



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie

Stöckhardt, Julius Adolph

Braunschweig, 1881

Eisen und Säuren

[urn:nbn:de:hbz:466:1-88906](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-88906)

man es in einer Retorte, so destillirt $\frac{1}{3}$ seines Schwefels über und eine Verbindung von Einfach-Schwefeleisen mit Anderthalb-Schwefeleisen (Fe_2S_3) bleibt zurück; man kann also Schwefel daraus gewinnen. Aus dem Rückstande bereitet man in den Vitriolwerken Eisenvitriol, indem man ihn in Haufen aufschichtet und mehrere Monate lang an der Luft liegen lässt. Der gebildete Eisenvitriol wird durch Ausziehen der verwitterten Masse mit Wasser und durch Einkochen der erhaltenen Lösung gewonnen. Eine Verbindung von Einfach- und Anderthalb-Schwefeleisen kommt auch natürlich vor und führt den Namen Magnetkies.

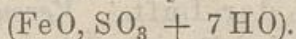
Eisen und Säuren.

399. Es ist schon bei 215 die Rede davon gewesen, dass manche Metalle sich nur in verdünnten Säuren auflösen, andere nur in concentrirten, und dass die ersteren den zu ihrer Oxydation erforderlichen Sauerstoff vom Wasser, die letzteren aber von der Säure entnehmen. Das Eisen gehört, nebst dem Mangan, Zink, Kobalt und Nickel in die erstgenannte Classe der Metalle, die man wasserzersetzende oder elektropositive nennt. Aus dem Umstande schon, dass sie bei Gegenwart einer Säure im Stande sind, dem Wasser seinen Sauerstoff zu entziehen, lässt sich abnehmen, dass sie kräftigere chemische Körper sind als die Metalle, welche dies nicht können. Diese Voraussetzung bestätigt sich auch in der That in allen Fällen, die genannten fünf Metalle zeigen zu Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc. und ihre Oxyde zu den Säuren eine viel grössere Affinität als die übrigen Metalle und deren Oxyde. Es mag hierbei noch einmal daran erinnert werden, dass in einer Metallauflösung nie mehr ein Metall, sondern immer ein Metallsalz enthalten ist (188).

Das Eisen giebt drei Reihen von Salzen, die Oxyde derselben geben mit Säuren Oxydul- und Oxydsalze, die Eisensäure bildet mit Basen die eisensauren Salze. Die Oxydulsalze sind wasserhaltig bläulich-grün, wasserfrei weiss, meist in Wasser löslich und von süsslich-tintenartigem Geschmack. An feuchten Orten oder in Lösung ziehen sie mit grosser Begierde Sauerstoff an und färben sich hierdurch gelb unter Abscheidung eines gel-

ben basischen Salzes. Die Oxydsalze sind wasserhaltig, braun-gelb oder braunroth und die löslichen haben einen sehr herben, zusammenziehenden Geschmack.

Schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenvitriol



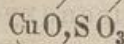
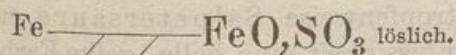
400. Dieses Salz ist das bekannteste Eisensalz, welches, wie im Vorhergehenden gezeigt worden, bereitet werden kann:

a) durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure (87. 96. 215);

b) durch Zerlegung des Schwefeleisens mit verdünnter Schwefelsäure (146);

c) durch Verwitterung des Schwefeleisens an feuchter Luft (398). Auf letzterem Wege wird es vielfach in den sogenannten Vitriolsiedereien im Grossen dargestellt. Dasselbe bildet mit 45 Proc. Krystallwasser schiefe rhombische Säulen von blaugrüner Farbe, die im Handel die Namen Eisenvitriol, grüner Vitriol oder Kupferwasser führen und in der Färberei, insbesondere zum Schwarzfärben, zur Bereitung von schwarzer Tinte u. a. viel gebraucht werden. Wie der Eisenvitriol sich in der Hitze verhält, ist bei der Bereitung der rauchenden Schwefelsäure (207) angegeben worden.

Kupferwasser. *Versuch.* Man löse 4 Grm. Kupfervitriol in 20 Grm. Wasser und lege in die Lösung ein Stück blankgeputztes Eisenblech, das man vorher gewogen hat: die blaue Farbe wird allmählig in eine grünliche übergehen, während das Eisen sich mit einem rothen Ueberzuge von Kupfer bedeckt. Das stärkere Eisen entzieht dem Kupfer den Sauerstoff und die



nicht
löslich.

Schwefelsäure und verbindet sich selbst mit beiden. Man erhält etwa 1 Grm. Kupfermetall, wofür sich nahezu 0,9 Grm. Eisen aufgelöst haben. An die Stelle von

1 Aeq. Kupfer (31,7) ist 1 Aeq. Eisen (28) getreten. Der hier stattfindende Vorgang wird eine Metallreduction auf nassem Wege genannt. In der über dem Kupfer stehenden Flüssigkeit

ist kein Kupfer mehr aufgelöst, sondern nur Eisenvitriol, den man durch Abdampfen zum Krystallisiren bringen kann. Der unpassende Name Kupferwasser für letzteren erklärt sich hieraus von selbst.

Eisenvitriol an der Luft. *Versuch.* Man lasse eine Lösung von Eisenvitriol längere Zeit an der Luft stehen: sie wird nach und nach eine gelbliche Farbe annehmen und einen braungelben Körper, basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, fallen lassen. Alle übrigen Eisenoxydulsalze thun dasselbe, sie ziehen nämlich Sauerstoff aus der Luft an und werden allmählig zu Eisenoxysalzen. Die vorhandene Säure reicht aber nicht hin, um alles Oxyd aufzulösen, da das Eisenoxyd eine grössere Sättigungscapacität hat, d. h. mehr Säure zu seiner Auflösung braucht als das Eisenoxydul; daher fällt ein Theil des entstandenen Oxyds in Verbindung mit schwefelsaurem Eisenoxyd zu Boden. — Aus demselben Grunde scheidet sich aus den Oxydulsalzen der übrigen Metalle immer Oxyd aus, wenn sie in Oxydsalze umgewandelt werden. Will man in solchen Fällen eine klare Lösung haben, so muss man noch so viel Säure hinzusetzen, als nöthig ist, um das ausgeschiedene basische Salz zu neutralem zu machen.

Schwefelsaures Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$).

401. *Versuch.* Schneller und vollständiger als beim letzten Versuche wird das schwefelsaure Eisenoxydul in schwefelsaures Eisenoxyd durch den Sauerstoff der Salpetersäure umgewandelt. Man erhitze in einem Porcellanschälchen 10 Grm. Eisenvitriol, 30 Grm. Wasser und 2 Grm. Schwefelsäure und setze zu der kochenden Lösung so lange tropfenweise Salpetersäure zu, bis die entstandene tintenartige Flüssigkeit eine helle, gelbe Farbe angenommen hat; sie enthält jetzt schwefelsaures Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$) aufgelöst, das man aufbewahrt. Der Salpetersäure werden dabei 3 Aeq. Sauerstoff entzogen; es entsteht aus ihr sonach Stickstoffoxyd, welches die Eigenschaft hat, sich in einer Eisenvitriollösung mit schwarzer Farbe aufzulösen. Beim Kochen entweicht das Stickstoffoxyd und wird an der Luft zu salpetriger Säure, wie man an den gelben Dämpfen bemerkt, die während

der Oxydation aus dem Gefässe emporsteigen und nicht eingeathmet werden dürfen.

Mischt man eine verdünnte Lösung dieses Salzes mit gebrannter Magnesia zusammen, so erhält man eine braune, trübe Flüssigkeit, in welcher schwefelsaure Magnesia gelöst und Eisenoxydhydrat suspendirt ist. Dieses Gemisch stellt ein kräftiges Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen dar (*Antidotum Arsenici*), da das frisch ausgeschiedene Eisenoxydhydrat mit der arsenigen Säure im Magen zu einer unlöslichen Verbindung zusammentritt.

Dialysirtes Eisenoxyd. Das frisch gefällte Eisenoxydhydrat wird von einer Lösung von Eisenchlorid in reichlicher Menge aufgelöst. Bringt man eine solche Lösung in einen Dialysator (535) und stellt diesen in Wasser, welches man öfters erneuert, so diffundirt das Lösungsmittel in das äussere Wasser und im Dialysator bleibt lösliches Eisenoxydhydrat mit einem kleinen Gehalt von Eisenchlorid als eine blutrothe, neutrale, schwach zusammenziehend schmeckende Flüssigkeit zurück. Bei der Verwendung derselben als Arzneimittel ist darauf zu achten, dass Säuren, Alkalien und Salze das gelöste Eisenoxydhydrat als eine braune Gallerte daraus abscheiden.

Hydrate der Eisenoxyde.

402. *Versuch.* Man bereite sich 1) eine verdünnte Lösung von Eisenvitriol, 2) eine Mischung aus schwefelsaurer Oxydlösung und Wasser (siehe den vorigen Versuch), und 3) eine Mischung von 1 und 2, und giesse dann zu jeder der drei Flüssigkeiten so lange Salmiakgeist, bis sie deutlich nach Ammoniak riechen: es entsteht in der

1.	2.	3.
Eisenoxydul-	Eisenoxyd-	Eisenoxydul-
lösung	lösung	oxydlösung
ein weissgrünlicher	ein braungelber	ein schwarzer
Niederschlag	Niederschlag von	Niederschlag von
von Eisenoxydul-	Eisenoxyd-	Eisenoxydul-
hydrat;	hydrat;	oxydhydrat.

Das Ammoniak ist eine stärkere Basis als das Eisenoxydul oder Eisenoxyd, es entzieht deshalb den letzteren ihre Schwefel-

säure und die Oxyde müssen niederfallen, da sie, wie fast alle Metalloxyde, in Wasser unlöslich sind. Treffen die Metalloxyde in dem Augenblicke, wo sie aus einer Verbindung ausgeschieden werden, mit Wasser zusammen, so verbinden sie sich gern mit demselben zu Hydraten. Hierin liegt der Grund, warum die auf nassem Wege dargestellten Metalloxyde oft eine ganz andere Farbe haben als die auf trockenem Wege (durch Glühen) gewonnenen. Erhitzt man die Hydrate, so geht das Wasser fort und die Oxyde erscheinen nun in ihrer eigenthümlichen Farbe. Recht deutlich kann man diese Farbenumwandlung an den bekannten Mauerziegeln sehen; ungebrannt, als sogenannte Lehmziegel, haben diese eine gelbe Farbe, die von Eisenoxydhydrat herrührt; gebrannt sind sie roth, weil in der Hitze das Hydratwasser ausgetrieben wird und dadurch Eisenoxyd entsteht, welches eine rothe Farbe besitzt. In der Färberei erzeugt man durch Eisenoxydhydrat, das sich mit der Faser der Leinwand und des Katuns fest verbindet, gelbe und braune Farben, die, wie die Eisen- und Tintenflecke, durch Oxalsäure wieder gelöst und entfernt werden können (262).

Affinität zum Sauerstoff. Filtrirt man die oben erhaltenen Niederschläge ab, so bemerkt man bei dem ersten, dem Eisenoxydulhydrat, bald eine auffallende Veränderung, er wird nämlich dunkelgrün, dann schwarz (Eisenoxyduloxhydrat), endlich braun (Eisenoxydhydrat), indem er Sauerstoff absorbirt. Es ist, wie schon erwähnt, eine der wichtigsten Eigenschaften des Eisenoxyduls, dass es sich mit grosser Begierde noch mit mehr Sauerstoff verbindet, eine Eigenschaft, die es, wie wir gesehen haben, auch den Salzen, in denen es enthalten ist, mittheilt.

Aehnlich verhält sich der schwarze Niederschlag von Eisenoxyduloxyd. Kocht man denselben aber, ehe man ihn filtrirt, mit der Flüssigkeit auf, so behält er seine schwarze Farbe beim Trocknen. In diesem Zustande wird er unter dem Namen schwarzes Eisenoxydul als Arzneimittel gebraucht. Ein anderes Arzneimittel ähnlicher Art ist das kohlensaure Eisenoxydulhydrat, welches man erhält, wenn man eine Eisenvitriollösung mit kohlensaurem Ammoniak oder Natron zerlegt. Man setzt dem schnell ausgewaschenen, grünlichgrauen Nieder-

schlage vor dem Trocknen etwas Zucker zu und vermindert dadurch die Neigung desselben, Sauerstoff anzuziehen.

Eisen und Salpetersäure.

403. Von sehr verdünnter, kalter Salpetersäure wird das Eisen zu grünlichem salpetersauren Eisenoxydul (FeO, NO_5) aufgelöst; auch bildet sich hierbei zugleich salpetersaures Ammon, wozu das Wasser den Wasserstoff liefert. Wirft man in stärkere Salpetersäure so lange Eisenfeilspäne, als sie aufgelöst werden, so entsteht durch den Sauerstoff der Salpetersäure eine braune Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_5$), welche unter dem Namen „Eisenbeize“ in der Färberei benutzt wird.

Tröpfelt man einen Tropfen Scheidewasser auf Gusseisen, Stahl und Stabeisen, so entstehen schwarze Flecken, weil das Eisen, nicht aber der Kohlenstoff, sich auflöst; beim Gusseisen ist der Fleck am dunkelsten, beim Stabeisen am hellsten. Um ungefähr zu ermitteln, wie viel eine Eisensorte Kohlenstoff enthalte, braucht man daher nur eine gewogene Menge davon in stark verdünnter Salpetersäure zu lösen und die zurückbleibende Kohle zu wägen.

Eisen und Phosphorsäure.

404. Phosphorsaures Eisenoxydul ($3\text{FeO}, \text{PO}_5$) erhält man als weissen Niederschlag, wenn man eine Lösung von Eisenvitriol mit einer Lösung des gewöhnlichen, dreibasischen phosphorsauren Natrons vermischt. Es tauschen sich dann die 2 Aeq. Natron und das Aequivalent basischen Wassers gegen 3 Aeq. Eisenoxydul aus. Während des Abfiltrirens, Auswaschens und Trocknens färbt sich der weisse Niederschlag blau, indem er Sauerstoff anzieht und zu phosphorsaurem Eisenoxyduloxyd wird. Letzteres bildet sich auch in der Natur, namentlich in Sümpfen und Torflagern; man nennt es dann Blaueisenerde, wenn es pulverig und erdig ist, und Vivianit, wenn es in der Form durchsichtiger blauer Krystalle vorkommt. Das phosphorsaure Eisenoxyd ist gleichfalls weiss, wird aber leicht gelb oder braun; in dieser Verbindung kommt die für das Pflanzenwachsthum wichtige Phosphorsäure in den meisten Bodenarten und in vielen Pflanzenaschen vor.

Gerbsaures Eisenoxyd.

405. *Versuch.* Uebergiesst man einen zerklopfen Gallapfel mit Weingeist, so erhält der letztere nach einigen Tagen eine braungelbe Farbe und einen sehr zusammenziehenden Geschmack. In der Flüssigkeit — man nennt sie Galläpfeltinctur — sind, ausser mehreren anderen Stoffen, zwei organische Säuren, Gerbsäure oder Gerbstoff und Gallussäure, aufgelöst. Von dieser Tinctur giesse man etwas zu einer Lösung von Eisenvitriol, wie gleichfalls zu einer Mischung aus Wasser und schwefelsaurem Eisenoxyd: in der ersteren wird sich ein hellfarbiger Niederschlag bilden, der bald eine violette, endlich eine schwarze Farbe annimmt; in der zweiten Flüssigkeit dagegen wird sogleich eine schwarze Färbung und bei ruhigem Stehen ein schwarzer Niederschlag entstehen; derselbe ist der Hauptsache nach gerbsaures und gallussaures Eisenoxyd. Die Galläpfeltinctur wird dieses Verhaltens wegen als ein Reagens zur Erkennung des Eisens in seinen Lösungen benutzt.

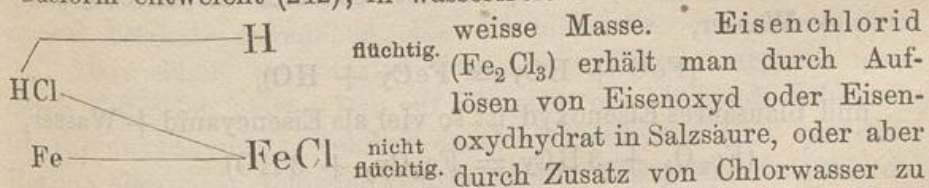
Tinte und Schwarzfärben. Setzt man zu dem in der Flüssigkeit suspendirten schwarzen Niederschlage Gummi oder Zucker hinzu, wodurch eine schleimige Flüssigkeit gebildet wird, aus der sich das gallus- und gerbsaure Eisenoxyd nur äusserst langsam zu Boden senkt, so hat man gewöhnliche Tinte. Die Verbindung des Eisenoxyduls mit der Gerbsäure und Gallussäure ist nicht schwarz, sie wird es aber beim Stehen an der Luft, weil sich dann das Oxydul in Oxyd verwandelt. Hieraus erklärt sich die blasse Farbe der frischen Tinte und das Nachdunkeln derselben auf dem Papiere. Taucht man ein Leinwandläppchen erst in Galläpfeltinctur und dann in Eisenlösung, so bildet sich der schwarze Niederschlag in der Faser selbst und haftet dann so fest, dass er nicht wieder ausgewaschen werden kann. Auf diese Weise färbt man allgemein Zeuge, Leder, Haare etc. schwarz oder grau, und deswegen haben die Eisensalze, und zwar vorzüglich der Eisenvitriol, eine so grosse Anwendung in der Färberei und Druckerei gefunden.

Essigsäures Eisenoxyd.

406. Diese Verbindung kann direct durch Auflösen von frisch niedergeschlagenem, noch feuchtem Eisenoxydhydrat in Essigsäure erhalten werden. Mit Weingeist und Aether versetzt, entsteht daraus die als Arzneimittel wichtige Klaproth'sche Eisentinctur. Wenn der Schuhmacher Bier auf eiserne Nägel giesst, um sich die Eisenschwärze, mit der er sein Leder schwarz macht, zu bereiten, so bekommt er auch essigsäures Eisenoxyd, denn das Bier wird an der Luft zu Essig, das Eisen zu Oxyd. Das Leder ist eine Verbindung der Haut mit Gerbsäure, trifft die letztere mit Eisenoxyd zusammen, so muss sich schwarzes gerbsäures Eisenoxyd (Tinte) bilden. Für die Färberei stellt man sich jetzt sehr häufig eine Eisenbeize durch Auflösen von gerostetem Eisen in Holzessig dar (holzessigsäures Eisen).

Eisen + Chlor und Jod.

407. Eisenchlorür ($\text{FeCl} + 4\text{H}_2\text{O}$), ein grünes, dem Eisenvitriol ähnliches, leichtlösliches Salz, entsteht, wenn man Eisen in Salzsäure auflöst, während der Wasserstoff der Salzsäure in Gasform entweicht (242); in wasserfreiem Zustande bildet es eine



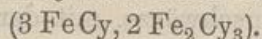
Es stellt eine schwarzbraune, hygroskopische Masse dar, die sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit auflöst. Im Handel kommt es auch sublimirt vor und erscheint dann in der Form von grauschwarzen, metallisch glänzenden Flittern. Sonst sah man das Eisenchlorür als salzsaures Eisenoxydul, das Eisenchlorid als salzsaures Eisenoxyd an.

Eisenjodür ($\text{FeJ} + 4\text{H}_2\text{O}$) erhält man als eine grünliche Lösung, wenn man Eisenpulver und Jod mit Wasser einige Zeit stehen lässt. Die Lösung giebt mit Zucker den als Heilmittel beliebten Jodeisensyrup.

Eisen und Cyan.

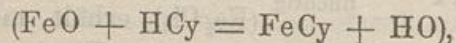
Wie Chlor sich mit Eisen verbindet, so kann auch das Cyan Verbindungen mit dem Eisen eingehen. Zwei derselben, das Berlinerblau und das gelbe blausaure Eisenkali, haben eine sehr grosse technische Wichtigkeit erlangt.

Eisencyanürcyanid oder Berlinerblau

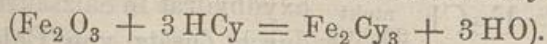


408. Das Cyan vereinigt sich mit dem Eisen und anderen Metallen sehr gern zu Doppelverbindungen. Am bekanntesten ist die unlösliche, schwarzblaue Verbindung, welche in reinem Zustande als Pariserblau, in Vermischung mit Thonerde, Thon, Stärke etc. in helleren Nüancen als Berlinerblau oder Mineralblau im Handel vorkommt. Dieselbe ist eine Doppelverbindung von Eisencyanür und Eisencyanid, gleichsam Eisenoxyduloxyd in dem Cyan an die Stelle des Sauerstoffs getreten ist. Um sich die Zusammensetzung derselben leicht einzuprägen, kann man sie sich als blausauren Hammerschlag oder blausaures Eisenoxyduloxyd vorstellen. Beide Betrachtungsweisen stehen im besten Einklange mit einander,

denn blausaures Eisenoxydul ist so viel als Eisencyanür + Wasser,



und blausaures Eisenoxyd ist so viel als Eisencyanid + Wasser,



Das Berlinerblau ist wegen seiner herrlichen Farbe nicht nur eine wichtige Anstrichfarbe (Deckfarbe) für Holz, Papier etc. geworden, sondern es gehört auch zu den wichtigsten Pigmenten, um damit Tuch, Kattun, Seide etc. blau zu färben. Die damit dargestellte Farbe wird in den Färbereien, zum Unterschiede von dem Indigblau, Kaliblau genannt. Die Bereitung desselben wird später in Nr. 410 gelehrt werden. Das Berlinerblau ist nicht giftig, obwohl es Cyan enthält. Aehnliche Widersprüche finden sich oft bei chemischen Verbindungen; bald entsteht aus unschädlichen Körpern eine giftige Verbindung, bald aus giftigen Körpern eine unschädliche. Man kann also aus den

Bestandtheilen eines Körpers allein nicht immer einen Schluss auf seine medicinische Wirkung machen.

Versuch a. Man reibe 3 Grm. Pariserblau (reines Berlinerblau) und $\frac{1}{2}$ Grm. Oxalsäure mit Wasser zusammen: die in Wasser unlösliche Farbe wird durch die Oxalsäure löslich gemacht und man erhält eine blaue Flüssigkeit, die, mit etwas Gummi arabicum verdickt, als blaue Tinte benutzt werden kann.

Versuch b. Erhitzt man ein Stückchen Berlinerblau auf Kohle durch die Löthrohrflamme, so erzeugt sich ein brenzlicher Geruch, das Cyan verbrennt (aus C_2N wird durch den Sauerstoff der Luft $2CO_2$ und N) und man behält endlich nur einen braunrothen Rückstand von Eisenoxyd. Die meisten Verbindungen des Cyans werden auf ähnliche Weise durch Glühen zerlegt.

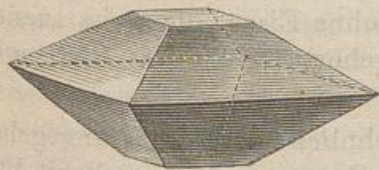
Kaliumeisencyanür (Ferrocyankalium) oder gelbes Blutlaugensalz
($2KCy, FeCy + 3HO$).

409 Bereitung. *Versuch.* 20 Grm. feingeriebenes Berlinerblau werden mit der sechsfachen Wassermenge bis zum Kochen erhitzt und zu der Mischung während des Kochens nach und nach so viel Aetzkali zugegeben, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Man erhält eine trübe, braungelbe Flüssigkeit, die man durch Filtration klärt. Der auf dem Filtrum bleibende Schlamm ist Eisenoxydhydrat, welches durch das stärkere Kali aus dem Berlinerblau ausgeschieden wurde. Aus der gelblichen, klaren

Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten gelbe, tafelförmige Krystalle (abgestumpfte Quadratoctäeder) ab, die im gewöhnlichen Leben gelbes blausaures Kali, in der wissenschaftlichen Sprache Kaliumeisencyanür genannt werden.

Dieses Doppelsalz hat sich auf folgende Weise gebildet:

Fig. 145.



Berlinerblau:	Eisen mit mehr Cyan + Eisen mit weniger Cyan,
Kali:	Sauerstoff und Kalium,
Wasser:	Wasser,
Producte:	Eisenoxydhydrat, <u>Cyankalium + Eisencyanür</u>
	(unlöslich) (löslich)

Das Kalium des Kalis tritt, wie man sieht, an die Stelle des Eisens in dem Eisencyanid und bildet Cyankalium, welches mit dem unzersetzt gebliebenen Eisencyanür ein Doppelsalz bildet. Der Sauerstoff des Kalis geht an das in Freiheit gesetzte Eisen und verwandelt es in Eisenoxyd. Hiernach haben wir in dem gelben Salze Kalium und Eisen, beide mit Cyan vereinigt. Bei Anwesenheit von Wasser kann man das Cyankalium auch als blausaures Kali, das Eisencyanür aber als blausaures Eisenoxydul, das ganze Salz also als eine Verbindung von Kali und Eisenoxydul mit Blausäure ansehen. Ist dem also, dann muss aus demselben durch eine stärkere Säure die Blausäure ausgetrieben werden können. Dies geschieht in der That, denn man bereitet sich die Blausäure gewöhnlich aus diesem Salze, indem man dasselbe mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure und etwas Wasser übergiesst und destillirt.

Bereitung aus Blut. Kocht man Blut und Kalilauge bis zur Trockne ein und glüht die übriggebliebene Masse, so erhält man aus der letzteren durch Ausziehen mit Wasser gleichfalls eine Auflösung von Kaliumeisencyanür. So gewann man dieses Salz früher, und daher kommt der Name Blutlaugensalz für dasselbe. Dieser Name verdient den Vorzug vor den übrigen, weil er nicht so leicht zu Verwechselungen Veranlassung geben kann, wie die Benennungen blausaures Kali und Cyaneisenkalium; denn unter blausaurem Kali (Cyankalium) versteht man auch eine Verbindung aus Kalium und Cyan, ohne Eisen, die weiss aussieht und zu den heftigsten Giften gehört (283). Das Blutlaugensalz ist nicht giftig.

Bereitung im Grossen. Aehnlich, wie oben angegeben, bereitet man das Blutlaugensalz im Grossen. Man verkohlt Blut, Hornspäne, Leder oder andere thierische Abfälle (am besten durch trockne Destillation, um Ammoniak als Nebenproduct zu gewinnen [323]), mengt dann die erhaltene Kohle mit Pottasche und Eisen, und erhitzt das Gemenge in Flammenöfen bis zum

Schmelzen. In der Thierkohle ist noch Stickstoff enthalten, der beim Glühen mit einer starken Basis sich mit Kohlenstoff zu Cyan vereinigt, welches letztere dann mit dem ebenfalls durch die Kohle reducirten Kalium der Pottasche zu Cyankalium zusammentritt. Beim Auflösen der geschmolzenen Masse (Schmelze) in Wasser giebt ein Theil dieses Salzes sein Cyan an Eisen ab, wodurch Blutlaugensalz (und Aetzkali) entsteht, welches nach hinlänglichem Abdampfen aus der Flüssigkeit herauskrystallisirt. In neuerer Zeit ist es gelungen, den Stickstoff der Luft zur Cyanbildung zu benutzen, wodurch die thierischen Stoffe zur Bereitung von Blutlaugensalz ganz entbehrlich werden würden.

Versuche mit Blutlaugensalz.

410. Eisenoxydsalze und Blutlaugensalz. Versuch a.
Man vermische eine Lösung von Blutlaugensalz mit schwefelsaurem Eisenoxyd: es entsteht ein tiefblauer Niederschlag von Berlinerblau, denn aus

Blutlaugensalz:	Eisencyanür + Cyankalium, und
Schwefels.Eisenoxyd:	— — Eisen, Sauerstoff u. Schwefelsäure
entsteht: <u>Eisencyanür + Eisencyanid</u> u. <u>schwefels. Kali</u>	
	(unlöslich) (löslich)

Eisenoxydulsalze und Blutlaugensalz. Versuch b.
Man vermische eine Lösung von Blutlaugensalz mit einer Eisenvitriollösung: es entsteht ein hellblauer Niederschlag (blausaures Eisenoxydul oder Eisencyanür). Die Hälfte der Flüssigkeit wird hingestellt und öfters umgerührt: die helle Farbe des Niederschlages geht nach und nach in eine dunkelblaue über. Schneller geschieht dies, wenn man die andere Hälfte noch einmal erhitzt und mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt. In beiden Fällen tritt eine Oxydation ein, wodurch ein Theil des Oxyduls in Oxyd übergeht, so dass blausaures Eisenoxyduloxyd oder Eisencyanürcyanid entsteht. Beide Methoden werden angewendet, um Berlinerblau im Grossen darzustellen. In der Zeugfärberei tränkt (beizt) man die Waare erst mit der Eisenlösung und zieht sie dann durch eine heisse und ein wenig angesäuerte Auflösung von Blutlaugensalz (Reagens auf Eisenoxydsalze).

Kupfersalze und Blutlaugensalz. Versuch c. Zu einer sehr verdünnten Lösung von Kupfervitriol tröpfe man aufgelöstes

Blutlaugensalz: man erhält einen kupferrothen Niederschlag von Kupfereisencyanür. Das Kupfer giebt den Sauerstoff und die Schwefelsäure, womit es im Kupfervitriol verbunden ist, an das Kalium des Blutlaugensalzes ab; das auf diese Weise gebildete schwefelsaure Kali bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Dies ist die genaueste Probe, um die Gegenwart von Kupfer in einer Flüssigkeit zu entdecken. Die meisten basischen Elemente gehen, wie hier das Kupfer, mit dem Eisencyanür Doppelverbindungen ein.

Stahl durch Blutlaugensalz. *Versuch d.* Wird ein Stückchen glühendes Eisenblech mit gestossenem Blutlaugensalz bestreut und nachher in Wasser abgelöscht, so erlangt es eine so grosse Härte, dass es sich nicht mehr feilen lässt; es bildet sich nämlich durch den Kohlenstoff des Cyans eine Stahlkruste auf dem Eisen. Diese einfache Verstählungsmethode ist besonders geeignet, um den eisernen Ackergeräthschaften, Werkzeugen u. a. eine grössere Härte und Dauer zu geben.

Kaliumeisencyanid (Ferridcyankalium) oder rothes
Blutlaugensalz ($3 \text{ KCy}, \text{Fe}_2 \text{Cy}_3$).

411. Leitet man durch eine kalte Lösung von Kaliumeisencyanür so lange Chlor, bis diesem Salze $\frac{1}{4}$ seines Kaliumgehaltes entzogen ist, so erhält man beim Verdunsten der Lösung gelbrothe, säulenförmige Krystalle von Kaliumeisencyanid. Das hierbei in Freiheit gesetzte Cyan tritt an das Eisencyanür und macht dasselbe zu Eisencyanid. Dieses Salz giebt mit den Eisenoxydsalzen einen tiefblauen Niederschlag (mit den Eisenoxydsalzen gar keinen) und wird daher, ausser zum Blaufärben (*bleu français*), auch als Reagens auf Eisenoxydsalze und zum Unterscheiden dieser von den Eisenoxydsalzen gebraucht.

Systematische Zusammenstellung der Eisen-
verbindungen.

Eisen.

Kohleneisen.

- a) Stabeisen (Eisen + $\frac{1}{2}$ Proc. Kohlenstoff),
- b) Gusseisen (Eisen + 4 bis 5 Proc. Kohlenstoff),
- c) Stahl, ein Gemenge von beiden.

Schwefeleisen.

- a) Einfach-Schwefeleisen, schwarz,
 b) Zweifach- " gelb,
 b) $1\frac{1}{2}$ fach- " braungelb, ein Gemenge von beiden.

Eisenoxyde.

- a) Eisenoxydul, schwarz,
 Eisenoxydulhydrat, weiss,
 b) Eisenoxyd, braunroth,
 Eisenoxydhydrat, braungelb,
 c) Eisenoxyduloxyd, schwarz, ein Gemenge von beiden.
 d) Eisensäure (nur in Verbindung mit Basen bekannt).

Eisensalze.

a) Sauerstoffsalze.

Oxydulsalze.

(meist grün)

Schwefels. Eisenoxydul,

Salpetersaures "

Kohlensaures "

Essigsaures "

Phosphorsaures "

b) Haloidsalze.

Eisenchlorür,

Kaliumeisencyanür (gelb),

Kupfereisencyanür (roth).

Oxydsalze.

(meist braun)

Schwefelsaures Eisenoxyd,

Salpetersaures "

Gerbsaures "

Essigsaures "

Phosphorsaures "

Eisenchlorid,

Kaliumeisencyanid (roth),

Eisencyanürcyanid (blau).

M a n g a n (Mn).

(Aeq.-Gew. = 27,5 [Braunsteinmetall]. — Specif. Gew. = 8.)

— 1780 von Gahn entdeckt; Braunstein 1744 von Scheele als Metalloxyd erkannt. —

Manganüberoxyd oder Braunstein (MnO_2).

412. Mit diesem stahlgrauen, glänzenden Erze, welches besonders auf dem Harze und in Thüringen gebrochen wird und den mineralogischen Namen Psilomelan oder Weichmanganerz erhalten hat, sind im Vorigen bereits mehrfache Versuche angestellt worden; wir benutzten es namentlich zur Sauerstoff- und zur Chlorbereitung. Es ist eine der wenigen Sauerstoffverbindun-