dem Kaliumsalz sehr ähnlich. Wie dieses ist es eine schwarzrothe Masse, in Wasser sehr leicht mit tiefrother Farbe löslich und in Lösung ebenso zersetzlich. Von der Kaliumverbindung unterscheidet es sich wesentlich dadurch, dass es nicht aus seiner wässrigen Lösung durch Sättigen mit Aetznatron in fester Form ausgeschieden werden kann.

Auf trockenem Weg erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen von 1 Gewichtsth. Eisenoxyd mit 2 Gewichtsth. Natrium-superoxyd. Die erhaltene schwärzliche Masse zersetzt sich sehr leicht wieder bei stärkerem Erhitzen. Beim Auflösen in Wasser erhält man nur wenig unzersetztes Ferrat in Lösung, weil das überschüssige Natriumsuperoxyd mit demselben reagiert unter gegenseitiger Reduction und Sauerstoffentwicklung.

¹⁾ Pogg. Ann. 54, 373, 1841; 59, 315, 1843.

²⁾ Ber. 12, 846, 1879.

³⁾ Das. 19, 742, 1886.

Durch Verpuffen von Eisenfeile mit Natriumnitrat oder durch Glühen von Eisenoxyd mit Aetznatron unter Luftzutritt lässt sich kein Natriumferrat erhalten und zwar scheint die weniger grosse Glühbeständigkeit des Natriumsalzes die Ursache hiervon zu sein. Die übrigen Bildungsweisen des Kaliumferrats gelten auch für das Natriumferrat.

Baryumferrat.

Dasselbe erhält man als dunkelrothen amorphen Niederschlag beim Fällen einer Ferratlösung mit Chlorbaryum. Es ist in Wasser völlig unlöslich und in Folge dessen viel beständiger als andere eisensaure Salze. Durch Säuren wird es sofort unter Bildung von Ferrisalz und Baryumsalz unter Sauerstoffentwicklung zerstört. Die übrigen Angaben über das Verhalten des eisensauren Baryts sind meist unrichtig und einem bedeutenden Gehalt desselben an Baryummanganat zuzuschreiben, wie ich durch Versuche festgestellt habe.

Reinigung von Kaliumferrat.

Das nach irgend einem der seither bekannten Verfahren dargestellte feste Kaliumferrat hat die unangenehme Eigenschaft, in Folge seines Aetzkaligehaltes rasch Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen und sich dabei vollständig zu zersetzen. Ferner ist zu erwarten, dass die Gegenwart von KOH viele Ferratreactionen beeinträchtigt und zum Theil ganz verhindert, dass also das von KOH befreite, reine Kaliumferrat möglicherweise noch Reactionen geben wird, die bei dem unreinen Präparat durch die gleichzeitige Einwirkung des Kaliumhydroxyds verhindert werden.

Von diesem Gedanken ausgehend, versuchte ich das Kaliumferrat von seinem unvermeidlichen Gehalt an Aetzkali zu befreien und studirte sein Verhalten gegen Salzlösungen sowie gegen Alkohol. Erstere liessen sich nicht zur Entfernung von KOH verwenden, da sich das Ferrat zugleich mit demselben auflöste; wohl aber hat der Alkohol die Eigenschaft, das feste Kaliumferrat weder zu lösen noch zu zersetzen, wodurch eine Trennung von Kaliumhydroxyd ermöglicht ist.

Zur Darstellung von möglichst reinem, manganfreiem eisensaurem Kalium habe ich folgende auf Bildungsweise 6 beruhende Vorschrift ausgearbeitet:

80—90 Grm. frisch dargestelltes, zwischen Fliesspapier abgetrocknetes, manganfreies Eisenhydroxyd werden in einer Porzellanschale mit 100 Grm. Wasser und 50 Grm. mit Alkohol gereinigtem Kaliumhydroxyd angerührt; in die kalte Mischung trägt man allmählich 50 Grm. Brom ein und fügt nach und nach festes Aetzkali bis zur Sättigung hinzu, wobei man immer dafür Sorge trägt, dass die Flüssigkeit sich nicht stark erwärmt. Schliesslich giebt man noch einen Ueberschuss von 20 Grm. Kaliumhydroxyd hinzu, erwärmt dann vorsichtig unter Umrühren auf 60° eine halbe Stunde lang und lässt erkalten. Erwärmen auf 50° ist zu der Umsetzung erforderlich, Erwärmen über 60° ist dagegen zu vermeiden, da sonst wieder Zersetzung des entstandenen Ferrats eintritt. Das Eisenhydroxyd geht bei Gegenwart von überschüssigem Aetzkali durch den Sauerstoff des gebildeten Kaliumhypobromits in Kaliumferrat über, welches, in gesättigter Kalilauge unlöslich, sich als schwarzrothes Pulver, mit Kaliumbromid und -bromat verunreinigt, ausscheidet. Die Umsetzung des Eisenhydroxyds in Kaliumferrat geht hierbei fast quantitativ vor sich, was man daran erkennt, dass eine Probe der schwarzen Masse in Wasser sich völlig klar löst und innerhalb 5 Minuten keine Eisenhydroxydabscheidung erkennen lässt.

Nach dem Erkalten schöpft man das in Folge anhängender Sauerstoffbläschen hauptsächlich an der Oberfläche ausgeschiedene Kaliumferrat auf poröse Porzellanplatten und lässt trocknen. Das übrige suspendirte oder auf dem Boden sitzende eisensaure Kalium ist mit grösseren Mengen von oben genannten Salzen verunreinigt, daher zur Verarbeitung weniger geeignet. Das getrocknete Präparat lässt sich vom beigemengten Kaliumhydroxyd durch Decantiren mit 96procent. Alkohol leicht befreien und ist dann nicht mehr zerfliesslich. Es kann in diesem Zustande für die meisten Zwecke, so auch zur Darstellung des eisensauren Baryums dienen und ist als Präparat zur Demonstration der Eisensäure sehr geeignet, da es in gut schliessenden Gefässen unbegrenzt haltbar ist. In Folge seines Gehaltes an Bromkalium zersetzt es sich beim Auflösen

nur langsam, während sich das später beschriebene möglichst reine Kaliumferrat besonders in concentrirter Lösung rasch zersetzt.

Durch weiteres Auswaschen mit Alkohol lässt sich das Präparat von Bromkalium nicht befreien. Die Trennung von Bromkalium gelingt, wenn man das mittelst Aether ausgewaschene und getrocknete eisensaure Kalium wieder in Wasser löst und es aus der Lösung (50 Grm. in 100 bis 200 Grm. Wasser) durch Eingiessen derselben in überschüssigen 85procent. Alkohol (etwa 3 Lit.) ausfällt, wobei das Bromkalium in dem verdünnten Alkohol vollständig gelöst bleibt. Zur Erklärung muss ich hier bemerken, dass das ätzkalifreie Kaliumferrat auch noch in 85—80procent. Alkohol unlöslich ist und davon bei kurzer Einwirkung nicht wesentlich zersetzt wird, während das KOH-haltige in demselben rasch unter vollständiger Zersetzung zerfliesst. Das so gereinigte eisensaure Kalium ist ein fast schwarzes, nicht krystallinisches Pulver und enthält noch etwas Kaliumbromat. Durch nochmaliges Lösen und Wiederausfällen mit Alkohol erzielt man keine weitere Reinigung, weil das von Bromkalium befreite Ferrat beim Auflösen in wenig Wasser auch bei Eiskühlung sich äusserst rasch zersetzt und wohl 50% desselben verloren gehen, während das Kaliumbromat zum grössten Theil wieder ausfällt und daher ein an letzterem angereichertes Produkt erhalten wird.

Eigenschaften des Kaliumferrats.

Das so dargestellte, möglichst reine eisensaure Kalium ist ein röthlich schwarzes, nur wenig hygroskopisches Pulver, welches sich einige Zeit an der Luft unzersetzt hält und in gut schliessenden Gefässen Jahre lang unverändert bleibt. In Wasser ist es sehr leicht löslich, die (ätzkalifreie) Lösung reagirt alkalisch und ist in concentrirtem Zustande röthlich schwarz und undurchsichtig, in verdünntem tief dunkelroth und durchsichtig und zum Unterschied von Kaliumpermanganat ohne violetten Schein. Die Lösung besitzt denselben Geschmack und Ozongeruch wie Kaliumpermanganatlösung, nur verhältnissmässig schwächer. Merkwürdigerweise wirkt die verdünnte Lösung auf reines Papier, Holz und ähnliche organische Sub-

stanzen langsamer oxydirend und verliert die Farbe viel langsamer als eine entsprechend gewählte Kaliumpermanganatlösung von gleichem Gehalt an aktivem Sauerstoff. Auf der Haut erzeugt die Ferratlösung schwache, gelbbraune Flecke von Ferrihydroxyd. Die concentrirte, wässrige Kaliumferratlösung zersetzt sich äusserst rasch unter lebhafter Sauerstoffentwicklung, während die stark verdünnte sich stundenlang unzersetzt hält. In Aether, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln ist das Kaliumferrat unlöslich und wird bei Abwesenheit von Wasser davon nicht zersetzt; Alkohol kann bis zu 20% Wasser enthalten, ohne wesentlich zersetzend oder lösend einzuwirken. Bei stärkerer Verdünnung wird der Alkohol sehr bald unter Bildung von Aldehyd oxydirt.

Beim Erhitzen auf etwa 250° zersetzt sich das nach obiger Vorschrift bereitete Kaliumferrat unter Entwicklung von Sauerstoff und Hinterlassung eines grünlichen Rückstands von Kaliumferrit, welcher beim Befeuchten mit Wasser braun wird, indem er durch den Einfluss desselben in Kalihydrat und Eisenhydroxyd zerlegt wird. Diese Zersetzung wird wahrscheinlich durch das gleichzeitig vorhandene Kaliumbromat bewirkt.

Die freiwillige Zersetzung der Kaliumferratlösung wird ausser durch Kalium- und Natriumhydroxyd auch durch die Gegenwart anderer Kalium- und Natriumverbindungen, wie Kaliumchlorid, -bromid, -nitrat, -carbonat, Natriumcarbonat, Kalium- und Natriumhypochlorit verzögert. Dagegen beschleunigen Calcium-, Strontium- und Magnesiumsalze die Zersetzung, ebenso Metalle, Metalloxyde, Superoxyde und organische Stoffe. Eine sofortige Zersetzung des Ferrats wird bewirkt bei Zusatz von Säuren, auch Kohlensäure und sauer reagirenden Salzen, ferner durch Ammoniak, Ammoniumsalze und Wasserstoffsuperoxyd. Bei der Zersetzung mit starken Säuren entsteht Kalium- und Eisenoxysalz in Lösung unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff. Bei schwachen Säuren und sauer reagirenden Salzen entsteht neben Sauerstoff meist Ferrihydroxyd und bei Schwermetallsalzen ausserdem das Hydroxyd des betreffenden Metalls. Ammoniak wird von Kaliumferratlösung schon in der Kälte oxydirt unter Bildung von Stickstoff und Wasser. Diese Reaction kann zur Unterscheidung von Ferrat und Permanganat dienen, da letzteres erst in der Hitze auf Ammoniak einwirkt.

Schwefelwasserstoff wird von der Lösung des eisensauren Kalis sofort oxydirt; wird derselbe im Ueberschuss zugesetzt, so entsteht ein Niederschlag von Schwefeleisen, gemengt mit Schwefel; bei Ferratüberschuss dagegen bildet sich Eisenhydroxyd als Niederschlag und Kaliumsulfat in Lösung. Bei Gegenwart von Aetzkalkalien findet keine Abscheidung statt, sondern man erhält eine schwarzgrüne, unzersetzt filtrirbare Flüssigkeit, die sich nicht beim Kochen, wohl aber beim Eindampfen unter Abscheidung von Schwefeleisen zersetzt.

Neutrales Silbernitrat bewirkt in reiner Kaliumferratlösung unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung einen tief schwarzen Niederschlag von wahrscheinlich Silberferrit, welches schon beim Auswaschen mit Wasser grau wird und in seine Bestandtheile, Silberoxyd und Eisenoxyd, bezw. Eisenhydroxyd zerlegt wird. Aehnliche Niederschläge, nur noch viel unbeständiger, geben auch Quecksilberchlorid und Kupfersulfat.

Baryumferrat.

1. Die nach den alten Verfahren dargestellten Kalium- oder Natriumferratlösungen geben, da sie fremde durch Chlorbaryum fällbare Salze enthalten, einen mehr oder weniger verunreinigten Baryumferratniederschlag von ziegelrother bis dunkelcarmoisinrother Farbe. Um reinen, eisensauren Baryt herzustellen, ist die Anwendung einer von solchen Salzen freien Ferratlösung erforderlich, namentlich darf die Lösung kein Alkalicarbonat, -sulfat, und -hydroxyd enthalten. Am besten eignet sich hierzu das nach oben beschriebener Methode mit Alkohol von Kaliumhydroxyd befreite Kaliumferrat.¹⁾ Ist das Ferrat im Wasser vollkommen klar löslich ohne Ferrihydroxydabscheidung, so verreibt man dasselbe direct mit überschüssiger Chlorbaryumlösung bis zur gleichmässigen, feinen Vertheilung. Im andern Fall löst man das Ferrat in der ungefähr zehnfachen Menge Wasser, filtrirt durch eine geeignete Asbestschicht oder noch besser durch reines, vorher mit Ferratlösung behandeltes Filtrirpapier in die überschüssige Chlorbaryum-

¹⁾ Es ist besonders darauf zu achten, dass das zur Herstellung von Kaliumferrat verwendete Kaliumhydroxyd möglichst frei von Schwefelsäure und Kohlensäure ist, da sonst letztere in das Baryumsalz übergehen.

lösung unter Umrühren derselben hinein und wäscht den entstandenen Niederschlag von Baryumferrat durch Decantiren so lange aus, bis eine in Salpetersäure gelöste Probe keine Bromreaction mehr giebt. Hierauf trocknet man das Präparat erst auf porösem Porzellan, dann im Luftbad bei etwa 50°. Um die langsame Zersetzung des Baryumferrats bei Gegenwart von Wasser möglichst zu vermeiden, muss man die ganze Operation ohne Unterbrechung vornehmen, was in zwei bis drei Stunden wohl möglich ist.

2. Das eisensaure Baryum lässt sich auch ohne Zuhülfnahme des Kaliumsalzes darstellen, nämlich durch Behandeln eines Gemenges von Ferrihydroxyd und Baryumhydroxyd mit unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Salzen.

Erwärmt man frisch dargestelltes Eisenhydroxyd mit Baryumhypochloritlösung und überschüssigem Barytwasser bis nahe zum Sieden, so geht die anfangs gelbbraune Farbe des Eisenhydroxyds durch Grau und Schwarz in Dunkelroth über, indem sich Baryumferrat bildet. Es gelingt jedoch nicht, alles Eisenhydroxyd in eisensauren Baryt überzuführen, weil der letztere von Wasser, besonders in der Hitze, wieder zerlegt wird unter Bildung von Baryum- und Ferrihydroxyd und Sauerstoff.

Das Baryumhypochlorit lässt sich mit Vortheil durch Natrium- oder Kaliumhypochlorit, ferner weniger gut durch Chlorkalk und die entsprechenden Hypobromite ersetzen. Bei Anwendung von concentrirter Kalium- oder Natriumhypochloritlösung erfolgt die Bildung von Baryumferrat schon in der Kälte, wenn auch langsam und weniger vollständig.

Zur Darstellung eines verhältnissmässig guten Präparats kann ich folgende Vorschrift empfehlen:

Eine stark verdünnte, manganfreie Ferrisalzlösung, welche etwa 5 Grm. Eisen gelöst enthält, wird mit überschüssiger Natronlauge gefällt und das gebildete Hydroxyd durch Decantiren ausgewaschen. Ferner werden 750 Grm. 10procent. Natronlauge in der Kälte mit Chlor gesättigt, das freie Chlor durch Zusatz von etwas überschüssiger Natronlauge weggenommen, hierauf die Flüssigkeit mit einer zur Entfernung von Carbonat und Sulfat hinreichenden Menge Baryumhydroxydlösung versetzt und durch ein gehärtetes Filter filtrirt.

Man bringt nun den auf dem Filter abgetropften Eisenhydroxydniederschlag in ein grösseres Becherglas, trägt 200 Grm. möglichst kohlen säure freies krystallisirtes Baryumhydroxyd ein und setzt die Natriumhypochloritlösung hinzu. Hierauf erwärmt man bei möglichst abgehaltener Luft unter öfterem Umrühren auf 50°—60°. Hat die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe angenommen, so ist die Reaction nahezu beendigt und man lässt erkalten. Meistens genügt eine Erwärmung von 10—20 Min. auf obige Temperatur.

Das gebildete Baryumferrat wird nun durch Decantiren mit lauwarmem, reinem Wasser ausgewaschen, bis eine in Salpetersäure gelöste Probe keine Chlorreaction mehr giebt, hierauf auf's Filter gebracht und nach dem Abtropfen erst auf porösem Porzellan und dann im Luftbad bei 50° getrocknet.

Eigenschaften des Baryumferrats.

Das reine eisensaure Baryum ist ein dunkelcarmoisinrothes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver. In trockenem Zustande ist es beständig, bei Gegenwart von Wasser zersetzt es sich langsam unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Baryum- und Ferrihydroxyd. Beim Reiben auf der angefeuchteten Hand entwickelt es deutlich Ozongeruch, wenn es nicht mit Hydroxyd oder Carbonat verunreinigt ist. Lässt man das durch Fällung erhaltene Baryumferrat einen Tag unter destillirtem Wasser stehn und schüttelt es dann auf, so entweichen namhafte Mengen von Sauerstoffgas. In genügend feiner Vertheilung, wie es nach der letztbeschriebenen Methode erhalten wird, zersetzt sich das Baryumferrat schon nach kurzem Kochen mit Wasser vollständig in der oben erwähnten Weise.

Wird trocknes Baryumferrat auf 200°—300° erhitzt, so zersetzt es sich grösstentheils, bei stärkerem Erhitzen vollständig unter Abgabe von Sauerstoff und Wasser und Hinterlassung eines grünlichen Rückstandes von Baryumferrit.

Von Säuren und stark sauer reagirenden Salzen wird der eisensaure Baryt sofort unter stürmischer Sauerstoffentwicklung zerstört, indem Baryum- und Ferrisalz in Lösung gehen. Der entweichende Sauerstoff ist bei Anwendung von Salpetersäure oder Schwefelsäure ozonhaltig. Letztere wirkt nur wenig auf

den eisensauren Baryt ein, da das oberflächlich gebildete Baryumsulfat durch seine Unlöslichkeit die fernere Einwirkung der Schwefelsäure verhindert. Durch verdünnte Essigsäure wird der eisensaure Baryt in ganz analoger Weise vollständig zerstört, nur geht die Zersetzung weniger lebhaft vor sich. Die Angabe von Fremy, dass das Baryumferrat in verdünnter Essigsäure ohne Zersetzung mit dunkelrother Farbe löslich sei, ist unrichtig und dürfte wohl auf die Anwesenheit von Mangan zurückzuführen sein.

Erwärmt man Baryumferrat mit überschüssiger, sehr concentrirter Alkalicarbonat- oder Alkalihydroxydlösung, so findet eine Umsetzung statt, indem eisensaures Alkali in Lösung geht und Baryumcarbonat oder -hydroxyd sich ausscheidet. Am sichersten gelingt die Umsetzung bei Anwendung einer Mischung von concentrirter Aetzlauge mit einer dem Baryum entsprechenden Menge von concentrirter Carbonatlösung. Auf diese Weise können ausser Kalium- und Natriumferrat auch Rubidium- und Cäsiumferrat in Lösung erhalten werden. Dieselben werden mit Ausnahme von Natriumferrat aus ihrer Lösung durch Zusatz von überschüssigem absolutem Alkohol als dunkelrothe, mit Carbonat verunreinigte Pulver ausgefällt.

Meine zahlreichen Versuche zur Darstellung anderer Ferrate, insbesondere Calcium- und Strontiumferrat, waren ohne Erfolg. C. L. Bloxam¹⁾ glaubte durch Kochen von Chlorkalk mit Wasser und Eisenlösung eine rothe Lösung von Calciumferrat erhalten zu haben. Diese Rothfärbung tritt nach meinen Versuchen mit manganfreien Materialien niemals auf und ist auch durch die spektroskopische Prüfung leicht als von Permanganat herrührend nachzuweisen.

¹⁾ Ber. 19, 742, 1886. Vergl. auch Chemiker-Zeitung 1893, Repert. 117, die Rosafärbung von Calciumchloratflüssigkeit.