

in einer lufthaltigen Flasche bewerkstelligen kann, ein eminent oxidirendes Agens auftrete im Stande, unter geeigneten Umständen eine Reihe von Körpern zu oxidiren, z. B. das Indigoblau zu Isatin,  $\text{SO}^2$  zu  $\text{SO}^3$ ,  $\text{PbS}$  zu  $\text{PbO}$ , das gelbe Blutlaugensalz zu rothem, die Hydrate der Oxide des Bleies, Nickels, Kobaltes zu Superoxid u. s. w., auch aus dem Jodkalium Jod abzuschneiden und deshalb das Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, kurz den ozonisirten Sauerstoff nachzuahmen, davon habe ich mich durch vielfache Versuche zur Genüge überzeugt.

Das nämliche Agens wirkt in gleicher Weise auch auf das Arsen ein, d. h. verwandelt dasselbe in Arsensäure.

In einfachster Weise lässt sich diese Reaction folgendermaassen zeigen: Man giesse in eine litergrosse lufthaltige Flasche mit etwas weiter Mündung einige Drachmen reinen Aethers nebst einigem Wasser, führe eine erhitzte aber nicht glühende Platindrahtspirale bis in die Mitte des Gefässes zum Behufe der Anfachung der langsamen Verbrennung ein, und bringe gleichzeitig eine mit einem Arsenringe behaftete Röhre in die Flasche. Unter diesen Umständen wird der Metallspiegel, falls er dünn ist, rasch verschwunden sein, während ein gleich beschaffener Antimonfleck noch keine merkliche Veränderung zeigt.

### **Ueber ein eigenthümliches Verhalten der Kleesäure zum Eisenoxid.**

Von Prof. C. F. SCHENBEIN.

(Den 16. Mai 1855.)

Bekanntlich giebt es kleesaures Eisenoxidkali, Eisenoxidnatron und Eisenoxidammoniak, welche sich durch die ihnen zukommende grüne Farbe von den übrigen Eisen-

oxidsalzen auffallend unterscheiden und darin gewissen Eisenoxidulsalzen, z. B. dem Eisenvitriol gleichen. Wie aus Nachstehendem erhellen wird, zeigen jene drei Salze nicht bloß in optischer Hinsicht, sondern auch noch in anderweitigen und namentlich chemischen Beziehungen mancherlei Aehnlichkeiten mit den löslichen Eisenoxidulsalzen, z. B. dem Eisenvitriol.

Schon der Geschmack der erwähnten Doppelsalze gleicht mehr demjenigen des Vitriols, als dem eines löslichen Oxidsalzes, jener ist etwas süßlich, dieser herb zusammenziehend.

Die Eisenoxidulsalze sind noch merklich paramagnetisch, die Eisenoxidsalze dagegen nach Faraday magnetisch indifferent; gemäss den auf mein Gesuch von meinem Collegen Herrn Wiedemann angestellten Versuchen ist das klee-saure Eisenoxidkali paramagnetisch und verhält sich der Magnetismus dieses Salzes zu dem des Eisenvitrioles ungefähr wie 4 : 5 für gleiche Gewichte der krystallisirten Salze.

Wie die Eisenvitriollösung, so ist auch diejenige des klee-sauren Eisenoxidkali in voltascher Beziehung positiv gegen alle Eisenoxidsalzlösungen. Während alle Eisenoxidsalzlösungen die frische Guajak-tinktur augenblicklich auf das Tiefste bläuen, lässt die Lösung des klee-sauren Eisenoxidkali besagte Tinktur völlig unverändert, wie diess auch die Lösung des Eisenvitriols thut; und wie die durch irgend ein Mittel gebläute Harzlösung mittelst gelösten Eisenvitriols wieder entfärbt wird, so auch durch die Lösung unseres Doppeloxalates.

Gelöste Eisenoxidsalze werden durch Schwefelcyanwasserstoffsäure blutroth gefärbt, die Eisenoxidulsalze nicht und eben so wenig die Lösung des klee-sauren Eisenoxidkali u. s. w.

Schweflichte Säure und Sulfite färben die Eisenoxidsalzlösungen ebenfalls braunroth, nicht aber diejenigen der Eisenoxidsalze und der Doppeloxalate.

Eisenoxidsalzlösungen zerstören die Indigolösung langsamer bei gewöhnlicher — rascher bei höherer Temperatur unter Bildung eines Oxidsalzes, die Lösungen unserer Oxalate besitzen dieses Vermögen eben so wenig, als die der Oxidsalze; man kann gelöstes und durch Indigotinktur nur schwach gebläutes kleesaures Eisenoxidkali bis zum Sieden erhitzen, ohne dass hierdurch die Farbe der Flüssigkeit zerstört oder Eisenoxid zu Oxidul reducirt würde. Kalte und stark verdünnte Eisenoxidsalzlösungen zerstören die Indigotinktur sehr langsam, aber meinen frühern Mittheilungen zufolge bei Anwesenheit selbst kleiner Mengen von schweflichter Säure augenblicklich, nicht so die mit  $\text{SO}^2$  versetzten Lösungen der Oxalate. Zwar ist die Anwesenheit der schweflichten Säure nicht ohne alle Wirkung, aber diese erfolgt sehr langsam.

Gerbestoff- und Gallussäure färben bekanntlich selbst sehr verdünnte Eisenoxidsalzlösungen bis zur Undurchsichtigkeit schwarzblau, nicht diejenigen der Eisenoxidsalze und die Lösungen der Doppeloxalate nur schwach violett, d. h. gerade so, wie gelöstes schwefelsaures Eisenoxidul, das Spuren von Eisenoxid enthält. Man kann daher mit jenen Säuren und unsern kleesauren Doppelsalzen keine Dinte erhalten.

Die oxidirbaren Metalle, ja selbst das Silber mit Eisenoxidsalzlösungen erhitzt, führen ziemlich rasch das Oxid auf Oxidul zurück; diese Reduction wird zwar auch in der Lösung unserer Oxalate durch solche Metalle bewerkstelliget, aber ungleich langsamer, als bei jedem andern Eisenoxidsalz.

Etwas concentrirtere Eisenoxidsalzlösungen färben das Jodkaliumstärkepapier augenblicklich tiefblau, nicht die gleich

beschaffenen Lösungen der Oxalate, so wenig als die der Eisenoxidulsalze.

Eisenoxidsalzlösungen fällen aus der wässrigen Schwefelwasserstoffsäure beinahe augenblicklich den Schwefel aus, beim Vermischen des gelösten klee-sauren Eisenoxidkalis mit HS tritt nicht sofort die Schwefelausscheidung ein; sie erfolgt jedoch später, findet aber mit grosser Langsamkeit statt.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, dass das optische, magnetische, volta'sche und chemische Verhalten der klee-sauren Eisenoxidalkalien stark abweicht von demjenigen der übrigen Eisenoxidsalze und jene den Eisenoxidulsalzen in mancherlei Hinsicht gleichen. Den Herren Haidinger und Scheerer ist die optische Aehnlichkeit dieser Oxalate mit den Eisenoxidulsalzen nicht entgangen, und ersterer hat neulich versucht die Ansicht geltend zu machen, gemäss welcher bei der Vereinigung der Kleesäure mit Eisenoxid ein Equivalent Sauerstoff dieser Basis zu  $O^2O^3$  herüberträte und hierdurch eine Atomengruppirung entstünde, die sich optisch wenigstens als kohlen-saures Eisenoxidul betrachten lasse.

Wie sinnreich auch diese Ansicht ist, so vermag ich sie doch nicht zu theilen, und zwar nicht blos desshalb, weil ich überhaupt nicht den atomistischen Hypothesen huldige, sondern noch aus besondern thatsächlichen Gründen. Wenn man den chemischen Einfluss der Kleesäure auf das Eisenoxid der besprochenen Doppeloxalate allgemein ausdrücken will, so kann man sagen, dass er in einer Verminderung des oxidirenden Vermögens dieser Basis bestehe und da letzteres nur einem der drei Sauerstoffequivalente zukommt, welche im Eisenoxide vorhanden sind, so liesse sich auch sagen, dass die Kleesäure dieses oxidirende Sauerstoffequivalent inniger an das Eisen der Basis binde. Selbst verdünnte Lösungen von schwefelsaurem, salpetersaurem

und salzsaurem Eisenoxid sind noch merklich stark gefärbt und wohlbekannt ist, dass diese Farbe viel heller wird oder gänzlich verschwindet beim Zufügen von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. Dieser Säurezusatz führt aber nicht nur die erwähnte optische Veränderung herbei, sondern verursacht auch eine Abänderung des chemischen Verhaltens dieser Salze, die im Allgemeinen in der Verminderung ihres oxidirenden Vermögens besteht. Eine gefärbte Eisenoxidsalzlösung zerstört die Indigotinktur viel rascher, als dieselbe Lösung, welche durch Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. entfärbt worden; aus Schwefelwasserstoff wird durch erstere der Schwefel rascher ausgeschieden, als durch letztere; Gallussäure und Gerbesäure färben die ungesäuerte blauschwarz, die gesäuerte nicht; frische Guajaktinktur wird durch die ungesäuerte Salzlösung tiefblau gefärbt, nicht so durch die stark gesäuerte. Hieraus erhellt, dass die Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. wie die Färbung, so auch das oxidirende Vermögen der Eisenoxidsalze vermindere. Da das dreifach schwefelsaure und das saure krystallisirbare salpetersaure Eisenoxid farblose Salze sind, so lässt sich fragen, wie es komme, dass in ihnen die Farbe der Basis gänzlich verhüllt sei.

Die Hypothese des Herrn Haidinger lässt sich nicht anwenden, um die Farblosigkeit der letztgenannten Salze oder das Hellerwerden der Eisenoxidsalzlösungen überhaupt durch Säuren u. s. w. zu erklären; denn Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. sind Sauerstoffverbindungen bis zum Maximum oxidirt, und es ist daher schwer einzusehen, in welche Gruppierung die Sauerstoffatome des Eisenoxides mit besagten Säuren treten sollten, damit man kein Eisenoxid mehr in dem farblosen Salz anzunehmen braucht. Würde die schweflichte Säure eine Wirkung auf das Eisenoxid hervorbringen ähnlich derjenigen der Kleesäure, so möchte

dies zu Gunsten der erwähnten Hypothese sprechen, und könnte man annehmen, dass ein Sauerstoffequivalent des Eisenoxides sich eben so zu  $\text{SO}^2$  geselle, wie sich Herr Haidinger denkt, dass es zu  $\text{O}^2\text{O}^3$  herantrete; die Erfahrung zeigt aber, dass  $\text{SO}^2$  genau entgegengesetzt wirkt optisch und chemisch, dass es die Färbung und das oxidirende Vermögen der gelösten Eisenoxidsalze ausserordentlich verstärkt. Allmählig entfärbt sich freilich die Lösung, weil durch einen Theil des Sauerstoffes der Basis  $\text{SO}^2$  in  $\text{SO}^3$  übergeführt und das Eisenoxid zu Oxidul reducirt wird.

Es sei mir erlaubt, über die nächste Ursache besagter Farbenveränderungen meine eigene Ansicht auszusprechen. Schon vor einigen Jahren suchte ich darzuthun, dass der Sauerstoff sowohl im gebundenen als freien Zustand in der Regel um so mehr Licht auslösche, je chemisch erregter derselbe sei, und ich führte zu Gunsten dieser Annahme unter andern Thatsachen die tiefe Färbung einer Anzahl von Sauerstoffverbindungen an, welche sich durch ihr eminentes oxidirendes Vermögen auszeichnen, wie z. B. die Untersalpetersäure, Chromsäure, Uebermangansäure, die metallischen Superoxide, die Oxide der edeln Metalle, des Kupfers, Eisens u. s. w., womit ich auch die allgemeine Thatsache in Verbindung brachte, dass die genannten und andere Sauerstoffverbindungen um so dunkler sich färben, je höher ihre Temperatur geht, und um so heller werden, je mehr man sie abkühlt, weil diese Temperaturverschiedenheiten wesentlich auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes dieser Verbindungen einwirken. Einige dieser schon bei gewöhnlicher Temperatur stark gefärbten Verbindungen lassen sich durch gehörige Erkältung gänzlich farblos machen, wie z. B. die Untersalpetersäure, die bei  $45^\circ$  unter Null eine weisse krystallinische Substanz ist. Bei  $60^\circ$  unter Null erscheint das rothe Quecksilberoxid schwachgelb; Wasser durch gallussaures Eisenoxid bis zur Undurchsichtigkeit

gefärbt, liefert bei sehr niedrigen Temperatursgraden ein völlig farbeloses Eis u. s. w. Es waltet für mich daher kein Zweifel, dass jede Sauerstoffverbindung, welche bei steigender Temperatur sich dunkler färbt, auch bei einem gewissen Kältegrad farbelos erscheinen würde, und hiezu rechne ich namentlich das Eisenoxid und alle seine schon bei gewöhnlicher Temperatur stark gefärbten Salze. Wenn nun das optische Verhalten einer Substanz durch blossen Temperaturswechsel so sehr verändert werden kann, dass dieselbe bald weiss, gelb, roth, braun, schwarz erscheint, ohne dass hierbei die chemische Zusammensetzung der Materie eine Veränderung erleidet, wenn also z. B. das Eisenoxid bei extremen Kältegraden farbelos, bei hoher Temperatur schwarz ist, bei jeder Temperatur seine eigene Färbung hat, so kann man allerdings sagen, dass diese verschiedenen Färbungen von verschiedenen Lagerungsweisen der in Eisenoxid vereinigten Atome herrühre; ich fürchte aber, dass mit einer solchen vagen Annahme wenig erklärt sei.

Färbung und Farbenveränderung vieler oxidirten Verbindungen gehen so häufig Hand in Hand mit dem Zustand und der Zu- oder Abnahme der chemischen Thätigkeit des in ihnen enthaltenen Sauerstoffes, dass man kaum umhin kann, einen innigen Zusammenhang zwischen beiden anzunehmen. Warum der chemisch thätigere Sauerstoff das Licht kräftiger auslöscht, als dies der minder thätige thut, darüber weiss ich freilich auch nichts zu sagen.

Mit Bezug auf die oben erwähnten Doppeloxyde geht meine Ansicht dahin, dass die darin enthaltene Kleesäure die chemische Thätigkeit des dritten im Eisenoxid enthaltenen Sauerstoffequivalentes vermindere und hierin der nächste Grund liege, weshalb besagte Eisenoxidsalze in so manchen Beziehungen den Eisenoxidsalzen gleichen.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1857

Band/Volume: [1\\_1857](#)

Autor(en)/Author(s): Schönbein (Schoenbein) Christian Friedrich

Artikel/Article: [Ueber ein eigenthümliches Verhalten der Kleesäure zum Eisenoxid 239-245](#)