

VIII. *Ueber die Zusammensetzung der Eisensäure; von Heinrich Rose.*

Die zuerst von Frémy dargestellte Eisensäure in ihrer Verbindung mit Kali wird so schnell auch bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, daß dadurch die Bestimmung ihrer Zusammensetzung mit großen Schwierigkeiten verbunden ist.

Frémy giebt in einer vorläufigen Bekanntmachung die Zusammensetzung der Säure analog mit der der Schwefelsäure und grünen Mangansäure an; sie besteht, nach ihm, aus $\text{Fe} + 3\text{O}$. Er begnügt sich aber nur, dies Resultat anzuführen, ohne die Versuche mitzutheilen, durch welche er zu demselben geleitet worden ist ¹).

Nicht nur die Aehnlichkeit der Farbe in den Auflösungen des eisensauren und des übermangansauren Kalis, sondern auch der Umstand, daß ich oft durch freiwillige Zersetzung einer Auflösung von eisensaurem Kali unter Absonderung von Eisenoxyd eine grüne Flüssigkeit erhalten hatte, machte es mir zweifelhaft, ob die von Frémy angegebene Zusammensetzung der Säure die richtige sey. Es war besonders der letztere Umstand, welcher in mir die Vermuthung erregte, daß die Eisensäure eine der Uebermangansäure analoge Zusammensetzung haben könnte, und bei ihrer Zersetzung erst eine der Mangansäure ähnliche grüne Auflösung bilde, ehe sie völlig in Eisenoxyd verwandelt würde.

Wird das eisensaure Kali nach den Vorschriften von Frémy dargestellt, so enthält die Auflösung fremde Salze, durch deren Gegenwart die Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Säure sehr erschwert wird. Das eisensaure Kali läßt sich besonders leicht darstellen, wenn

1) *Compt. rend. T. XIX p. 442.*

man in einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat Eisenoxydhydrat suspendirt erhält, und durch das Gemenge Chlorgas leitet. Man muß hierbei vermeiden, ein Uebermaafs des Gases anzuwenden, weil hierdurch die gebildete Eisensäure zerstört wird. Die erhaltene Auflösung erhält sich, wenn man sie nicht verdünnt, sehr lange unverändert, wie dies auch schon Wackenroder ¹⁾ bemerkt.

Am reinsten von fremden Salzen erhält man unstreitig das eisensaure Kali, wenn man dasselbe mittelst des galvanischen Stroms auf die Weise darstellt, wie dies Poggendorff gezeigt hat ²⁾. Durch diese interessante Darstellung kann man sich ohne Mühe eine Auflösung verschaffen, in welcher man den Sauerstoffgehalt der Säure mit einiger Sicherheit bestimmen kann.

Poggendorff giebt an, daß die durch den galvanischen Strom gebildete Auflösung des eisensauren Kalis schon nach einer halben Stunde zersetzt werde, selbst dann auch; wenn die Eisenplatte mit dem Platin noch zur Kette geschlossen ist. Dies ist ganz richtig, aber nur der Fall, wenn die Kalilösung so verdünnt ist, wie sie Poggendorff anwandte. Wendet man indessen eine möglichst concentrirte Kalilauge an und läßt den galvanischen Strom nicht zu kurze Zeit wirken, so erhält man eine tief dunkel gefärbte Auflösung von eisensaurem Kali, die zwar schon nach einiger Zeit Eisenoxyd fallen läßt, aber sich bei niedriger Temperatur Monate hindurch tief dunkelroth gefärbt erhält, und zwar weit längere Zeit als die Auflösung, welche mittelst Kalilösung, Eisenoxydhydrat und Chlorgas bereitet worden ist.

Ich bediente mich zur Darstellung der Auflösung einer Grove'schen Säule von sechs Elementen aus Pla-

1) Archiv der Pharmacie, Bd. XXXIII S. 41.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. LIV S. 371.

linblech und amalgamirtem Zink, ersteres in Salpetersäure, letzteres, in verdünnte Schwefelsäure getaucht. Zum positiven Pol wurde eine Platte von englischem Roheisen genommen, zum negativen Pol theils ebenfalls eine Eisenplatte, oder besser eine Platinplatte. Beide Pole wurden in zwei möglichst concentrirte Kaliauflösungen gesenkt, die von einander durch einen Thoncylinder getrennt waren. Gewöhnlich wurde die negative Polplatte in den Thoncylinder gesenkt, die positive Platte außerhalb desselben in ein Becherglas, um dasselbe mittelst Eis in einer niedrigen Temperatur erhalten zu können.

Die mit dem positiven Pol verbundene Kalilösung fing sogleich an roth zu werden, als die Säule geschlossen wurde; die Farbe der Lösung wurde endlich so dunkelroth, daß sie undurchsichtig erschien. Ich ließ die Säule 24 Stunden hindurch wirken, wodurch eine zur Analyse hinreichende Menge von Eisensäure erzeugt wurde, ohne daß sich in dieser Zeit Eisenoxd absetzte. Dieß war aber der Fall, wenn die Säule längere Zeit, 48 Stunden, auf die Kalilösung wirkte.

Außer der Entstehung von Eisensäure am positiven Pol entwickelte sich an demselben, wie auch Poggendorff dieß schon bemerkt hat, Sauerstoffgas, doch fast nur im Anfange der Einwirkung. Bei langer Einwirkung der Säule hatten sich kleine mikroskopische Krystalle von eisensaurem Kali auf die Eisenplatte abgesetzt. An der negativen Platinplatte schlug sich metallisches Eisen nieder, doch in geringer Menge, um so mehr, je poröser der Thoncylinder war.

Die erhaltene Auflösung des eisensauren Kalis ist von einer sehr tief rothen Farbe. Dieselbe ist von einer andern Nüance, als die der Auflösung des übermangansäuren Kalis. Sie hat Aehnlichkeit mit der eines sehr dunkelrothen Weines oder Kirschaftes. Sie enthält einen bedeutenden Ueberschuß von freiem Kali. In diesem erhält sich das eisensaure Kali am längsten unzer-

setzt; durch Verdünnung mit irgend einer andern Salzauflösung erfolgt früher eine Ausscheidung von Eisenoxyd. Mit vielem Wasser verdünnt, verschwindet die rothe Farbe sehr bald; es scheidet sich Eisenoxyd aus, das indessen sehr lange suspendirt bleibt und sich erst nach langer Zeit absetzt. — Verdünnt man eine Auflösung von übermangansaurem Kali mit Wasser, so erhält sich die rothe Farbe derselben sehr lange. Ueberhaupt ist letztere von einer bei weitem größeren Beständigkeit als die des eisensauren Kalis.

Am langsamsten erfolgt die Zersetzung des eisensauren Kalis durch Verdünnung mit concentrirten Auflösungen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali — und Natron, einfach und doppelt kohlsaurem Kali — und Natron, salpetersaurem Kali — und Natron, Borax. Bei Verdünnung mit einer concentrirten Auflösung von Chlornatrium erfolgt, obgleich immer nur sehr allmählig, die Ausscheidung von Eisenoxyd früher, als wenn statt derselben concentrirte Chlorkaliumauflösung angewandt wird. Eine mit Chlorkaliumauflösung verdünnte Auflösung von eisensaurem Kali kann sogar, ohne sich sogleich zu entfärben, durch Papier filtrirt werden; sie entfärbt sich aber früher als eine andere nicht filtrirte.

Ich habe zu allen Versuchen mich zur Bereitung des eisensauren Kalis immer derselben Eisenplatte bedient. Liefs ich die durch dieselbe erhaltene Auflösung so lange stehen, bis sich alles Eisenoxyd abgesetzt hatte, so färbte sich die Flüssigkeit grün, ehe sie sich gänzlich entfärbte. Diefs erfolgte schneller, wenn die Auflösung mit etwas Wasser verdünnt wurde. Als ich indessen die Ursache der grünen Farbe näher untersuchte, fand ich, dafs dieselbe von einer sehr geringen Menge mangansauren Kalis herrührte. Durch einen sehr geringen Mangangehalt im Eisen hatte sich dasselbe neben dem eisensauren Kali gebildet; es widersteht, wie man sieht, bei weitem länger der Zersetzung als letzteres, und seine

Gegenwart kann erst nach der vollständigen freiwilligen Zersetzung desselben erkannt werden. Poggendorff hat schon bemerkt, daß, wenn statt des Eisens Mangansuperoxyd zum positiven Pol angewandt wird, man in der That grünes mangansaures, und nicht rothes übermangansaures Kali erhält.

Die Auflösung des eisensauren Kalis, wenn sie concentrirt ist, kann gekocht werden, ohne ihre Farbe zu verlieren. Es scheidet sich freilich nach dem Kochen das Eisenoxyd weit früher aus ihr ab als wenn die Auflösung in der Kälte aufbewahrt wird. Ist sie indessen mit selbst nur wenigem Wasser verdünnt, so wird sie durch Kochen sogleich, wie schon Frémy, Poggendorff und Andere bemerkt haben, zersetzt, und Eisenoxyd aus derselben abgeschieden.

Auch Auflösungen von Chlorammonium und anderen ammoniakalischen Salzen bringen eine plötzliche Entfärbung und Abscheidung von Eisenoxyd hervor, unstreitig aber wohl nur durch das Freiwerden von Ammoniak, das die Eisensäure sogleich reducirt.

Wird die Auflösung des eisensauren Kalis mit einer Säure jeglicher Art übersättigt, so wird die Eisensäure sogleich zersetzt. Diefs geschieht auch durch solche Säuren, welche die rothe Farbe einer Auflösung vom übermangansauren Kali nicht zerstören, wie Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w.

Wird schweflichte Säure zur Auflösung des eisensauren Kalis geleitet, so reducirt sich die Säure sogleich zu Eisenoxyd, während Schwefelsäure gebildet wird. Ich habe nicht untersucht, ob dabei Unterschwefelsäure entsteht. Das Eisenoxyd wird durch die schweflichte Säure, so lange noch freies Kali vorhanden ist, nicht weiter desoxydirt.

Concentrirte wässrige Auflösungen von einigen Salzen organischer Säuren zersetzen die rothe Auflösung des eisensauren Kalis sogleich, während sie in andern sich

lange unzersetzt erhält. Organische Säuren, die sonst in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind, zeigen oft ein verschiedenes Verhalten gegen die Eisensäure. Am schnellsten wird die Auflösung des eisensauren Kalis durch Auflösungen von weinsteinsäuren und traubensäuren Alkalien zersetzt. Eisenoxyd wird durch die Zersetzung nicht abgeschieden. Auch äpfelsaure Alkalien verhalten sich ähnlich. Dagegen bewirkt citronensaures Alkali keine schnelle Zersetzung, sondern nur eine sehr allmähige, wie die Auflösungen unorganischer alkalischer Salze. Dabei wird Eisenoxyd ausgeschieden; es wird also die Citronensäure durch Oxydation wahrscheinlich in eine flüchtige organische Säure verwandelt, welche die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien nicht verhindert ¹⁾). Oxalsaures, essigsaures, ameisensaures und benzoësaures Kali bewirken, unter Abscheidung von Eisenoxyd, nur eine sehr allmähige Zersetzung des eisensauren Kalis, wie die Auflösung der unorganischen alkalischen Salze. Am längsten erhält sich das eisensaure Kali in einer Auflösung von bernsteinsäurem Kali unzersetzt.

Zuckerauflösung so wie Eiweiß bewirken ohne Eisenoxydabscheidung eine schnelle Zersetzung. Dasselbe geschieht auch bei Anwendung von Alkohol, aber unter Eisenoxydabsonderung. Derselbe scheint sich in Aldehyd oder in eine aldehydähnliche Substanz zu verwandeln.

Leitet man durch eine concentrirte Auflösung von eisensaurem Kali mit Ueberschufs an Kali Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine schwarze Masse. Verdünnt

- 1) Citronensäure in einem Ueberschufs von Kalilauge aufgelöst läßt auch die rothe Auflösung des übermangansauren Kalis lange unverändert; allmählig geht sie in eine grüne von mangansaurem Kali über, die sich aber sehr lange erhält, während Weinsteinsäure und Traubensäure, in einem Ueberschufs von Kali aufgelöst, schnell eine vollkommene Zersetzung des übermangansauren Kalis bewirken, indem sie zuerst dasselbe schnell vorübergehend grün färben.

dünnt man etwas davon mit vielem Wasser, so erhält man eine tief grün gefärbte Flüssigkeit, die auch bei sehr starker Verdünnung noch sehr deutlich grün erscheint. Die grünen Auflösungen kann man sehr lange, auch beim Zutritt der Luft, aufbewahren, ohne daß sie sich zersetzen. Ist die grüne Auflösung concentrirt, so wird sie durch anhaltendes Kochen zersetzt; es setzt sich dadurch schwefeleisen ab. Ist sie hingegen verdünnt, so wird sie durch's Kochen nicht verändert; ihre grüne Farbe verwandelt sich in eine braune, aber beim vollständigen Erkalten wird die Auflösung grün wie zuvor.

Es bildet sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eisensaures Kali offenbar ein Schwefelsalz, aus Schwefelkalium und einem Schwefeleisen bestehend, das vielleicht der Eisensäure analog zusammengesetzt ist. — Jedem Chemiker, der sich mit analytischen Untersuchungen beschäftigt, wird es bekannt seyn, daß bei Abscheidung von Schwefeleisen mittelst eines Schwefelammoniums, welches stark gelb gefärbt ist, und viel von einer höheren Schwefelungsstufe enthält, oft eine grüne Auflösung erhalten wird, aus welcher schwer schwarzes Schwefeleisen durch längere Digestion abgeschieden werden kann. Es ist dieß besonders der Fall, wenn Weinsäure oder andere organische Substanzen in der Flüssigkeit aufgelöst waren. Diese grüne Auflösung hat Aehnlichkeit mit der, welche auf die beschriebene Weise aus eisensaurem Kali erhalten werden kann.

Um die Zusammensetzung der Eisensäure zu ermitteln, schien mir der Weg der passendste, aus der Auflösung des Kalisalzes durch das Gas der schweflichten Säure Eisenoxyd abzuscheiden, darauf die Menge desselben, so wie die der gebildeten Schwefelsäure, zu bestimmen.

Da hierbei vorzüglich nur die Frage aufgeworfen werden kann, ob die Eisensäure eine der Mangansäure oder der Uebermangansäure analoge Zusammensetzung

hat, so schien mir der beschriebene Gang in so fern als zweckmäfsig, als, wenn die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde bestimmt wird, das Atomgewicht desselben gegen das des Eisenoxyds so bedeutend ist, dafs mit einiger Sicherheit entschieden werden kann, ob eine der Eisensäure oder einer Uebereisensäure entsprechende Menge von Schwefelsäure sich gebildet hat.

Ich liefs, wie oben schon angeführt wurde, den galvanischen Strom 24 Stunden hindurch auf die Kalilösung wirken, während dieselbe durch Eis kalt erhalten wurde. Die Auflösung des eisensauren Kalis wurde darauf schnell durch grobgestossenes Glas filtrirt, wodurch alles Eisenoxyd, das sich ausgeschieden haben konnte, getrennt wurde, wenn die Menge desselben nicht zu bedeutend war. Die filtrirte Auflösung wurde beim Ausschlufs der Luft mit Schweflichtsäuregas behandelt, bis alle Eisensäure zu Eisenoxyd vollkommen reducirt worden war, sodann bis zum Kochen erhitzt und beim Ausschlufs der Luft filtrirt. Das schnell ausgetüfte Eisenoxyd wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt.

Die vom Eisenoxyd getrennte Flüssigkeit wurde beim Ausschlufs der Luft mit einem Ueberschufs von Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und so lange im Kochen erhalten, bis alle schweflichte Säure vollkommen verjagt worden war. Es ist einleuchtend, dafs, wenn auch die schweflichte Säure durch Reduction der Eisensäure Unterschwefelsäure gebildet haben sollte, dies auf das Resultat des Versuchs keinen Einflufs haben konnte. Es wurde darauf Chlorbaryumauflösung hinzugefügt, und die erhaltene schwefelsaure Baryterde dem Gewichte nach bestimmt.

Eine besondere Schwierigkeit bei dieser Untersuchung war die Gegenwart von Thonerde und selbst von Kieselsäure, welche die Kalilösung durch die Berührung mit dem Thoncyliner aufgenommen hatte.

Die Resultate der verschiedenen Versuche waren folgende. Es waren bei denselben erhalten worden:

I.	0,2055	Grm. Eisenoxyd und	1,040	schwefelsaure Baryterde		
II.	0,150	-	-	0,716	-	-
III.	0,152	-	-	0,733	-	-
IV.	0,135	-	-	0,603	-	-
V.	0,253	-	-	1,119	-	-

In zwei Versuchen konnte die Menge des sich ausgeschiedenen Eisenoxyds nicht vollkommen getrennt werden. Bei dem einen hatte sich nämlich zu viel von demselben ausgeschieden, indem die Säule 48 Stunden hindurch auf die Kalilösung einwirkte; bei dem zweiten wurde der Trichter mit einer concentrirten Auflösung von kohlen-saurem Kali ausgewaschen, wodurch ebenfalls Eisenoxyd sich ausgeschieden haben mußte. In beiden Fällen schienen übrigens die filtrirten tief dunkel gefärbten Auflösungen klar zu seyn. Es wurden erhalten:

VI. 0,550 Grm. Eisenoxyd und 2,053 schwefelsaure Baryterde

VII. 0,274 - - - 1,175

Würde die Eisensäure nach der Formel $\text{Fe} + 3\text{O}$ zusammengesetzt seyn, so würde, wenn dieselbe zu Eisenoxyd vermittelt schweflichter Säure reducirt wird, auf 100 Theile desselben 447,06 Th. schwefelsaure Baryterde erzeugt werden; ist hingegen die Eisensäure $2\text{Fe} + 7\text{O}$, so würden gegen 100 Th. Eisenoxyd 596,08 Th. schwefelsaurer Baryterde entstehen müssen. Der Unterschied zwischen beiden Mengen von schwefelsaurer Baryterde ist so groß, daß die angeführten Versuche wohl keinen Zweifel über die richtige Zusammensetzung der Eisensäure übrig lassen.

Die in den zuerst erwähnten fünf Versuchen erhaltenen Mengen von Eisenoxyd entsprechen folgenden Mengen von schwefelsaurer Baryterde, wenn entweder die Eisensäure nach der Formel $\text{Fe} + 3\text{O}$, oder nach der $2\text{Fe} + 7\text{O}$ zusammengesetzt ist:

	Erhaltene Mengen von Eisenoxyd.	Entsprechen schwefelsaurer Baryterde; die Eisensäure = $\text{Fe} + 3\text{O}$.	Entsprechen schwefelsaurer Baryterde; die Eisensäure = $2\text{Fe} + 7\text{O}$.	Wirklich erhaltene Mengen von schwefelsaurer Baryterde.
I.	0,2055 Grm.	0,919 Grm.	1,225 Grm.	1,040 Grm.
II.	0,150	0,670	0,894	0,716
III.	0,152	0,679	0,906	0,733
IV.	0,253	1,131	1,508	1,119
V.	0,135	0,603	0,805	0,603

Es herrscht, wie man sieht, keine vollkommene Uebereinstimmung bei diesen Versuchen. Nur bei dem vierten ist genau die Menge der schwefelsauren Baryterde erhalten worden, die der Berechnung nach erhalten wird, wenn man die Zusammensetzung der Eisensäure zu $\text{Fe} + 3\text{O}$ annimmt. In den drei ersten Versuchen ist bei dieser Annahme mehr schwefelsaure Baryterde erhalten worden. Ich habe später die Ursache hiervon aufgefunden; sie beruht nicht darin, daß eine gewisse Menge von schweflichter Säure sich zu Schwefelsäure durch atmosphärische Luft, welche sorgfältig vom Apparat entfernt wurde, oxydirt worden war, sondern darin, daß eine sehr kleine Menge von Eisenoxyd beim Filtriren, das beschleunigt und wozu dünnes Papier genommen werden mußte, im Anfange durch's Filtrum ging. Bei dem fünften Versuche wurde diese kleine Menge von Eisenoxyd bestimmt, weshalb sich bei diesem eine so große Uebereinstimmung mit dem berechneten Resultate ergibt. Bei dem vierten, so wie bei dem sechsten und siebenten Versuche muß offenbar in der Auflösung des eisensauren Kalis etwas Eisenoxyd suspendirt enthalten gewesen seyn.

Ich glaube, daß für jetzt, bei der so äußerst leichten Zersetzbarkeit der Eisensäure, keine genaueren Resultate zu erhalten sind, und nur aus diesem Grunde habe ich dieselben bekannt gemacht. In jedem Falle scheinen mir diese Untersuchungen die Zusammensetzung der

Eisensäure, wie sie von Frémy angegeben worden ist, zu bestätigen.

IX. *Cuban, ein neuer, dem Weiskupfererz ähnlicher Kies; von August Breithaupt.*

Was man bisher mineralogisch unter *Weiskupfererz* verstand, das habe ich erst ganz kürzlich in diesen Annalen, Bd. LVIII S. 281, mitgetheilt. Zu der dort bestimmten Species *Kyrosit* mögen noch die Bemerkungen kommen, daß das Prisma desselben $= 106\frac{3}{4}^{\circ}$ bis 107° beträgt (eine scharfe Bestimmung war nicht möglich) und daß sich auch Kupferindig und Buntkupfererz als Begleiter zeigen. Der prismatische Winkel des Spärkieses beträgt nach meiner Messung $105^{\circ} 28'$, und der Arsenkies von Vestra Silfverberg in Dalarne $111^{\circ} 1'$; es steht mithin der Kyrosit beinah in der Mitte von beiden.

Bald nachdem ich jene kleine Abhandlung geschrieben überliefs Hr. Oberhüttenamtsassessor Ihle eine namhafte Suite verschiedener Mineralien, die er bei seinem längeren Aufenthalte in Norwegen und England gesammelt hatte, der hiesigen Bergacademie als ein werthvolles Geschenk. Unter diesen Mineralien befinden sich auch zwei Stücke, die ich sogleich für ein sogenanntes Weiskupfererz erkannte, und die Hr. Ihle in London, von einem bedeutenden Transporte dieses Kiesel, welcher, sechs große Fässer füllend, von der Insel Cuba zu einem Probeschmelzen nach England gebracht worden war, entnommen hatte. Es muß also dieses Mineral in großer Menge vorkommen. Seine mineralogischen Kennzeichen sind folgende:

Metallglanz.

Farbe, Mittel zwischen weißlich speisgelb und messinggelb. Messinggelb anlaufend. Strichpulver, schwarz.