XII. *Ueber die quantitative Bestimmung der Oxyde des Eisens, wenn sie zusammen verbunden vorkommen; von Heinrich Rose.*

Es ist bekannt, daß es mit Schwierigkeiten verknüpft ist, den Gehalt an Eisenoxyd und an Eisenoxydul quantitativ in einer Verbindung zu bestimmen. Ist die aus ihnen bestehende Verbindung in Säuren auflöslich, wie z. B. der in der Natur vorkommende Magneteisenstein, und die verschiedenen Arten des Eisen-Hammerschlages, welche entstehen, wenn Eisen bis zum Glühen an freier Luft erhitzt wird, solche Verbindungen sind, so löst man eine gewogene Menge davon in Chlorwasserstoffsäure auf, und erhitzt die Auflösung mit Salpetersäure; darauf verdünnt man diese mit Wasser, und fällt durch Ammoniak das Eisen als Eisenoxyd. Aus dem Gewichte des erhaltenen Oxyds findet man, wie viel Sauerstoff das in der Substanz enthaltene Eisenoxydul hat aufnehmen müssen, um sich in Oxyd zu verwandeln, woraus man dann leicht die Sauerstoffmenge des Eisenoxyduls berechnen kann, da diese doppelt so viel betragen muß, als die Gewichtszunahme, welche die Substanz während der Umwandlung des Eisenoxyduls in Oxyd erhalten hat. Es ergibt sich dann aus dem Gehalt an Eisenoxydul die in der Verbindung befindliche Menge Eisenoxyd. Enthält die zu untersuchende Substanz kleine Mengen von fremdartigen Bestandtheilen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, wie z. B. Spuren von Kieselerde, die sich fast immer sowohl in den Magneteisensteinen, als auch im Eisen-Hammerschlag befinden, so filtrirt man die Auflösung von dem unlöslichen Rückstande ab, und bestimmt das Gewicht desselben, welches man dann von dem der zu untersuchenden Substanz abzieht.

Diese Methode erfordert, wie man leicht einsieht, sehr viel Genauigkeit, zumal weil die Menge des hinzutretenden Sauerstoffs gewöhnlich nur gering ist, da in den meisten Fällen in den angeführten Verbindungen die Menge des Eisenoxyds weit bedeutender als die des Eisenoxyduls ist; obnehin läßt sie sich gar nicht anwenden, wenn große Mengen anderer Bestandtheile, wie z. B. Kieselsäure, Phosphorsäure, Titansäure u. s. w., mit den Oxyden des Eisens verbunden sind. Ich habe deshalb Methoden versucht, um auch in solchen Verbindungen sowohl die Menge des Eisenoxyds als die des Eisenoxyduls zu bestimmen, und da die Resultate bei diesen Versuchen günstiger ausfielen, als ich nur erwarten konnte, so werde ich sie hier mittheilen, und zwar mit den Vorsichtsmafsregeln, deren Anwendung durchaus nothwendig ist.

Um die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, wende ich folgende Methode an. Eine genau gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz wird in eine geräumige Flasche gethan, die durch einen Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Man kann die Substanz in Stücken anwenden, wenn sie sich in diesem Zustande in Chlorwasserstoffsäure auflöst; ist dieß nicht der Fall, so muß sie vor dem Wägen gepulvert werden. Die Flasche wird darauf mit Kohlensäuregas auf die Weise gefüllt, daß man dasselbe durch eine Glasröhre bis beinahe auf den Boden der Flasche leitet, ohne daß jedoch die Röhre die zu untersuchende Substanz berührt. Wenn man glaubt, daß das schwerere Kohlensäuregas die atmosphärische Luft aus der Flasche getrieben hat, nimmt man die Glasröhre aus der Flasche; gießt schnell die zur Auflösung nothwendige Menge von Chlorwasserstoffsäure hinein und verschließt das Gefäß; zur Sicherheit verbindet man es mit nasser Schweinsblase. Wenn die Auflösung der Substanz vollständig erfolgt ist, öffnet man die Flasche und füllt sie schnell mit Wasser, das so viel Schwefelwasserstoff

wie möglich aufgelöst enthält. Die Auflösung des Schwefelwasserstoffs muß kurz vor dem Gebrauche bereitet, vollkommen klar und durchaus frei von ausgeschiedenem Schwefel seyn. Man verschließt unmittelbar darauf die Flasche und verbindet sie wiederum mit Schweinsblase. Das Wasser wird milchicht, klärt sich aber nach Verlauf von einigen Tagen, indem sich Schwefel abscheidet. Wird die Auflösung durch den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht milchicht, und scheidet sich kein Schwefel ab, so ist in der Substanz kein Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul enthalten. — Hat sich der Schwefel vollkommen abgesetzt, so gießt man die klare Flüssigkeit ab, und filtrirt sie so schnell wie möglich durch ein kleines gewogenes Filtrum, auf welches man auch den Schwefel bringt und ihn aussüßt. Während des Filtrirens muß der Zutritt der atmosphärischen Luft so viel wie möglich abgehalten werden, damit sich aus dem unzersetzen aufgelösten Schwefelwasserstoff kein Schwefel abscheidet. Der Schwefel wird auf dem Filtrum bei sehr gelinder Wärme getrocknet und darauf gewogen. Man muß ihn nach dem Wägen verbrennen, um zu sehen, ob er rein ist. Enthält die Substanz fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure sich nicht lösen, so finden sich diese nach der Verbrennung des Schwefels. Man bestimmt das Gewicht derselben und zieht dieß von dem des Schwefels ab. Durch das Gewicht des Schwefels findet man leicht die Menge des Sauerstoffs, die sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser verbunden hat, während das Eisenoxyd in Eisenoxydul verwandelt worden ist. Verdreifacht man diese Menge des Sauerstoffs, so hat man die ganze Menge des Sauerstoffs, die mit Eisen das Eisenoxyd in der Verbindung bildete, woraus sich die Menge des Eisenoxyds ergibt.

Bei dieser Methode ist es natürlich nöthig, die gehörige Menge von Schwefelwasserstoffwasser anzuwenden. Bei Oeffnung der Flasche muß die Flüssigkeit noch stark

nach Schwefelwasserstoff riechen; ist dieß nicht der Fall, so war die Menge des Eisenoxyds in der zu untersuchenden Substanz zu groß gegen die des Schwefelwasserstoffwassers.

Die Methode, die ich anwende, um die Menge des Eisenoxyduls in der Substanz zu bestimmen, ist folgende: Man löst eine gewogene Menge der Verbindung auf dieselbe Weise, wie bei der so eben beschriebenen Methode, in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem das Gefäß vorher mit Kohlensäuregas angefüllt worden ist. Die Flasche braucht nicht so groß zu seyn, wie in dem Falle, wenn die Menge des Eisenoxyds bestimmt werden soll. Wenn die Auflösung erfolgt ist, gießt man in die Flasche schnell eine Auflösung von Natriumgoldchlorid und verschließt sie wieder. Es wird dann Gold reducirt; geschieht dieß nicht, so ist in der Substanz kein Eisenoxydul vorhanden. — Das ausgeschiedene Gold wird nach Verlauf von einigen Tagen filtrirt; man süßt es aus, glüht es schwach und bestimmt das Gewicht desselben. Hieraus findet man leicht die Menge des Sauerstoffs, die nothwendig war, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln. Verdoppelt man diese Sauerstoffmenge, so hat man die Sauerstoffmenge, welche in der Substanz mit Eisen zu Eisenoxydul verbunden ist, woraus man leicht den Gehalt an Eisenoxydul berechnen kann.

Statt einer Natriumgoldchlorid-Auflösung kann man nicht mit gleichem Erfolge eine Goldchlorid-Auflösung anwenden, denn wenn diese auch mit großer Sorgfalt bereitet ist, so reducirt sich aus ihr durch zufällige Umstände leichter Gold, als aus einer Auflösung von krySTALLISIRTEM Natriumgoldchlorid. — Enthält die Substanz fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, so löst man das reducirte Gold in schwachem Königswasser auf, wobei diese ungelöst zurückbleiben.

Man bestimmt das Gewicht derselben, und zieht dieß von dem des reducirten Goldes ab, wodurch man erst die richtige Menge desselben erfährt.

Diese Methode, die Menge des Eisenoxyduls zu finden, läßt sich in vielen Fällen anwenden, wo die Methode, die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, nicht angewandt werden kann; denn es versteht sich, daß diese nicht anwendbar ist, wenn in der zu untersuchenden Substanz Bestandtheile enthalten sind, die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen gefällt werden. In den Verbindungen der Arseniksäure mit den Oxyden des Eisens kann daher nur die Menge des Eisenoxyduls, nicht die des Oxyds bestimmt werden.

Wenn eine Substanz, die Eisenoxyd und Eisenoxydul enthält, unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist, so ist es wohl nicht möglich, die relativen Mengen beider Oxyde zu bestimmen. Selbst wenn nur solche Oxyde mit den Oxyden des Eisens verbunden sind, die durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so kann man diese Methode der Reduction, um durch die Menge des erhaltenen Wassers die Sauerstoffmenge in den Oxyden des Eisens zu bestimmen, nicht anwenden, da es scheint, daß in solchen Substanzen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, die Eisenoxyde sich nicht durch Wasserstoffgas reduciren lassen. Es ist dieß wenigstens beim Chrom-eisenstein der Fall. — Aus der Farbe einer Verbindung des Eisens auf den Oxydationsgrad desselben schließen zu wollen, ist oft sehr trügend. Man nimmt gewöhnlich an, daß eine grüne und schwarze Farbe durch Eisenoxydul entstehe; eine rothe, gelbe oder weiße Farbe hingegen auf Eisenoxyd schließen lasse. Eine schwarze Farbe deutet, besonders wenn die Substanz dabei stark auf die Magnetenadel wirkt, zwar auf die Gegenwart des Eisenoxyduls, doch ist dann gewöhnlich noch eine größere Menge von Eisenoxyd zugleich vorhanden, wie z. B. im Magneteisenstein. Was die grüne Farbe der Eisen-

verbindungen betrifft, so muß ich bemerken, daß ich phosphorsaure Verbindungen des Eisens von grüner Farbe kenne, die nur Eisenoxyd, und nicht Eisenoxydul enthalten, wie z. B. der sogenannte Grüneisenstein.

Analyse des Titaneisens von Egersund in Norwegen.

Ich habe zwar schon früher die Analyse dieses Minerals bekannt gemacht, doch nahm ich damals an, daß das Eisen in demselben als Oxydul enthalten sey, weil die Magnëtnadel ziemlich stark durch dieß Fossil in Bewegung gesetzt wird.

I. 6,368 Grm. des Fossils im geschlämmten Zustande in Chlorwasserstoffsäure mit allen den Vorsichtsmafsregeln, die oben angeführt worden sind, aufgelöst, schlugen aus Schwefelwasserstoffwasser 0,634 Grm. Schwefel nieder. Nach der Verbrennung desselben blieben 0,082 Grammen unreine Titansäure zurück, die bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure nicht aufgelöst worden waren. Ich halte sie nicht zur Zusammensetzung des Fossils gehörig. Die Menge des angewandten Fossils betrug daher nur 6,286 Grm., und die Menge des erhaltenen Schwefels 0,552 Grm. Berechnet man daraus die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyds, so erhält man 42,70 Procent.

II. 3,252 Grm. des Fossils im geschlämmten Zustande in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, fällten, mit einer Natriumgoldchlorid-Auflösung vermischt, daraus 0,457 Grm. Gold, das in schwachem Königswasser aufgelöst 0,047 Grammen unreine Titansäure hinterließ, die nicht zur Zusammensetzung des Fossils gehören. Die eigentliche Menge der angewandten Substanz beträgt daher 3,205 Grammen, und die Menge des erhaltenen Goldes 0,410 Grammen. Berechnet man daraus die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyduls, so erhält man 13,57 Eisenoxydul.

Diese Versuche gaben also folgendes Resultat:

42,70 Eisenoxyd

13,57 Eisenoxydul

43,73 Titansäure (als Verlust)

100,00.

Die Sauerstoffmengen im Eisenoxyde und im Eisenoxydul betragen 13,09 und 3,09; sie verhalten sich daher wie 4:1. Da das Fossil auf seinen Absonderungsflächen mit braunen Häuten von Eisenoxyd überzogen ist, so enthält es wohl mehr Eisenoxyd, als es eigentlich enthalten sollte. Die Titansäure enthält 17,36 Sauerstoff, wenn man 303,686 für das Atomengewicht des Titans annimmt. Man kann daher annehmen, daß in den Oxyden des Eisens und in der Titansäure gleich viel Sauerstoff enthalten ist. Die Zusammensetzung des Fossils läßt sich daher durch folgende Formel ausdrücken:

Nach dieser Analyse beträgt die Menge des im Mineral enthaltenen Eisens 40,09 Procent. Bei einer Analyse, die ich vor mehr als 4 Jahren in diesen Annalen bekannt machte *), erhielt ich aus 1,473 Grm. des Titaneisens von Egersund 0,848 Grm. Eisenoxyd und 0,036 Grammen in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstand, der nicht wesentlich zur Zusammensetzung des Fossils gehört. Die angewandte Menge desselben beträgt daher 1,437 Grm. Die Menge des darin enthaltenen Eisens macht 40,91 Procent aus.

Es ist bei diesem Fossile, in welchem das Eisenoxyd und das Eisenoxydul in einem andern Verhältnisse, als im Magneteisenstein stehen, merkwürdig, daß es ungeachtet seines großen Gehalts an Eisenoxyd und Titansäure doch stark auf die Magnetnadel wirkt.

*) Poggendorff's Annalen, Bd. 3. S. 169.