XIII. *Ueber einige Erscheinungen bei Fällung der Eisensalze durch neutrale kohlensaure Alkalien; von E. Soubeiran.*

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de physique*, T. XLIV. p. 325.)

Zwei lösliche Salze geben bei wechselseitiger Zersetzung gewöhnlich zwei neue Salze von gleichem Sättigungsgrade. Die kohlensauren Alkalien machen aber eine Ausnahme von dieser Regel; denn sie geben oft Niederschläge, die entweder keine Kohlensäure enthalten, oder weniger als sie müßten.

In den Lösungen von Kalk, Baryt, Strontian, Yttererde, Beryllerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Ceriumoxyd, Nickeloxyd *), Bleioxyd, Silberoxyd, Uranoxyd, und wahrscheinlich Zirkonerde, bringen neutrales kohlensaures Kali und Natron Niederschläge hervor, die ihnen proportional zusammengesetzt sind. Zinkoxyd, Kupferoxyd und Magnesia geben basische Salze und Kohlensäure. Aus Zinn- oxydul- und Zinnoxysalzen wird, unter Entweichen von Kohlensäure, nur Hydrat gefällt; und eben so verhält es sich mit den Gold-, Platin- und Chromsalzen, wahrscheinlich auch mit denen des Titans, des Tellurs und der Begleiter des Platins.

Es bleiben nur noch die Erscheinungen bei Fällung der Quecksilber-, Wismuth-, Antimon- Alaunerde und Eisenoxydsalze zu untersuchen. Die letzteren hat Hr. S. zunächst zum Gegenstand seiner Untersuchung gewählt.

Fällt man Eisenoxydsalze durch neutrales kohlensaures Alkali, so entsteht, unter Aufbrausen, ein weißer Niederschlag von kohlensaurem Oxydul, von gleicher Sät-

*) Die Nickeloxysalze gehören, nach Setterberg's Erfahrungen, nicht in diese Klasse. Man sehe diese *Ann.* Bd. 95. S. 56.

tigungsstufe, wie das fallende Alkali; er verändert aber bald seine Natur, wird erst grün und dann rothbraun, in welchem Zustand er von den ältern Chemikern *Crocus Martis aperitivus* genannt wurde. Da die Chemiker seit Robiquet allgemein annehmen, daß der Eisensafran nichts anderes als Eisenoxydhydrat sey, so bereitete Hr. S. diesen Körper nach dem gewöhnlichen Verfahren, wusch ihn gut aus und liefs ihn nun, damit er die volle Einwirkung der Luft erfahre, in dünnen und stets naß gehaltenen Schichten unter öfterem Umrühren drei Monate lang in einem feuchten Keller stehen.

Der so bereitete Eisensafran löste sich aber dennoch mit Aufbrausen in Säuren, gab bei der Destillation Wasser und Kohlensäure, und liefs rothbraunes Eisenoxyd zurück. Er enthielt keine Spur von Eisenoxydul, denn seine Lösung gab mit rothem Eisencyankalium kein Berlinerblau, reducirte Goldlösung nicht, und lieferte mit Aetzammoniak von Anfang bis zu Ende einen rothbraunen Niederschlag.

0,5 Grm. Eisensafran, im Vacuo getrocknet und dann geglüht, hinterliefsen 0,357 Gramm. Eisenoxyd. Dieselbe Menge in einem zweckmäßigen Apparat geglüht, gab, mit Chlorcalcium aufgefangen, 0,1 Grm. Wasser. 1 Grm. in dem Gasapparate der HH. Gay-Lussac und Liebig kalt durch verdünnte Salzsäure zersetzt, lieferten, nach allen Correctionen, 0,042 Litres, d. h. 0,083 Grm. Kohlensäure.

Der Eisensafran besteht demnach aus:

Eisenoxyd	71,4	Sauerstoff:	21,61	3,64
Wasser	20,0		17,78	3
Kohlensäure	8,3		6,02	1
	<hr/>			
	99,7			

Alles Wasser ist nothwendig mit dem Eisenoxyd zu Hydrat, $\text{F}\ddot{\text{H}}^3$, verbunden *). Der Rest des Eisenoxys bildet mit der Kohlensäure eine Verbindung, in welcher

*) Der Brauneisenstein ist nur $\text{F}^2\ddot{\text{H}}^3$.

der Sauerstoff des Oxyds sich zu dem der Säure wie 0,61 zu 1 verhält. Wäre es das basische kohlensaure Salz, welches sich bei Oxydation des Eisenoxyduls ohne Abscheidung von Kohlensäure bildet, so müßte das Verhältniß $= 0,75 : 1$ seyn, was sich dem Resultate hinlänglich nähert, um angenommen zu werden. Ich glaube indess nicht, sagt Hr. Soubeiran, daß das kohlensaure Eisenoxyd einen wesentlichen Bestandtheil des Eisensafrans ausmacht. Es bildet sich in dem Maafse, als das Eisenoxydul Sauerstoff absorbirt, und wird durch die fortgesetzte Einwirkung der feuchten Luft langsam zersetzt. Das Verhältniß, in welchem es sich vorfindet, erlaubt nicht die Annahme, daß es mit dem Hydrat verbunden sey; ohne allen Zweifel ist es zufällig, und wird bei langsamem Zutritt der Luft zerstört *).

Uebrigens kann die Zusammensetzung des Eisensafrans sehr variabel seyn. Es kann kohlensaures Eisenoxydul enthalten, und zwar desto mehr, je rascher es getrocknet worden ist. Diefes erklärt, wie Fourcroy schwarzes Oxydul aus dem Eisensafran erhielt, und wie er ihn für ein neutrales kohlensaures Oxydul-Oxyd ansehen konnte.

*) Die geringe Menge der Kohlensäure in dem Eisensafran erregt auch den Verdacht, daß dieselbe nur von einer Beimengung von *doppelt-kohlensauren Alkali* herrühre; wenigstens findet sich unter den von Hrn. Soubeiran angestellten Versuchen keiner, welcher die Abwesenheit des Alkali's in seinem Eisensafran bewies; auch scheint derselbe an die Möglichkeit einer solchen Beimengung gar nicht gedacht zu haben. Einen Alkaligehalt im Eisensafran zu vermuthen, ist aber um so erlaubter, als die Thonerde, die sich in so vielen Stücken dem Eisenoxyd analog verhält, mit Hartnäckigkeit kohlensaures Alkali zurückhält, und eben dadurch noch Richter verleitet, einen großen Theil seiner stöchiometrischen Untersuchungen auf die Zusammensetzung der gar nicht existirenden kohlensauren Thonerde zu gründen. P.

Wenn man eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron in kleinen Portionen zu einer Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd setzt, so wird anfänglich kohlensaures Eisenoxyd ausgeschieden, und das entstandene schwefelsaure Alkali verbindet sich mit dem noch vorhandenen schwefelsauren Eisenoxyd zu einem dem Alaun analogen Doppelsalz. Diefs Doppelsalz löst das kohlensaure Eisenoxyd unter Entwicklung von Kohlensäure auf, und dieser Proceß dauert so lange, bis kein freies schwefelsaures Eisenoxyd vorhanden ist. Bei fortgesetzter Hinzufügung von kohlensaurem Kali zerlegt dieses nun das Doppelsalz und fällt ein basisches Eisensalz *A*.

In der Flüssigkeit bleibt ein basisches Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und Eisenoxyd, welches zwar sehr löslich ist im Wasser, sich aber auffallend leicht zersetzt und einen hell gelbrothen Niederschlag *B* fallen läßt.

Dieser Niederschlag *B*, der, nach Hrn. Soubeiran's Vermuthung, durch seine Verbindung mit schwefelsaurem Kali das eben erwähnte basische Doppelsalz bildet, besteht nach ihm aus:

Eisenoxyd	55,5
Schwefelsäure	25,5
Wasser	19,0

entsprechend der Formel $\text{FeS} + \text{H}^3$.

Das basische Salz *A*, welches entsteht, wenn der im schwefelsauren Eisenoxyd durch kohlensaures Kali hervorgebrachte Niederschlag aufhört sich zu lösen, ist dagegen nach Hrn. S. zusammengesetzt aus:

Eisenoxyd	59
Schwefelsäure	11
Wasser	30

übereinstimmend mit der Formel: $\text{FeS} + 2\text{FH}^6$ *).

*) Aller Wahrscheinlichkeit nach sind diese Verbindungen dieselben, welche A. Maus vor drei Jahren untersucht hat (diese Ann. Bd. 87. S. 79.). Hrn. Soubeiran's Resultate weichen