

Tafel II. Wasserfreie salpetersaure Salze.

Reaction.	Wärmetönung.	Erklärungen.
(K, N, O ₃)	119480 ^c	Bildung wasserfreien Nitrats aus den Elementen.
(Na, N, O ₃)	111250	
(Li, N, O ₃)	111620	
(Tl, N, O ₃)	58150	
(Ag, N, O ₃)	28740	
(Ba, N ₂ , O ₆)	225740	
(Sr, N ₂ , O ₆)	219850	
(Ca, N ₂ , O ₆)	203230	
(Pb, N ₂ , O ₆)	105500	

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1880.

137. J. M. Eder: Ueber die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kaliumferrooxalates und einige durch dasselbe hervorgerufene Reactionen ¹⁾.

[Der k. Akad. zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 15. Januar 1880.]

(Eingegangen am 11. März 1880.)

Das Ferrooxalat ist in trockenem wie in feuchtem Zustande sehr luftbeständig und hat eine sehr geringe reducirende Wirkung. Die Lösung des Ferrooxalates in Kaliumoxalat, sowie das feste Kaliumferrooxalat nimmt begierig Sauerstoff auf und geht in Kaliumferrioxalat über. Die reducirende Kraft einer Lösung des Kaliumferrooxalates ist trotz ihrer etwaigen, mehr oder weniger stark saueren Reaktion eine ausserordentliche; sie ist unvergleichlich grösser als die des Eisenvitriols oder eines anderen unorganischen Ferrosalzes und hierin dem Ferroformiat, -acetat, -lactat, -salicylat u. a. weit überlegen. Ihre Wirkung ist jener einer alkalischen Ferrohydrat-, oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung oder kalischen Pyrogalluslösung ähnlich.

Die durch das Kaliumferrooxalat bewirkten Reduktionen sind um so interessanter, als andere derartige weitgehende Desoxydationen meistens nur durch alkalische Lösungen bewirkt werden. Mit diesem Salze aber treten sie nicht nur bei schwach alkalischer und neutraler, sondern auch bei saurerer Reaktion ein ²⁾.

¹⁾ Siehe auch Dingl. polyt. Journ. 235, S. 376.

²⁾ Sobald man zu der Lösung des Kaliumferrooxalates zu viel Säure hinzufügt, scheidet sich körniges Ferrooxalat als gelber Niederschlag aus, weil Kaliumbioxalat nur ein geringes Lösungsvermögen für Ferrooxalat besitzt.

Die Lösung des Kaliumferrooxalates stelle ich durch Kochen von Ferrooxalat mit einer 10- bis 30procentigen Lösung von Kaliumoxalat her, oder, was noch viel einfacher ist, durch Vermischen einer concentrirten Eisenvitriollösung mit soviel einer concentrirten Kaliumoxalatlösung, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich zu einer klaren, dunkelrothen Flüssigkeit auflöst.

Diese Lösung bewirkt folgende Reactionen:

1. Platinchlorid, Kaliumplatinchlorid und Silbernitrat werden vollständig zu Metall reducirt. Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber (auf welche Eisenvitriol ohne Wirkung ist) werden langsam, mit der Zeit aber und namentlich beim Erwärmen vollständig zu Silber reducirt; vorhergehendes Aussetzen dieser Verbindungen an das Licht bewirkt eine raschere Reduktion derselben ¹⁾. Noch mehr beschleunigt Wärme den Process.

2. Kupferacetat oder Kaliumkupferoxalat wird sehr langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen mit Kaliumferrooxalat zu Oxydul, ja selbst zu Metall reducirt.

3. Quecksilberchlorid damit erwärmt, scheidet metallisches Quecksilber aus.

4. Berlinerblau wird bei gewöhnlicher Temperatur in Ferrocyanisenkalium, d. i. das sogenannte „weisse Kaliumeisencyanür“, das sich beim Vermischen von Eisenvitriol mit Ferrocyankalium bildet, verwandelt. Die Entfärbung des frisch gefällten Berlinerblaus durch Kaliumferrooxalat tritt momentan ein. Diese Umwandlung des Berlinerblaus in „Weiss“ ist neu und kann zu einer neuen Darstellungsweise dieser Verbindung führen.

5. Turnbullblau wird ebenfalls durch Kaliumferrooxalat zu diesem weissen „Ferrocyanisenkalium“ reducirt. Sehr schön kann man diesen Process beobachten, wenn man zu einer concentrirten Ferrooxalatlösung Ferridcyankalium hinzufügt. Es bildet sich hierbei kein blauer, sondern der erwähnte, weisse Niederschlag ²⁾.

¹⁾ Das belichtete Bromsilber wird in wenigen Augenblicken durch Kaliumferrooxalat zu Metall reducirt, das vom Lichte nicht afficirt bei geeigneter Behandlung erst nach einer oder mehreren Stunden. Demzufolge wird dieses Salz zur Entwicklung von latenten Lichtbildern auf Bromsilber benützt. Ueber die Verwendung und Eigenthümlichkeiten des Ferrooxalatentwicklers bei photographischen Processen habe ich in der „Photogr. Correspondenz“ 1879, Bd. 16, S. 228 sehr ausführlich berichtet.

²⁾ Durch diese Reaction erkläre ich auch folgenden merkwürdigen photochemischen Process: Ein mit überschüssigem Kaliumferridoxalat (dem smaragdgrünen oxalsaurigen Eisenoxydkali) und Ferrocyankalium erzeugter, blauer Niederschlag von Turnbullblau wird im Lichte unter dem Einflusse des überschüssigen Ferridsalzes allmählig weiss, im Dunklen aber, besonders beim Schütteln mit Luft, wieder blau; im Lichte tritt wieder Entfärbung ein u. s. f. Offenbar wird im Lichte das Kaliumferridoxalat zu Kaliumferrooxalat reducirt und dieses entfärbt das Berliner- oder Turnbullblau; das im Lichte sekundär entstandene, weisse Ferrocyanisenkalium wird aber bekanntlich an der Luft wieder allmählig blau. Ich erhielt nach diesem Princip auf Papier directe positive Lichtbilder, konnte sie aber nicht fixiren.

6. Indigoblau wird durch Kaliumferrooxalat zu Indigoweiss reducirt; noch leichter werden Lösungen von Indigoblauschwefelsäure unter Bildung von Indigoweiss entfärbt. Dies ist das erste Beispiel einer raschen und vollständigen Reduktion des Indigoblaus durch ein sauer reagirendes Ferrosalz. — Pikrinsäure wird in der Wärme durch dasselbe ebenfalls rasch reducirt.

Diese Beispiele zeigen, dass das Kaliumferrooxalat ganz eigenartige Reaktionen bewirkt und viele Reduktionsprocesse nur durch diese Verbindung oder unter anderen Modalitäten als durch andere ähnliche Körper eingeleitet und durchgeführt werden können, weshalb es auch zu anderweitigen Versuchen ins Auge gefasst werden soll.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Hrn. Professor Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule ausgeführt.

Wien, Januar 1880.

138. J. M. Eder: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul bei Gegenwart von organischen Säuren, sowie Rohrzucker.

[Vorgelegt der k. Akad. der Wissenschaften zu Wien am 15. Januar 1880.]

(Eingegangen am 11. März 1880.)

Alle bekannten Methoden zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd sind theils unausführbar, theils sehr mangelhaft, sobald organische Substanzen zugegen sind. Titrirungen mit Hypermanganat und mit Zinnchlorür sind nicht ausführbar, weil etwa vorhandene organische Säuren in Mitleidenschaft gezogen werden; Bariumcarbonat fällt bei der Gegenwart von Citronensäure, Weinsäure etc. kein Eisenoxyd und eben so verhält es sich mit anderen ähnlichen Methoden. Die Rose'sche Methode (Fällung mit Natriumgoldchlorid) führt wohl in vielen Fällen zum Ziele, wenn sie auch langwierig ist; in dem speciellen Falle der Anwesenheit von Oxalsäure gibt sie viel zu hohe Resultate. Meine Bestrebungen, eine bessere Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Ferrosalzen neben Ferridsalzen zu finden, führten mich zu dem unten beschriebenen Verfahren.

Bei meiner Bestimmungsmethode ging ich von der Beobachtung aus, dass Kaliumferrooxalat in wenigen Augenblicken aus Silbernitratlösungen alles Silber metallisch ausfällt und umgekehrt eine Lösung des Kaliumferrooxalates durch überschüssiges Silbernitrat vollständig zu dem Ferridsalze oxydirt wird, unter gleichzeitiger Ausscheidung von metallischem Silber. Den Verlauf dieses Processes studirte ich in Gemeinschaft mit Herrn Leopold Mayer, von