Ueber das chemische Verhalten und die chemische Constitution des Eisenweinsteins;

von

H. Wackenroder.

Die atomistische Zusammensetzung der weinsteinsäuren Doppelsalze ist immer ein Problem gewesen für den Scharfsinn der Chemiker. Man hätte glauben sollen, daß nach Wallquist's u. Brandes's Analysen des Brechweinsteins und Dulk's ausführlichen Untersuchungen über die weinsteinsäuren Salze (*Dissertatio de nonnullis tartaribus* 1831; im Auszuge in *Schweigger-Seidel's Journ. für Chemie und Physik*, Bd. 64.) dieser Gegenstand seine Erledigung gefunden hätte. Gleichwohl sehen wir keine durchgreifende Uebereinstimmung in den Ansichten der Chemiker über diese Salze. Bei Berzelius (*Lehrbuch* Bd. IV. 1835) finden sich die *globuli tartari martiati* als weinsaures *Kali-Eisenoxydul* und der *tartarus ferruginosus* als weinsaures *Kali-Eisenoxyd* aufgeführt, während Dulk, wie es scheint, aus seinen analytischen Untersuchungen gefolgert hatte (*Journ. für Ch. u. Ph. a. a. O.* pag. 213), daß diese beiden Präparate weinsteinsäures *Eisenoxydkali* seien, und durch die Formel $4(KO, \bar{T}) + (Fe_2O_3 \bar{T})$ repräsentirt werden, daß aber die von Geiger aufgestellte Hypothese, nach welcher der Eisenweinstein aus weinsteinsäurem Eisenoxyd und Eisenoxydkali bestehe, für unbegründet zu halten sei.

Ich habe indessen seit längerer Zeit die Ueberzeugung gewonnen, daß keine dieser Ansichten ganz richtig ist, da die *globuli tartari martiati* eben sowohl, als der *tartarus ferruginosus* Eisenoxydul und Eisenoxyd zugleich enthalten. Man darf der wässrigen Auflösung

der *globuli tartari martiati* nur etwas Salzsäure und dann theils Kaliumeisencyanid, theils Kaliumeisencyanür hinzufügen, um sich auf der Stelle zu überzeugen, daß beide Oxyde des Eisens in diesem Präparate zugegen sind. Das quantitative Verhältniß beider Oxyde mag ein variables sein; daß aber von einer bloß geringfügigen Beimengung des einen oder des andern Oxydes nicht die Rede sein könne, das geht augenscheinlich hervor aus der Menge des Niederschlages von Berlinerblau, welche beide Doppelcyanüre hervorbringen. In der That, es ließe sich auch nichts anderes erwarten, da die Eisenoxydulsalze mit nicht flüchtigen Säuren nur bis zu einem gewissen Grade an der Luft in Eisenoxydsalze übergehen *). Dasselbe Gemenge von beiden Oxyden des Eisens findet sich auch in den *globul. tartar. martiat.*, welche man mit Hülfe von Salpetersäure leicht bereiten kann. Fügt man nämlich einem mit Wasser angerührten Brei von 10 Grm. feiner Eisenfeile und 40 Grm. gepulverten gereinigten Weinstein einige Tropfen, im Ganzen 20 bis 25 Tropfen Salpetersäure in längeren Zwischenräumen hinzu, so wird bei gelinder Digestion schon innerhalb ein Paar Tagen ein Eisenweinstein erzeugt, welcher dem gewöhnlichen nur durch langwierige Digestion hervorzubringenden Präparate ganz gleich ist. Während der Digestion verschwindet aus demselben die Salpetersäure bis auf eine unbedeutende Spur. Daß man übrigens bei Bereitung des Eisenweinsteins die Eisenfeile nicht durch den schwerlöslichen Eisen-

*) Eine wässrige Auflösung des Eisenvitriols wird schon seit 9 Jahren in einer leicht verkorkten Flasche von mir aufbewahrt, und dennoch befindet sich in der über dem ocker-gelben Bodensatze stehenden dunkelbraunen Flüssigkeit neben dem Eisenoxyd eine gute Menge von Eisenoxydul.

hammerschlag ersetzen kann, wie Dörffurt vorschlug, ist bekannt genug.

Höchst auffallend ist aber der Umstand, daß, wie es scheint, ganz dieselbe Mischung von weinsteinsaurem Eisenoxyd, Eisenoxydul und Kali entsteht, wenn Eisenoxydhydrat mit *cremor tartari* digerirt wird, gemäß der Vorschrift zur Darstellung des *tartarus ferruginosus* in der Preuss. und Sächs. Pharmakopöe. Bei genauer Befolgung der erwähnten Vorschrift erhält man *tartarus ferruginosus* an Gewicht $\frac{1}{10}$ mehr, als der angewendete *cremor tartari* betrug. Es darf jedoch die Digestion des Gemenges aus gepulvertem gereinigtem Weinstein, Eisenoxydhydrat und Wasser nicht länger fortgesetzt werden, als bis die Masse eine weiche Extractconsistenz angenommen hat.

Dieser *tartarus ferratus* von dunkelgrüner, nach dem Zerreiben von gelbgrüner Farbe, löst sich leicht und völlig klar in kaltem Wasser auf. Die verdünnte Auflösung besitzt eine gelblich-grünliche, die concentrirte eine dunkelgelbgrüne Farbe. Sie röthet das Lackmuspapier stark. — Aetzkali färbt die Auflösung dunkelbraun, beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen entsteht aber ein voluminöser Niederschlag und das Eisen scheidet sich *vollständig* ab. War die Auflösung verdünnt, so besteht der Niederschlag fast ganz in Eisenoxydhydrat, war sie aber concentrirt, so ist derselbe von schwarzbrauner Farbe, ähnlich dem durch Fällung hervorgebrachten *Aethiops martialis*, und besteht aus Eisenoxyd und Eisenoxydul. Die Fällbarkeit des Eisenoxyds aus dem Eisenweinstein durch Kali wird zwar, wie ich glaube, allgemein nicht angenommen; nichtsdestoweniger beruht diese Annahme auf einem gründlichen Irrthum. — Kohlensaures Natron färbt die Auf-

lösung grünlich-braun. — Aetzammoniak bringt auch beim Kochen keine Trübung hervor, sondern die Flüssigkeit behält ihre braune Farbe und ihre Klarheit bei. Ein geringer Zusatz von Salzsäure zu der erwärmten Flüssigkeit bringt jedoch einen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrats hervor, der aber auf Zusatz von mehr Salzsäure verschwindet. Es ist möglich, daß derselbe basisches weinsteinsaures Eisenoxyd ist, wie Dulk glaubt. — Essigsäures Natron färbt die Flüssigkeit dunkelrothbraun, bewirkt aber auch beim Kochen keine Trübung, selbst wenn eine kleine Menge von Salzsäure hinzugefügt worden. — Phosphorsaures Natron neutralisirt die Auflösung vollkommen, färbt sie dunkelolivengrün, trübt sie jedoch nicht, selbst beim Kochen nicht. Fügt man aber nun noch essigsäures Natron hinzu, so entsteht ein grünlich-weißer Niederschlag und keine Spur von Eisen bleibt in der Flüssigkeit zurück. Versetzt man die Auflösung des *tartarus ferratus* mit phosphorsaurem Natron und dann mit ein wenig Salzsäure, so schlägt sich besonders beim Erwärmen sogleich ein weißer, voluminöser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd zu Boden, ganz in derselben Weise, wie dieses geschieht, wenn eine saure Auflösung des phosphorsauren Eisenoxyds mit essigsäuren Alkalien vermischt wird (vergl. dieses Archiv Bd. 16. 2. R. pag. 141). Fügt man der Auflösung des *tartarus ferratus* ziemlich viel phosphorsaures Natron und Salzsäure und dann die nöthige Menge von essigsäurem Natron hinzu, so scheidet sich beim Kochen alles Eisenoxyd als weißes phosphorsaures Eisenoxyd ab, und in der Flüssigkeit bleibt alles Eisenoxydul als phosphorsaures Eisenoxydul aufgelöst. Letzteres ist in der filtrirten Flüssigkeit leicht zu erkennen, an dem allmählig sich bildenden grünlichen

Niederschlage durch Actzkali, an dem hellblauen durch Kaliumeisencyanür, an dem Klarbleiben der mit Schwefelwasserstoffwasser vermischten sauren Flüssigkeit, an der geringen rothen Färbung derselben durch Schwefelcyankalium nach vorangegangenen Zusatze von Salzsäure u. s. w. — Kaliumeisencyanid erregt in der Auflösung dieses eisenhaltigen Weinsteins sofort einen starken Niederschlag von Berlinerblau, welcher jedoch auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure sich noch vermehrt und schneller absetzt, während die Flüssigkeit eine gelbgrünliche Farbe annimmt. — Kaliumeisencyanür bringt nur eine grüne Färbung der Auflösung hervor. Indessen bildet sich auf Zusatz von etwas Salzsäure sogleich ein starker Niederschlag von Berlinerblau, dessen Volumen, nachdem er sich aus der fast farblosen Flüssigkeit abgeschieden hat, ungefähr $\frac{1}{4}$ mehr beträgt, als das Volumen des durch Kaliumeisencyanid hervorgerufenen Berlinerblaus. — Gallusaufguß färbt die Auflösung dunkelblau und macht sie undurchsichtig. Sie klärt sich auch nicht auf Zusatz von Essigsäure, selbst nicht nach mehren Tagen. — Schwefelwasserstoffwasser erregt in der Auflösung sogleich eine grauschwarze Trübung. Hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas bringt, wie immer, in den Auflösungen des Eisens in organischen Säuren, einen reichlichen schwarzen Niederschlag hervor, jedoch ist, wie ich wenigstens in Bezug auf das essigsaure Eisenoxyd in Bd. 16. a. o. O. dieses Archivs gezeigt habe, die Fällung des Eisens niemals vollständig.

Aus diesen Reactionen des *tartarus ferruginosus* geht klarlich hervor, daß ein guter Theil des Eisenoxyds während der Digestion desselben mit Weinstein zu Oxydul reducirt wird. Dieses kann aber nur auf Kosten per Weinsteinsäure geschehen, und so entsteht die Frage,

welche Veränderung die Weinsteinsäure dabei erleidet. Es scheint nicht werthlos, dieser muthmaßlichen Metamorphose der Weinsteinsäure weiter nachzuforschen. Hr. Eder aus Leipzig, welcher außer mehrern andern Mitgliedern des pharmaceutischen Instituts, vorzüglich Theil hat an diesen Untersuchungen, hat mehrere darauf gerichtete Untersuchungen unternommen, deren Resultate im günstigen Falle demnächst mitgetheilt werden sollen.

Ogleich mir längst wohl bekannt war, daß die *globuli tartari martiati* im Ganzen dasselbe Verhalten zeigen, wie es von uns jetzt bei dem *tartarus ferruginosus* gefunden worden, so haben wir dennoch aufs Neue einige vergleichende Versuche angestellt, und zwar sowohl mit frisch bereiteten *globulis tartari martiati* aus einer Apotheke, als auch mit solchen, die vor 15 Jahren sorgfältig bereitet und während dieser ganzen Zeit in einem nur mit Papier verbundenen Glase als Muster in meiner Sammlung aufbewahrt wurden. Der Hauptunterschied beruhet nur in dem angewendeten rohen Weinstein und in der fast unvermeidlichen Beimengung von metallischem Eisen in den Stahlkugeln. Dieses nebst einem grauen schleimigen Rückstand von weinsteinsau-rem Kalk hinterbleibt beim Zerreiben der Weinstein-eisenkugeln mit kaltem Wasser. War bei der Bereitung der *globul. tart. mart.* die Digestion mit Eisenfeile nicht lange genug fortgesetzt worden, so bleibt eine große Menge metallischen Eisens zurück beim Auflösen des Präparats in kaltem Wasser, und die Flüssigkeit reagirt stark sauer. Im entgegengesetzten Falle zeigt sie nur eine schwach saure Reaction. Nach dem Volumen der Berlinerblau - Niederschläge zu urtheilen, welche Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid in beiden Auf-

lösungen hervorbringen, enthält, wie man kaum voraussetzen durfte, das stark saure Präparat ungefähr dieselben Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul, wie das schwach saure und wie der mit Eisenoxydhydrat bereitete *tartarus ferruginosus*. Jene ersteren Präparate sind daher dem letztern sehr ähnlich, wo nicht mit demselben identisch. Nur darin, daß die gut gesättigten *globuli tartari martiati* wenig oder gar keine freie Säure enthalten und daher mit Kaliumeisencyanid nicht geradezu einen Niederschlag von Berlinerblau geben, dürfte der vorzüglichste Unterschied liegen. Uebrigens verhält sich die wässrige Auflösung der Weinstein-Eisenkugeln ganz so, wie die Auflösung des *tartar. ferruginosus*. Beim Kochen mit Aetzkali wird ebenfalls alles Eisen vollkommen niedergeschlagen als Eisenoxyd-Oxydul-Hydrat. Die Flüssigkeit läuft zwar bräunlich durchs Filtrum, allein diese Farbe rührt nur von den fremden organischen Theilen aus dem rohen Weinstein her. Diese ertheilen auch der wässrigen Auflösung des Präparats eine dunklere Farbe, als die Auflösung des *tartarus ferruginosus* besitzt.

Jedenfalls ist es bemerkenswerth, daß man nach beiden Vorschriften unserer Pharmakopöen immer ein vierfaches Salz von weinsteinsaurem Eisenoxydul-Kali und weinsteinsaurem Eisenoxyd-Kali, und zwar anscheinend von derselben atomistischen Zusammensetzung erhält. Während in dem einen Falle das entstehende weinsteinsaure Eisenoxydul durch die atmosphärische Luft theilweise zu weinsteinsaurem Eisenoxyd höher oxydirt wird, wird in dem andern Falle das weinsteinsaure Eisenoxyd durch die Weinsteinsäure selbst theilweise zu Eisenoxydulsalz reducirt.