

V. *Eine Methode zur quantitativen Scheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul;*  
*von Th. Scheerer.*

---

**Z**ur quantitativen Bestimmung des Eisenoxyds und Eisenoxyduls in Verbindungen, welche diese beiden Oxydationsstufen des Eisens zugleich enthalten, giebt es mehrere Methoden, die alle darin übereinstimmen, daß sie mehr oder weniger ungenau sind. Die folgende Methode, welche ich bereits in meinen Beiträgen zur näheren Kenntniss des polymeren Isomorphismus vorläufig beschrieben habe <sup>1)</sup>, dürfte, wie ich zeigen werde, diesen Fehler nicht, oder wenigstens nur in sehr geringem Grade besitzen.

Das angewendete Verfahren beruht auf der Thatsache, daß aus einer schwefelsauren Lösung von Eisenoxyd und Eisenoxydul durch *wasserfreie neutrale kohlen saure Talkerde* in der Siedhitze alles Eisenoxyd gefällt wird, während das Eisenoxydul vollständig gelöst bleibt. Es kommt hierbei bloß darauf an, 1) daß man sich eine kohlen saure Talkerde der gedachten Art verschaffe, und 2) daß die ganze Operation der Scheidung unter vollkommenem Luftabschluß ausgeführt werde. In Betreff des ersten Punktes habe ich schon früher erwähnt, daß der *Magnesit* von Frankenstein in Schlesien eine solche kohlen saure Talkerde ist, und daß weder kohlen saure Kalkerde, noch kaustische Magnesia, Magnesia alba oder irgend ein wasserhaltiges Magnesia-Carbonat den Magnesit in dieser Beziehung ersetzen kann. Es ist noch hinzuzufügen, daß man in der Auswahl des Magnesit mit einiger Sorgfalt zu Werke gehen muß. Nur die rein weissen, vollkommen homogen erscheinenden Stücke von großmuschligem Bruch und einem bedeutenden Härte- und Festigkeitsgrade sind hierzu anwendbar. Die weicheren Stücke, welche sich leicht schaben und zerbrechen lassen, so wie die, welche eine

1) Diese Ann. Bd. 84, S. 337.

eigenthümlich unebene (zuweilen stänglige oder traubige) Structur auf größeren Bruchflächen zeigen, sind gewöhnlich veränderter (wasserhaltig gewordener oder verunreinigter) Magnesit. Beim Zerschlagen und Pulvern der Magnesitstücke hat man außerdem die Vorsicht zu beobachten, daß dasselbe möglichst ohne Anwendung stählerner oder eiserner Werkzeuge, oder doch jedenfalls so geschieht, daß an den überaus zähfesten Stücken kein metallisches Eisen hängen bleibe.

Der zur Scheidung dienende Apparat erfordert, wenn der höchstmögliche Grad der Genauigkeit erreicht werden soll, eine Einrichtung, wie Fig. 15 Taf. I., angeht.

*A* ein weithalsiger Kolben <sup>1)</sup>, in welchem sich die abgewogene gepulverte Substanz, deren Gehalt an Eisenoxyd und Eisenoxydul man bestimmen will, befindet. *B* ein mit Salzsäure und Marmorstücken gefüllter Kipp'scher Apparat <sup>2)</sup>, zur Entwicklung eines Stromes von Kohlensäure, dessen Geschwindigkeit durch den Hahn *h* regulirt werden kann. Der Kohlensäurestrom gelangt zuerst in die mit Zinnchlorür-Solution gefüllte Flasche *C*, und geht darauf durch die Flaschen *D*, *E* und *F*, welche respective mit Solutionen von essigsaurem Silberoxyd, doppelt kohlen-saurem Natron und mit Schwefelsäure gefüllt sind. Durch diese Behandlung der Kohlensäure mit den verschiedenen Flüssigkeiten wird bewirkt, daß die Kohlensäure frei von allen beigemengten Stoffen, welche einen nachtheiligen Einfluß auf die Scheidung ausüben könnten, im Kolben *A* anlangt. Diese Vorsicht ist durchaus nicht überflüssig, wenn man erwägt, daß durch die Einwirkung von ge-

1) Die von mir angewendeten Kolben sind  $9\frac{1}{2}$  Zoll hoch,  $5\frac{1}{2}$  Zoll im Bauche und  $1\frac{1}{8}$  Zoll im Halse weit, und aus demselben durch Säuren schwer angreifbaren Glase verfertigt wie die Bechergläser (diese Ann. Bd. 84, S. 339). Hr. Apotheker Wiedemann in Freiberg hält beide vorrätig. Auch kann der Frankensteiner Magnesit durch ihn bezogen werden.

2) Diese Apparate, eigentlich zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff bestimmt und hierzu vortrefflich geeignet, sind bei Hrn. Apotheker Kipp in Delft zu haben. Ich bediente mich zu den obigen Versuchen eines solchen Apparates von 14 Zoll Höhe.

wöhnlicher Salzsäure auf Marmor (der oftmals auch nicht ganz rein ist) leicht Gasarten entwickelt werden könnten, welche auf eine Eisenoxyd-oxydul-Lösung theils oxydirend, theils reducirend wirken.

Ist der ganze Apparat längere Zeit von Kohlensäure durchströmt worden, welche aus den drei Röhren *a*, *b* und *c* entwichen ist, so gießt man eine Portion ausgekochter concentrirter Schwefelsäure durch das Rohr *b* in den Kolben, verkorkt das obere Ende dieses Rohrs und ebenso das untere Ende *c'* der Heberöhre *c*. Die Kohlensäure kann jetzt also nur noch durch die Röhre *a* entweichen. Man entzündet die unter dem Kolben *A* befindliche Spirituslampe und steigert die Erhitzung bis zum Kochen der Schwefelsäure. Ist die Lösung oder Aufschließung — jedenfalls die Lösung des Eisenoxyd-oxydul-Gehaltes — der Substanz beendet, so läßt man die saure Flüssigkeit unter fortdauerndem Kohlensäurestrom abkühlen. Um sie aus ihrem concentrirten Zustande bis zu dem erforderlichen Grade der Verdünnung zu bringen, darf man, wie bereits früher erwähnt, nicht unmittelbar Wasser hineingießen, weil sonst ein Umherschleudern derselben an die Wände und den Kork des Kolbens unvermeidlich wäre. Sehr ruhig geht dagegen die Verdünnung durch Eisstücke von statten, welche man durch die Röhre *b* in den Kolben wirft. Sind dieselben geschmolzen, so setzt man das noch mangelnde (vorbereitete) Wasser in flüssiger Gestalt hinzu. Da man inzwischen nicht zu jeder Zeit Eis zu seiner Disposition hat, und es auch Mühe macht, ganz luftfreie Stücke auszusuchen, so kann man sich zu gleichem Zwecke bequemer einer concentrirten Solution von kohlensaurem Ammoniak bedienen, welche natürlich zwar ein Aufbrausen, aber durchaus kein heftiges Umherschleudern der Flüssigkeit verursacht. Mit dem Zusatz der kohlensauren Ammoniak-Lösung fährt man so lange fort, bis kein bedeutender Schwefelsäure-Ueberschuß mehr vorhanden ist, was sich durch die röthliche oder röthlich gelbe Farbe der Solution, sowie dadurch zu

erkennen giebt, daß der entstandene rothbraune Niederschlag sich erst nach einigem Schütteln der Flüssigkeit wieder auflöst. Ein größerer Säureüberschuß ist zwar dem Gelingen der Operation keineswegs hinderlich, verzögert aber die Beendigung derselben. Man spült darauf die an der inneren Wandfläche der Röhre *b* hängen gebliebene kleine Menge der kohlensauren Ammoniak-Lösung mittelst eines, mit etwas neutralem schwefelsaurem Ammoniak versetzten und darauf ausgekochten Wassers herunter. Der Stand der gesammten Flüssigkeit im Kolben *A* hat nach Beendigung aller dieser Operationen höchstens etwa die in der Figur angedeutete Höhe *o* erreicht. Jetzt wirft man ein Paar Löffelchen sehr fein geriebenen Magnesit durch die Röhre *b* in den Kolben, zündet die — bei dem vorhergehenden Abkühlen ausgelöschte — Spirituslampe wieder an, und erhitzt bis zum Kochen. War die Flüssigkeit nach dem Hinzufügen des kohlensauren Ammoniaks nicht noch sehr sauer, so ist nach 10 bis 15 Minuten Kochen sämmtliches Eisenoxyd gefällt.

Noch sind in Bezug auf die beschriebenen Operationen zwei kleine Vorsichtsmaafsregeln zu berücksichtigen. Um beim Hineinschütten des Magnesitpulvers keine atmosphärische Luft in den Kolben zu bringen, ist es rathsam dieses Pulver in einem Fläschchen einige Zeit zuvor einem Kohlensäurestrome auszusetzen, damit die zwischen den Partikeln des Pulvers eingeschlossene Luft ausgetrieben werde. Zugleich ist es zweckmäfsig, während jedes Hineinschüttens oder Hineingießens durch das Rohr *b*, die Röhre *a* einstweilen unten verschließen, damit während dieser Zeit die Kohlensäure nur aus dem Rohre *b* entströme.

Es wäre nicht gerade schwierig, eine Construction des Apparates zu ersinnen, bei welcher sowohl die kohlensaure Ammoniak-Lösung, als auch der gepulverte Magnesit unter noch vollkommenerem Luftabschluß in den Kolben *A* gebracht werden könnten. Der Apparat würde dadurch aber sehr complicirt werden.

Nach beendiger Fällung des Eisenoxyds löscht man die Spirituslampe aus, und gießt durch *b* so viel Wasser (worunter hier stets ein vollkommen luftfreies, nämlich mit etwas neutralem schwefelsaurem Ammoniak versetztes und darauf ausgekochtes Wasser verstanden wird) in den Kolben, daß die verdünnte Flüssigkeit das Niveau *nn* erreicht, also bis dicht unter die unteren Mündungen der Röhren *d* und *b* geht. Der Kohlensäurestrom bleibt hierbei unausgesetzt im Gange. Hat sich die Flüssigkeit hinreichend geklärt, so stellt man unter das Ende *c'* der Heberöhre *c* ein geräumiges Becherglas, zieht den bei *c'* befindlichen Kork heraus und verschließt die Röhre *a* bei *a'* luftdicht. Da auch das Rohr *b* fest verkorkt ist, so drückt die Kohlensäure, welche nun keinen anderen Ausweg findet, die geklärte Solution in den Heber *c* empor, und bewirkt dadurch das Ueberfließen derselben in das bei *c'* untergesetzte Becherglas. Um den nöthigen Druck zu diesem Ueberheben hervorzubringen, muß man eine mit einem Kork versehene Röhre oder einen Trichter in Bereitschaft halten, durch deren Anbringen, in der Oeffnung *e* des Kipp'schen Apparats *B*, man die Druckhöhe hinreichend vermehren kann.

Nach dem Abheben der klaren Flüssigkeit wird der Kolben von Neuem bis *nn* mit luftfreiem Wasser gefüllt, die Klärung abgewartet und dann zu einem abermaligen Abheben geschritten. Eine 4 bis 5 malige Wiederholung dieser Operation ist gewöhnlich mehr als hinreichend, um den Eisenoxydniederschlag in vollkommen ausgewaschenem Zustande im Kolben zurückzulassen.

Der ganze Proceß der Scheidung nimmt etwa 8 Stunden Zeit in Anspruch. Nicht selten ist er in kürzerer, mitunter aber auch erst in längerer Zeit beendet, was vorzüglich von der zur Klärung erforderlichen Zeit abhängt.

Es ist denkbar, daß man — bei einer möglichst genauen Sättigung der sauren Eisenoxyd-oxydul-Solution mit kohlen-saurem Ammoniak — vielleicht durch bloßes Verdünnen und Kochen der Flüssigkeit das Eisenoxyd (in Folge einer

bekannten Eigenschaft desselben) vom Eisenoxydul trennen könne; allein das genaue Erreichen dieser Sättigung ist jedenfalls sehr schwierig. Die Anwendung eines gewöhnlichen Hülfsmittels hierbei (Hinzufügung von etwas essigsaurem Ammoniak) ist aber im vorliegenden Falle nicht zulässig, da unter solchen Umständen, wie ich mich überzeugt habe, auch Eisenoxydul gefällt wird.

Kaum nöthig ist es zu bemerken, daß man nach vollbrachter Scheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul noch eine sorgfältige Trennung der durch den Magnesit in die betreffenden Solutionen hineingekommenen Talkerde vorzunehmen hat. Zwar gehört dieß nicht zu dem hier zu beschreibenden Prozesse, der seine Endschaft erreicht hat, so wie sich Eisenoxyd und Eisenoxydul in getrennten Gefäßen befinden; doch will ich noch Folgendes hierüber anführen.

Im Kolben A befindet sich das Eisenoxyd nebst dem im Ueberschusse hinzugesetzten Magnesitpulver, während die abgehobene Flüssigkeit das Eisenoxydul nebst aufgelöster Talkerde enthält. Jener Rückstand im Kolben wird mit Salzsäure versetzt und bis zur Lösung des Eisenoxyds erwärmt, das Ungelöste abfiltrirt, das Filtrat mit Salmiak versetzt und durch Ammoniak gefällt. Der entstandene Niederschlag von Eisenoxyd, welcher noch eine beträchtliche Menge von Talkerde enthält — und überdieß, je nach der Zusammensetzung der betreffenden Substanz, auch noch Thonerde, etwas Kalkerde u. s. w. enthalten kann, — wird wieder in Salzsäure gelöst, annähernd mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, essigsaures Ammoniak hinzugefügt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und gekocht. Das hierdurch gefällte Eisenoxyd wird, — wenn dasselbe nicht noch von Thonerde zu befreien ist, — ausgewaschen, und zwar zuerst mit Wasser, und darauf mit Ammoniak (um eine kleine Menge Schwefelsäure daraus zu entfernen). — Die abgehobene Flüssigkeit, in welcher sich Eisenoxydul und Talkerde aufgelöst befinden, versetzt man mit etwas Salpetersäure, dampft sie zu einem kleinern

Volum ein, und behandelt sie dann ganz so, wie eben angeführt. —

Bei der Analyse einer Substanz, welche aufer Eisenoxyd und Eisenoxydul noch andere Bestandtheile enthält, läßt sich die Bestimmung der ersteren beiden nicht gut mit der der letzteren verbinden, und zwar besonders wegen der, durch das Hinzufügen von Magnesit, hineingebrachten Talkerde. Bei talkerdehaltigen Substanzen wird dieß ganz unmöglich, und bei alkalihaltigen entsteht eine erhebliche Schwierigkeit. Die Bestimmung des Eisenoxys und Eisenoxyduls muß daher in diesen Fällen eine für sich bestehende Untersuchung ausmachen, deren Resultat dadurch controlirt wird, daß man bei der gewöhnlichen Analyse sämmtliches Eisen als Oxyd bestimmt. Es bleibt nun noch übrig, thatsächlich nachzuweisen, welchen Grad der Genauigkeit die hier beschriebene Methode besitzt. Dieselbe wurde folgenden Prüfungen unterworfen.

I. Es wurde neutrales schwefelsaures Eisenoxyd nach bekannter Weise bereitet. Da es schwer ist, dieses Salz vollkommen wasserfrei darzustellen, so wurde von dem fein geriebenen und *nicht getrockneten* Salze 3,311 Grm. abgewogen, und diese Quantität in zwei Portionen — 2,571 Grm. und 0,740 Grm. — getheilt. Die erste Portion, auf ihren Gehalt an Eisenoxyd analysirt, ergab denselben = 0,995 Grm.

Darauf wurden jene 0,740 Grm. schwefelsaures Eisenoxyd mit ungefähr 3,0 Grm. Eisenvitriol, in Wasser gelöst, versetzt. Die Lösung dieses Eisenvitriols war zuvor längere Zeit mit metallischem Eisen behandelt und dadurch von jeder Spur eines Eisenoxyd-Gehaltes befreit worden. Die Mischung des Eisenoxysalzes mit der Eisenvitriol-Solution geschah in dem mit Kohlensäure gefüllten Kolben A des beschriebenen Apparats. Durch die Scheidung wurden 0,288 Grm. Eisenoxyd erhalten. Nach der Rechnung hätten es 0,286 Grm. seyn sollen. Die ganze Differenz beträgt also 0,002 Grm.

II. Um ein Beispiel an einer Mineral-Analyse zu liefern, und um sowohl die ausgebrachte Menge des Eisenoxys als die des Eisenoxyduls zu controliren, erschien es zweckmäßig einen Magneteisenstein nach der gedachten Methode zu zerlegen. Es wurde hierzu der Magneteisenstein von Berggiefshübel gewählt, welcher frei von Titan und Chrom ist. Doch war diese Wahl nicht glücklich, da die von diesem Mineral zur Disposition stehenden Stücke, wie sich später zeigte, durch sehr fein eingesprengten Pistacit verunreinigt waren. In 0,550 Grm. desselben wurden gefunden 0,054 Grm. Kieselerde und theilweise zersetzter (seines Eisengehaltes beraubter) Pistacit, 0,004 Grm. Thonerde, eine Spur Kalkerde, 0,344 Grm. Eisenoxyd und 0,145 Grm. Eisenoxydul (0,003 Grm. Verlust). Die Berechnung ergiebt etwa 0,337 Grm. Eisenoxyd und 0,152 Grm. Eisenoxydul. Eine genaue Controle ist hier, wegen des vom Pistacit herrührenden Eisengehaltes, nicht möglich.

III. Um den durch die vorhergehende Untersuchung nur unvollkommen erreichten Zweck näher zu erreichen, opferte ich einen Theil einer schönen Magneteisenstein-Stufe von Arendal, welche einige gröfsere, lebhaft metallisch glänzende Krystalle dieses Minerals enthielt. Auch in diesem Magneteisenstein findet sich keine erkennbare Menge weder von Chrom, noch von Titan. 0,484 Grm. desselben, der Scheidung unterworfen, lieferten 0,335 Grm. Eisenoxyd und 0,147 Grm. Eisenoxydul (Verlust = 0,002 Grm.). Nach der Formel  $\text{Fe} \cdot \text{Fe}$  berechnet, ergeben sich 0,334 Grm. Eisenoxyd und 0,150 Grm. Eisenoxydul.

Die Analysen I und III wurden von meinem Assistenten, Hrn. R. Richter, und die Analyse II von Hrn. Dr. Walmstedt, Privatdocent der Chemie zu Upsala, im Laboratorium der Freiburger Bergacademie ausgeführt.

Dafs die hier beschriebene Methode der Eisenoxyd- und Eisenoxydul-Bestimmung auch bei Mineralien anwendbar ist, welche nur unvollkommen durch concentrirte Schwefelsäure aufgeschlossen werden, habe ich bereits früher (in



meinen Beiträgen zur näheren Kenntniß des polymeren Isomorphismus) dargethan. Aus diesen Mineralien wird, so weit meine Versuche hierüber reichen, der ganze Eisengehalt durch kochend heiße, concentrirte Schwefelsäure aufgenommen. Der oben angegebene Apparat ist zugleich einer allgemeineren Anwendung fähig. Zweckmäßig verändert, kann er in allen den Fällen angewendet werden, wo es sich darum handelt, eine Flüssigkeit nur einer gewissen Gasart auszusetzen und einen darin enthaltenen Niederschlag ohne Einwirkung der atmosphärischen Luft davon zu trennen.

---

## VI. Ueber den Einfluß des Wassers bei chemischen Zersetzungen; von Heinrich Rose.

(Fortsetzung)

---

Allgemeine Bemerkungen über das Verhalten des Wassers gegen Kohlensäure in kohlensauren Salzen.

Aus den Untersuchungen, die im Vorhergehenden mitgetheilt worden sind, ergibt sich, daß das Wasser aus den kohlensauren Salzen der meisten Metalloxyde eine gewisse Menge von Kohlensäure austreiben kann, welche dann durch Wasser ersetzt wird. Die Quantität der ausgetriebenen Kohlensäure ist bei den verschiedenen kohlensauren Salzen verschieden, und richtet sich nach der Verwandtschaft des unzersetzten kohlensauren Salzes zu dem entstandenen Hydrat. Beide vereinigen sich, wie es scheint, vorzugsweise in den meisten Fällen in einem bestimmten einfachen Verhältniß, das aber bei den verschiedenen Metalloxyden verschieden ist.

Bei der *Magnesia* bildet sich vorzugsweise die Verbindung von vier Atomen neutraler kohlensaurer *Magnesia* mit einem Atom *Magnesiahydrat*  $4\text{Mg } \ddot{\text{C}} + \text{Mg } \ddot{\text{H}}$ . Diese